

热力学与统计物理

吴粮宇

2022 年 5 月 12 日

目录

1 热力学的基本规律	6
1.1 热力学的平衡状态及其描述	6
1.1.1 热力学系统	6
1.1.2 热力学系统中的平衡态	6
1.1.3 热力学平衡态的描述	7
1.2 热平衡定律和温度	7
1.2.1 两个体系的热平衡	7
1.2.2 温度	8
1.3 物态方程	8
1.3.1 基本概念	8
1.3.2 常用物态方程	9
1.4 功	11
1.4.1 准静态过程	11
1.4.2 准静态过程中的功	11
1.5 热力学第一定律	13
1.5.1 热量(Heat)	13
1.5.2 热功当量	13
1.5.3 内能	14
1.6 热容和焓	14
1.6.1 热容量	14
1.6.2 焓	15
1.7 理想气体的内能	15
1.7.1 焦耳定律	15
1.7.2 理想气体情形	16
1.8 理想气体的绝热过程	16
1.9 理想气体的卡诺循环	17
1.9.1 理想气体的准静态等温过程	17
1.9.2 理想气体的准静态绝热过程	18

1.9.3	理想气体的卡诺循环	18
1.10	热力学第二定律	19
1.10.1	可逆/不可逆过程	19
1.10.2	热力学第二定律的几种表述	19
1.10.3	两种表述的等效性	19
1.11	卡诺定理	20
1.12	热力学温标	21
1.13	克劳修斯等式和不等式	22
1.14	熵和热力学基本方程	23
1.15	理想气体的熵	24
1.16	热力学第二定律的数学表述	25
1.17	自由能和吉布斯函数	27
2	均匀物质的热力学性质	27
2.1	热力学状态函数的全微分	27
2.2	麦克斯韦关系的简单应用	29
2.2.1	热容与熵	29
2.2.2	雅可比行列式的应用	30
2.3	气体的节流过程和绝热膨胀过程	31
2.3.1	节流过程	31
2.3.2	绝热膨胀过程	33
2.4	基本热力学函数的确定	34
2.4.1	一般表达式	34
2.4.2	几个例子	35
2.5	特性函数	36
2.5.1	求表面系统的热力学函数	37
2.6	热辐射的热力学理论	37
2.6.1	推导平衡辐射的热力学函数	37
2.7	磁介质的热力学	39
2.7.1	绝热去磁效应	40
2.7.2	磁致伸缩效应与压磁效应	40
2.7.3	非均匀磁场中的磁化功	41
2.8	获得低温的方法	41
2.8.1	节流过程	41
2.8.2	绝热膨胀	41
2.8.3	磁冷却法	42

3	单元系的相变	43
3.1	热动平衡判据	43
3.1.1	熵判据	43
3.1.2	其他判据	43
3.1.3	孤立均匀系统的平衡条件和稳定性条件	44
3.2	开系的热力学基本方程	45
3.2.1	吉布斯函数	45
3.2.2	其他热力学函数	46
3.3	单元系的复相平衡条件	46
3.4	单元复相系的平衡性质	47
3.4.1	相图描述	47
3.4.2	克拉珀龙方程	48
3.5	临界点和气液两相的转变	49
3.5.1	二氧化碳的p-V图	49
3.5.2	范德瓦耳斯方程	50
3.6	液滴的形成	52
3.7	相变的分类	54
3.7.1	第一类相变	55
3.7.2	第二类相变	55
3.8	临界现象和临界指数	56
3.8.1	液气流体系统	56
3.8.2	铁磁系统	57
3.9	朗道连续相变理论	58
3.9.1	单轴各向异性铁磁体	58
4	多元系的复相平衡和化学平衡	61
4.1	多元系的热力学函数和热力学方程	61
4.1.1	均匀系的基本热力学函数	61
4.1.2	多元均匀系的热力学基本方程	63
4.1.3	多元复相系的热力学基本函数和热力学基本方程	63
4.2	多元系的复相平衡条件	64
4.3	吉布斯相律	64
4.4	二元系相图举例	66
4.4.1	金-银合金相图(无限固溶体)	66
4.4.2	镉-铋合金相图	67
4.4.3	液 ³ He- ⁴ He相图	67
4.5	化学平衡条件	68
4.5.1	单相化学反应的描述	68
4.5.2	反应热	68

4.5.3	平衡条件	69
4.5.4	反应度	69
4.6	混合理想气体的性质	70
4.6.1	混合理想气体的物态方程	70
4.6.2	混合理想气体的热力学函数	70
4.6.3	理想溶液	72
4.7	理想气体的化学平衡	72
4.7.1	质量作用定律	72
4.7.2	平衡常量的热力学公式	73
4.7.3	质量作用定律的应用	74
4.8	热力学第三定律	75
4.8.1	表述	75
4.8.2	低温化学反应	75
4.8.3	应用	76
5	近独立粒子的最概然分布	78
5.1	粒子运动状态的经典描述	78
5.1.1	自由粒子	78
5.1.2	一维线性谐振子	78
5.1.3	转子	79
5.2	粒子运动状态的量子描述	79
5.2.1	粒子的自旋	79
5.2.2	线性谐振子	80
5.2.3	转子	80
5.2.4	自由粒子	80
5.3	系统微观运动状态的描述	82
5.3.1	经典系统(Boltzmann系统)	82
5.3.2	量子系统	83
5.3.3	三种系统的区别	83
5.4	等概率原理	84
5.5	分布和微观状态	84
5.5.1	分布	84
5.5.2	分布的微观状态: 量子描述	84
5.5.3	经典极限条件	85
5.5.4	经典统计中的分布和微观状态数	85
5.6	玻尔兹曼分布	86
5.7	玻色分布和费米分布	88
5.7.1	玻色系统	88
5.7.2	费米系统	89

5.7.3	总结	89
5.8	三种分布的关系	90
6	玻尔兹曼统计	90
6.1	热力学量的统计表达式	90
6.1.1	内能	91
6.1.2	功	91
6.1.3	热量和熵	91
6.1.4	熵的统计意义	92
6.1.5	自由能	93
6.1.6	能级连续	93
6.2	理想气体的物态方程	94
6.3	麦克斯韦速度分布律	95
6.3.1	速度分布律	95
6.3.2	速率分布律	96
6.3.3	计算碰壁数	97
6.4	能量均分定理	97
6.4.1	证明	97
6.4.2	应用	98
6.5	理想气体的内能和热容	101
6.5.1	双原子分子的能量	101
6.6	理想气体的熵	105
6.6.1	经典配分函数的推导结果	105
6.6.2	量子修正	105
6.6.3	化学势	106
6.7	固体热容的爱因斯坦理论	106
6.8	顺磁性固体	107
6.8.1	磁矩	107
6.8.2	内能密度	108
6.8.3	熵	108
6.9	负温度状态	109
6.9.1	温度的统计物理学定义	109
6.9.2	核自旋系统	109
7	玻色统计和费米统计	110
7.1	热力学量的统计表达式	110
7.1.1	玻色系统	110
7.1.2	费米系统	112
7.2	弱简并理想玻色气体和费米气体	112

课程信息

徐恒 (Heng_Xu@sjtu.edu.cn ; 13913847468)

办公室：理科5号楼 317

office hour: 周二、四下午4-5点

成绩组成：平时作业(30%)+期中考试(30%)+期末考试(40%)+平时问答(10%)

助教：张士贺，理科6号楼348

1 热力学的基本规律

1.1 热力学系统的平衡状态及其描述

1.1.1 热力学系统

0.定义：热力学系统 \rightarrow 大量($N \sim 10^{23}$)微观粒子组成的宏观物质系统。

1.分类(依据系统与环境的关系)：

孤立系统(Isolated)：无物质交换、无能量交换 (理想的极限概念)

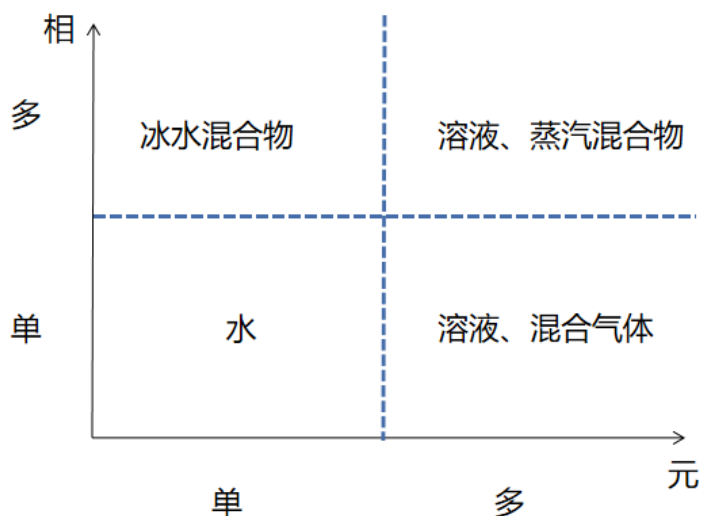
封闭系统(closed)：无物质交换、有能量交换

开放系统(open)：有物质交换、有能量交换

2.系统的组分和状态：

元(Element)：系统中的化学成分(组元)

相(Phase)：系统(或组元)的物理状态(固、液、气)



1.1.2 热力学系统中的平衡态

0.定义：孤立系统(无论初态) $\rightarrow (t \rightarrow \infty)$ 系统所有宏观性质(V, P, T, \dots)在长时间内不变化

1.趋于平衡态的过程：弛豫时间(Relaxation time) $\chi \sim e^{-\frac{t}{\tau}}$ 可快可慢

(如一个系统由密度为 ρ_1 向平衡态密度为 ρ_0 的状态转化，则过程中近似有关系： $\rho = \rho_1 e^{-\frac{t}{\tau}}$)

- 2.热动平衡 $\begin{cases} \text{宏观性质不变} \\ \text{微观粒子仍不断运动} \end{cases}$
- 3.涨落：微观运动对宏观性质的影响
- 4.平衡态不限于孤立系统

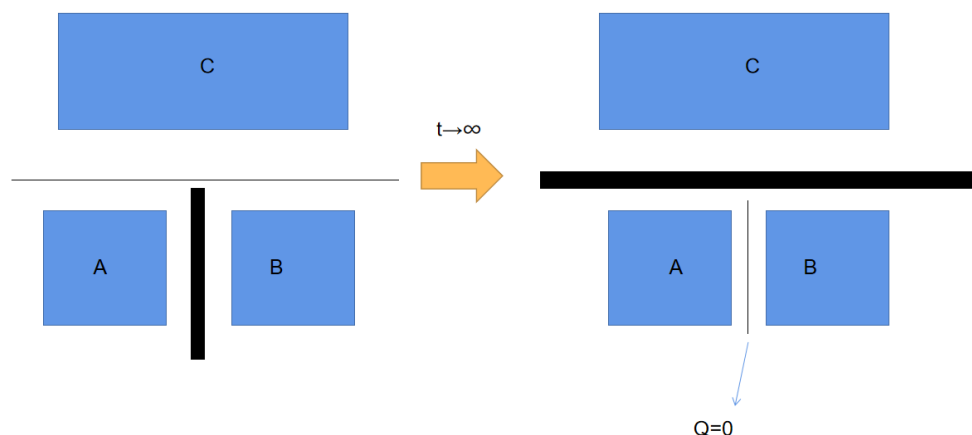
1.1.3 热力学平衡态的描述

1. 系统状态 \longleftrightarrow 宏观物理量(P,V,T,n,H,M,...)
不完全独立：状态参量+状态函数
- 2.参量分类：
 - A.几何参量(V,A,L, ΔV)
力学参量(p, \vec{F})
化学参量(n,c)
电磁参量(\vec{E} , \vec{P} , \vec{H} , \vec{M})
 - B. 广延量、强度量
 $\frac{\text{广延量}}{\text{广延量}} \longleftrightarrow \text{强度量}$

1.2 热平衡定律和温度

1.2.1 两个体系的热平衡

- 1.热接触：两个物体通过透热壁相互接触。
- 2.传热方式： $\begin{cases} \text{传导(Conduction): 分子微观运动} \\ \text{对流(Convection): 流体宏观运动} \\ \text{辐射(Radiation): 电磁场传递能量} \end{cases}$
- 3.热平衡的可传递性/等价性：



- 4.热平衡定理/热力学第零定律：

如果两个物体各自与第三个物体达到热平衡，则二者彼此也处于热平衡。

简单但不可或缺

1.2.2 温度

1.导出:

$C(P_C, V_C)$ 处于热平衡状态, 另有 $A(P_A, V_A)$, $B(P_B, V_B)$ 。

若A与C达到热平衡, A的体积 V_A 便不是任意的, 即此时必有函数关系: $f_{AC} = (P_A, V_A; P_C, V_C) = 0$

原则上可解出: $P_C = F_{AC}(P_A, V_A; V_C)$

同理, 若B与C达到热平衡, B的体积 V_B 便不是任意的, 即此时必有函数关系: $f_{BC} = (P_B, V_B; P_C, V_C) = 0$

原则上可解出: $P_C = F_{BC}(P_B, V_B; V_C)$

若A、B都与C达到热平衡, 则有: $F_{AC}(P_A, V_A; V_C) = F_{BC}(P_B, V_B; V_C)$

由热平衡定律, 若A、B都与C达到热平衡, 则A、B的状态参量间应有关系: $f_{AB}(P_A, V_A; P_B, V_B) = 0$

$f_{AB}(P_A, V_A; P_B, V_B) = 0$ 是 $F_{AC}(P_A, V_A; V_C) = F_{BC}(P_B, V_B; V_C)$ 的结果, 故应该可以从后者推导出前者, 而前式与变量 V_C 无关, 则后式中 V_C 应可以从两边消去, 即:

$$g_A(P_A, V_A) = g_B(P_B, V_B)$$

该式指出互为热平衡的两个系统A和B各自存在一个数值相等的状态函数 $g_A(P_A, V_A)$ 和 $g_B(P_B, V_B)$, 即温度。

2.测量: 温度计(Thermometer) $\rightarrow A \sim C \sim B$ (A, B无需接触)

利用其他物理量的变化指示温度的变化: e.g. $P(V, T) \Rightarrow T(P, V)$

测温物质: 水银、理想气体、...

3.温标: 温度的定量标准

a)摄氏温标(Celsius scale): 1atm下水的熔点: 0°C ; 水的沸点: 100摄氏度。(中间100等分)

b)华氏温标(Fahrenheit scale): $\left\{ \begin{array}{l} \text{冰/水/氯化铵混合物: } 0^\circ\text{F} \\ \text{冰/水: } 32^\circ\text{F} \\ \text{体温: } 96^\circ\text{F} \\ \text{水的沸点: } 212^\circ\text{F} \end{array} \right.$

$$^\circ\text{C} = \frac{5}{9}(^\circ\text{F} - 32)$$

c)理想气体温标(开尔文温标):

$$PV = nRT \quad T_V = \frac{P}{P_t} \times 273.16 \text{ (水的三相点)}$$

(取压强趋于0的极限)

d)热力学温标

1.3 物态方程

1.3.1 基本概念

0.定义: 平衡态下系统各状态量之间的函数关系。

1.简单系统: $f(P, V, T) = 0$

2.三个系数:

① 体胀系数: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ 压强不变时温度升高1K所引起的物体体积的相对变化

② 压强系数: $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$ 体积不变时温度升高1K所引起的物体压强的相对变化

③ 等温压缩系数: $\kappa_T = \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ (-1为平衡稳定性条件) 温度不变时增加单位压强引起的物体体积相对变化
重要关系:

$$\begin{aligned}
 f(x, y, z) &= 0 \\
 \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x,y} dz &= 0 \\
 \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z &\Rightarrow \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x,z} dy = 0 \\
 \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z &= - \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x,z}}{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z}}, \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = - \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x,y}}{\left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_{x,z}}, \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = - \frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_{y,z}}{\left(\frac{\partial f}{\partial z} \right)_{x,y}} \\
 \Rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y &= -1 \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -1 \\
 \Rightarrow \alpha &= \kappa_T \beta P
 \end{aligned}$$

1.3.2 常用物态方程

1.理想气体:

① Boyle-Mariotte's Law(1662): $PV = C|_T$

② Charles's Law(1802): $\Delta V \propto \Delta T|_P$

③ Gay-Lussac's Law(1802): $\Delta P \propto \Delta T|_V$

④ Clapeyron-Mendeleev Equation(1834): $\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \propto m (= nR)$

⑤ Avogadro's Law(1811): \forall 气体, 给定T,P $\Rightarrow V \propto n$

\Rightarrow 理想气体状态方程: $PV = nRT$ ($R=8.3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

(理想气体: 实际气体 $P \rightarrow 0$, 忽略分子间相互作用)

2.实际气体:

VanderWaals方程(1873):

$$(P + \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = nRT$$

Onnes方程(1901):

$$P = f\left(\frac{n}{V}, T\right) = f(0, T) + \left. \frac{\partial f}{\partial \tilde{n}} \right|_T \left(\frac{n}{V}\right)^1 + \left. \frac{\partial^2 f}{\partial \tilde{n}^2} \right|_T \left(\frac{n}{V}\right)^2 + \dots \quad (\tilde{n} = \frac{n}{V})$$

$f(0, T) = 0$

$\left. \frac{\partial f}{\partial \tilde{n}} \right|_T \left(\frac{n}{V}\right)^1 \Rightarrow$ 理想气体

$$P = \frac{nRT}{V} \left[1 + \frac{n}{V} B(T) + \left(\frac{n}{V}\right)^2 C(T) + \dots \right]$$

$\frac{nRT}{V} \rightarrow$ 动理压强

$\left[1 + \frac{n}{V} B(T) + \left(\frac{n}{V}\right)^2 C(T) + \dots \right] \rightarrow$ 相互作用

$B(T), C(T), \dots \rightarrow$ Virial系数

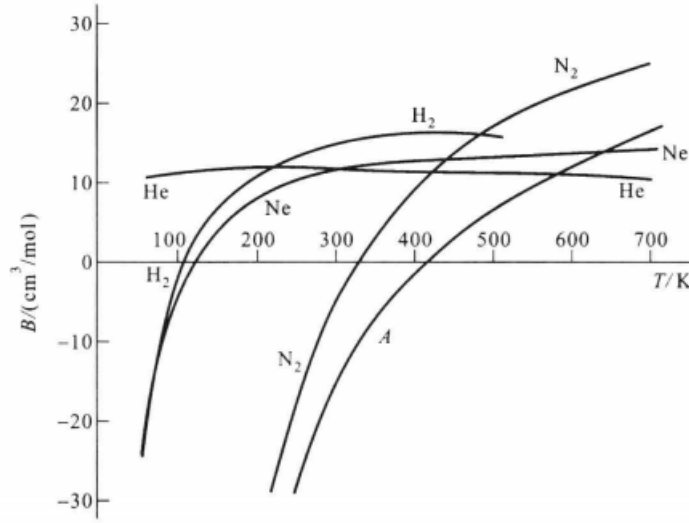


图 1: 第二位力系数随温度的变化

P.S.: Virial Theorem: Lagrange 1772

$$\langle T \rangle = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \vec{F}_i \cdot \vec{r}_i \rangle \quad \text{when } V(r) \sim r^n, \langle T \rangle = \alpha \langle V_{TOT} \rangle$$

3. 简单固体和液体: α, κ_T 只与温度有关, 与压强近似无关

$$V = V(T, P)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP = V\alpha dT - V\kappa_T dP$$

$$\ln V = \alpha T - \kappa_T P + C_0$$

给定 $V = V_0, T = T_0, P = 0$,

$$\ln \frac{V}{V_0} = \alpha(T - T_0) - \kappa_T P \quad \ln \frac{V}{V_0} \approx \frac{V}{V_0} - 1$$

$$\Rightarrow V = V_0(T_0, 0) [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T P]$$

4. 顺磁性固体:

M: 磁化强度; H: 磁场强度; T: 温度

$$f(M, H, T) = 0$$

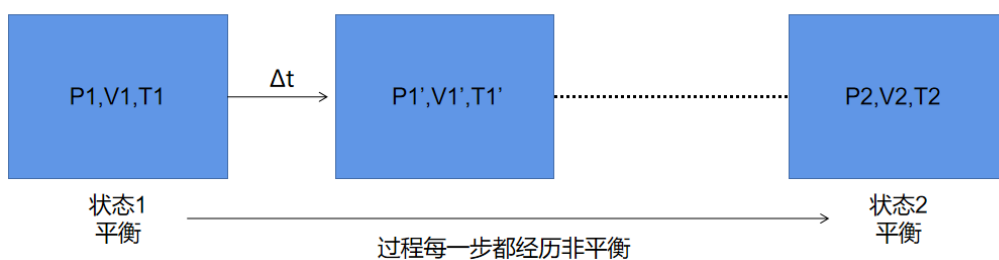
$$\text{Curie's Law: } \vec{M} = \frac{C}{T} \vec{H} \quad \vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$$

若样品均匀磁化, 则样品的总磁矩 m , $m = MV$

将均匀系统所有的热力学量区分为强度量和广延量仅在系统所含粒子数 $N \rightarrow \infty$, 体积 $V \rightarrow \infty$ 而粒子数密度 $\frac{N}{V}$ 为有限的极限情形下才严格成立, 这一极限情形成为热力学极限。

1.4 功

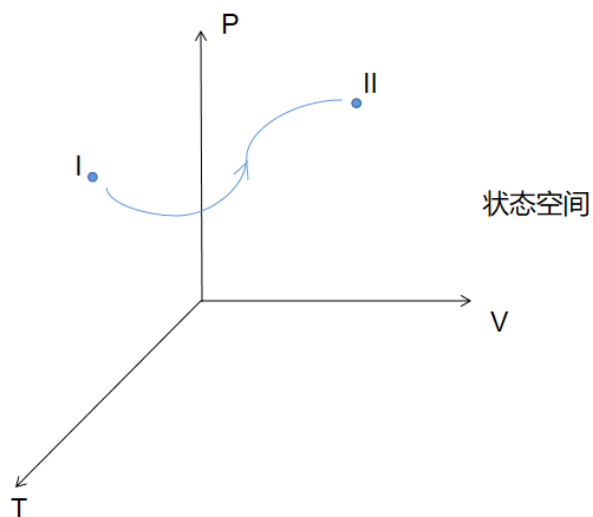
1.4.1 准静态过程



对于非静态过程，无法用状态参量描述非平衡态系统，也就无法用状态空间中的曲线描述。

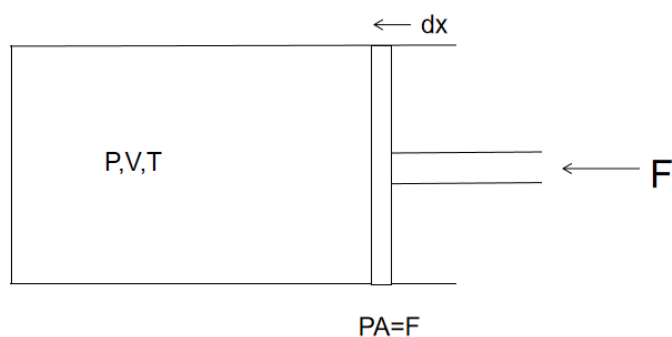
准静态过程：系统演化足够缓慢($\Delta t \gg \tau$),则每个中间态都可以视为平衡态。

(此过程中，若无摩擦力，外界在准静态过程中对系统的作用力可以用描写系统平衡状态的参量表达。)



1.4.2 准静态过程中的功

①



外界对系统做功： $\mathrm{d}W = Fdx = PAdx = -PdV \quad \int_{V_1}^{V_2} \mathrm{d}W = - \int_{V_1}^{V_2} PdV$

- 等体过程： $W = 0$
- 等压过程： $W = -p(V_B - V_A) = -p\Delta V$

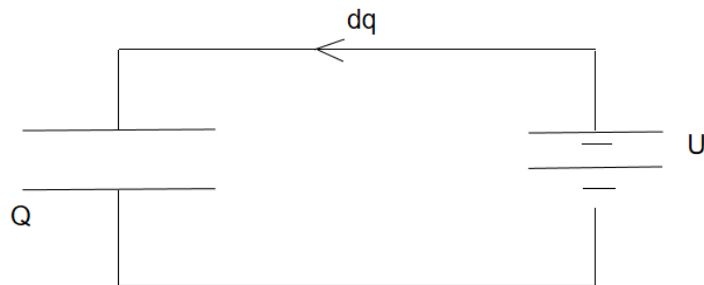
② 液体表面薄膜：



$\sigma \rightarrow$ 单位长度的表面张力。

$$\mathrm{d}W = 2\sigma ldx = \sigma dA$$

③ 电介质：



$\rho \rightarrow$ 电容器的电荷面密度； $A \rightarrow$ 平行板的面积； $L \rightarrow$ 两极板距离； $E \rightarrow$ 电场强度

$$U = EL, \quad Q = \rho A, \quad dq = d\rho A$$

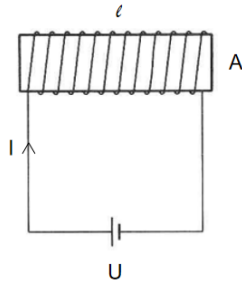
$$\mathrm{d}W = Udq = Ed\rho LA$$

$$D \cdot A = Q \Rightarrow D = \rho, \quad \mathrm{d}W = VEdD$$

$$D = \varepsilon_0 E + P \Rightarrow \mathrm{d}W = V(\varepsilon_0 E dE + E dP) = V[d(\frac{\varepsilon_0 E^2}{2}) + E dP]$$

(外界做的功可分为两部分：激发电场的功+使介质极化的功)

④ 磁介质：



$$U = N \frac{d}{dt} \phi = N \frac{d}{dt} AB$$

$$NI = Hl, \quad B = \mu_0(H + M)$$

$$dW = UI dt = N \frac{d}{dt} (AB) \frac{HL}{N} dt = VH dB = VH \mu_0 d(H + M)$$

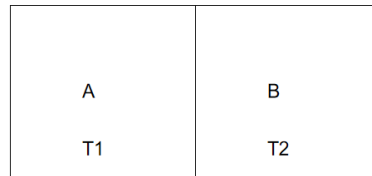
$$dW = V \left[d\left(\frac{\mu_0 H^2}{2}\right) + \mu_0 H dM \right]$$

(外界做的功可分为两部分：激发磁场的功+使介质磁化的功)

(类比 $dW = Fdl$, 广义力和广义位移: $dW = \sum Y_i dy_i$)

1.5 热力学第一定律

1.5.1 热量(Heat)



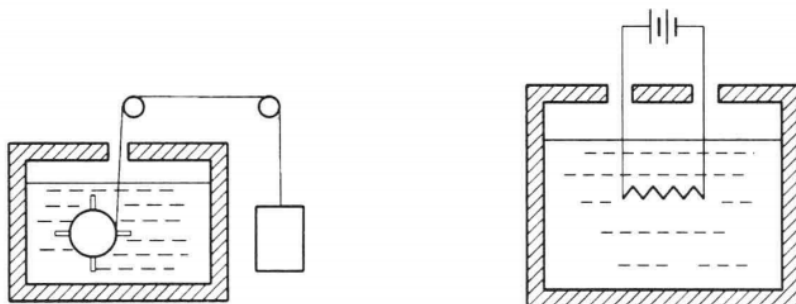
caloric theory (热质)

$1Cal \rightarrow$ 使 $1g \text{ H}_2\text{O}$ 温度升高 1°C

绝热(adiabatic) \rightarrow 只作功, 不传热(理想)

1.5.2 热功当量

实验:



结果：各种不同的绝热过程使物体升高一定的温度所需的功，在实验误差范围内相等。

可用绝热过程中外界对系统所作的功 W_s 定义一个态函数 U 在初(A)末(B)态之差：

$$U_B - U_A = W_s$$

该态函数 U 即为内能。

若经历过程不是绝热过程，则过程中从外界吸收的热量：

$$Q = U_B - U_A - W$$

热力学第一定律：

$$U_B - U_A = W + Q$$

(内能之差与过程无关；功/热量与过程有关)

对于无穷小过程，内能变化为 dU ，外界做功为 dW ，系统从外界吸收的热量为 dQ ，则有：

$$dU = dQ + dW$$

1.5.3 内能

微观：

内能是系统中分子无规运动的能量总和的平均值。(分子的动能，分子间相互作用的势能，分子内部运动的能量)

热力学极限下内能是一个广延量，根据其广延性质，若整个系统没有达到平衡，但可分为若干个处于局部平衡的小部分，则整个系统内能即为各部分内能之和。

能量守恒定律的表述：

自然界一切物质都具有能量，能量有各种不同的形式，可以从一种形式转化为另一种形式，从一个物体传递到另一个物体，在传递与转化中能量的数量不变。

1.6 热容和焓

1.6.1 热容量

热容：一个系统在某一过程中温度升高 ΔT 所吸收的热量，则系统在该过程的热容 C 为：

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

摩尔热容： C_m 表示1 mol物质的热容。($C = nC_m$)

比热容： c 表示单位质量的物质在某一过程的热容。

① 等容过程：

系统的体积不变($W = 0$)

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

② 等压过程：

外界对系统所作的功为 $W = -p\Delta V$, 此时 $Q = \Delta U + p\Delta V$

$$C_P = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_P = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta U + p\Delta V}{\Delta T} \right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

1.6.2 焓

焓(H): $H = U + PV$

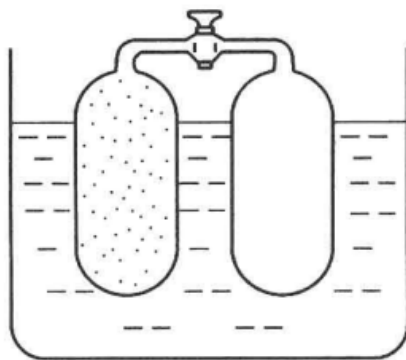
等压过程中焓的变化: $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$

此时焓变正等于系统从外界吸收的热量。

定压热容的另一种表达: $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$

1.7 理想气体的内能

1.7.1 焦耳定律



气体被压缩在容器的一半，容器的另一半为真空，两半连接处有一阀门，整个容器浸没在水中。

打开阀门让气体从容器的一半涌出而充满整个容器，测量过程前后水温的变化。

结果发现水温不变。

分析：

气体向真空膨胀，不受外界阻力，因此不对外作功。

水温没有变化说明气体与外界没有热量交换。

$W = 0, Q = 0 \Rightarrow \Delta U = 0$, 即气体内能在过程前后不变。

由 $U = U(T, V)$ 知：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_U \left(\frac{\partial T}{\partial U} \right)_V = -1 \text{ 或 } \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial U} \right)_T$$

式中 $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U$ 称为焦耳系数。它可以描述在内能不变的过程中温度随体积的变化率。

由焦耳的实验结果 $\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = 0$ 可得: $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$

即说明，气体的内能只是温度的函数，与体积无关，这个结果称为焦耳定律。

由于水的热容比气体的热容要大得多，水温的变化不容易测出来，故焦耳实验的结果不够可靠，后会发现气体的内能也是体积的函数。(在气体压强趋于0的极限情形下仍正确)

1.7.2 理想气体情形

对于理想气体, $C_V = \frac{dU}{dT}$, 积分后可得理想气体内能函数的积分表达式:

$$U = \int C_V dT + U_0$$

根据焓的定义和理想气体物态方程, 可得理想气体的焓:

$$H = U + PV = U + nRT$$

即理想气体的焓也只是温度的函数, 故 $C_P = \frac{dH}{dT}$, 积分得 $H = \int C_P dT + H_0$.

另可得: $C_P - C_V = nR$.

引入 $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ (绝热指数), 则:

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}, C_P = \gamma \frac{nR}{\gamma - 1} \quad (\gamma \text{ 为 } T \text{ 的函数})$$

当讨论的问题中温度变化范围不大时, 可以把理想气体的热容和 γ 看成常量, 此时可简化:

$$U = C_V T + U_0$$

$$H = C_P T + H_0$$

1.8 理想气体的绝热过程

热力学第一定律: $dU = dW + dQ$

绝热过程: $dQ = 0$

外界对气体作功: $dW = -pdV$

对于理想气体, 由焦耳定律可知内能的全微分: $dU = C_V dT$

代入上式可得:

$$C_V dT + pdV = 0$$

将理想气体的物态方程 $pV = nRT$ 进行微分, 得

$$pdV + Vdp = nRdT$$

$\Rightarrow pdV + Vdp = C_V(\gamma - 1)dT$, 与 $C_V dT + pdV = 0$ 联立消去 $C_V dT$:

$$Vdp + \gamma pdV = 0 \quad \text{或} \quad \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

即给出了理想气体在准静态绝热过程中体积的改变 dV 和压强的改变 dp 之间的关系, 是理想气体准静态绝热过程的微分方程。

一般问题中, 理想气体的温度在过程中变化不大, 可以把 γ 看作常数, 即可积分得到:

$$pV^\gamma = \text{常量} \quad (\text{常量的数值可由例如气体在初态的压强和体积确定})$$

与物态方程联立, 还可以得到:

$$TV^{\gamma-1}=\text{常量}; \quad \frac{p^{\gamma-1}}{T^{\gamma}}=\text{常量}$$

P.S: γ 值的确定(可由声速公式给出)

声速的公式:

$$a = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}} \quad (p \rightarrow \text{压强}, \rho \rightarrow \text{气体的密度})$$

声波是纵波, 声波在气体中传播时, 气体以声波频率作周期性的压缩与膨胀, 压强也相应改变。

由于压缩与膨胀过程振幅很小, 变化迅速, 气体的导热系数很小, 热量来不及传递, 因此可近似将过程看作准静态绝热过程。

因此, 记 $\frac{dp}{d\rho}$ 为绝热条件下的偏导数, 记为 $\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S$, 因此得到:

$$a^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S = -v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S$$

其中 $v = \frac{1}{\rho}$ 是介质的比体积(单位质量的体积)。

于是得到:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S = -\gamma \frac{p}{v}$$

因此:

$$a^2 = \gamma p v = \gamma \frac{p}{\rho}$$

1.9 理想气体的卡诺循环

1.9.1 理想气体的准静态等温过程

等温过程中, 理想气体有: $pV = RT$ (假定1mol)

气体在过程中体积由 V_A 变为 V_B 时, 外界所作的功:

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} p dV = -RT \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = -RT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

由焦耳定律知, 等温过程中理想气体的内能不变, $\Delta U = 0$.

由热力学第一定律, 气体在过程中从热源吸收的热量 Q :

$$Q = -W = RT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

即表明:

- 等温膨胀过程中, 理想气体从热源吸收热量, 这些热量全部转化为气体对外所作的功;
- 等温压缩过程中, 外界对气体作功, 这些功通过气体转化为热量传递给热源。

1.9.2 理想气体的准静态绝热过程

理想气体在过程中体积由 V_A 变到 V_B 时，外界所作的功为：

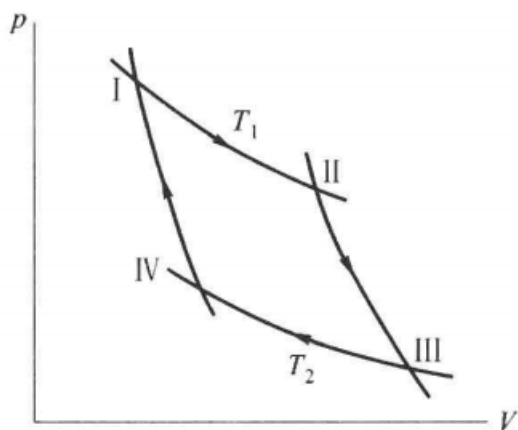
$$W = - \int_{V_A}^{V_B} p dV = -C \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{C}{\gamma - 1} \left(\frac{1}{V_B^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_A^{\gamma-1}} \right)$$

又 $p_A V_A^\gamma = p_B V_B^\gamma = C$, 故上式可化为：

$$W = \frac{p_B V_B - p_A V_A}{\gamma - 1} = \frac{R(T_B - T_A)}{\gamma - 1} = C_V(T_B - T_A)$$

上式右方即为理想气体在终态B和初态A的内能之差。

1.9.3 理想气体的卡诺循环



① 等温膨胀过程：

气体与温度为 T_1 的高温热源保持热接触，从状态I(p_1, V_1, T_1)等温膨胀而达到状态II(p_2, V_2, T_1)。此过程中气体吸收的热量 Q_1 为：

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

② 绝热膨胀过程：

气体由状态II(p_2, V_2, T_1)绝热膨胀而达到状态III(p_3, V_3, T_2)。在此过程中气体吸收的热量为0。

③ 等温压缩过程：

气体与温度为 T_2 的低温热源保持热接触，从状态III(p_3, V_3, T_2)等温压缩而达到状态IV(p_4, V_4, T_2)。此过程中气体放出的热量 Q_2 为：

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

④ 绝热压缩过程：

气体由状态IV(p_4, V_4, T_2)绝热压缩而达到状态I(p_1, V_1, T_1)。在此过程中气体吸收的热量为0。

整个循环过程完成后，气体回到原来状态，因此内能变化为零。

由热力学第一定律知，整个循环内气体对外所做的净功 W 应等于气体在循环中所吸收的净热量 $Q_1 - Q_2$ ：

$$W = Q_1 - Q_2 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

同时由绝热过程知：

$$\begin{aligned} T_1 V_2^{\gamma-1} &= T_2 V_3^{\gamma-1} \\ T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_4^{\gamma-1} \end{aligned} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

因此： $W = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$

整个过程中气体吸热 Q_1 , 对外做功 W , 因此热功转化效率：

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

效率恒小于1，且效率大小只取决于两个热源的温度。

令循环反向进行，即为制冷机。

制冷机的工作系数：

$$\eta' = \frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

1.10 热力学第二定律

1.10.1 可逆/不可逆过程

不可逆过程：一个过程发生后，不论用什么方法都不可能将它留下的后果完全消除而使一切恢复原状。

可逆过程：一个过程发生后，它所产生的影响可以完全消除而令一切恢复原状。(如：无摩擦的准静态过程)

1.10.2 热力学第二定律的几种表述

克劳修斯表述：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。

开尔文表述：不可能从单一热源吸热使之完全变成有用的功而不引起其他变化。

另一种开尔文表述：第二类永动机是不可能造成的。

第二定律的公理化表述：卡拉西奥多里原理

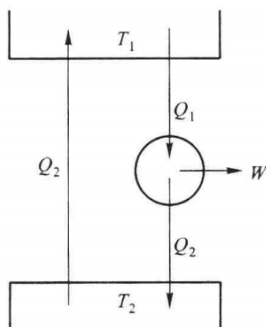
在一个系统的任意给定平衡态附近，总有这样的态存在：从给定的态出发，不可能经过绝热过程得到。

1.10.3 两种表述的等效性

①若克氏表述不成立，则开氏表述也不成立：

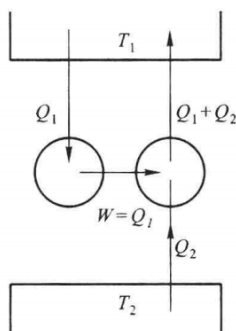
一个卡诺循环中，工作物质从温度为 T_1 的高温热源吸收热量 Q_1 , 在温度为 T_2 的低温热源放出热量 Q_2 , 对外作功 $W = Q_1 - Q_2$ 。

若克氏表述不成立，可以将热量 Q_2 从温度为 T_2 的低温热源送到温度为 T_1 的高温热源而不引起其他变化，则结果为：从温度为 T_1 的高温热源吸取 $Q_1 - Q_2$ 的热量，将其完全变成有用的功，则开氏表述也不成立。



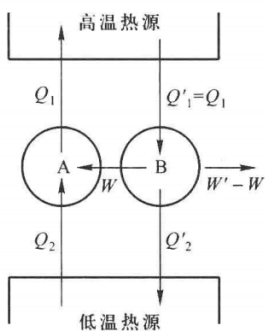
②若开氏表述不成立，则克氏表述也不成立：

若开氏表述不成立，一个热机可以从温度为 T_1 的热源吸收热量 Q_1 使之完全转化为有用的功 $W = Q_1$ ，就可以利用这个功来带动一个逆卡诺循环，整个过程的最后果为：将热量 Q_2 从温度为 T_2 的低温热源传到温度为 T_1 的高温热源而未引起其他变化。则克氏表述也就不成立。



1.11 卡诺定理

卡诺定理：所有工作于两个一定温度之间的热机，以可逆机的效率最高。



假设有两个热机A和B，它们的工质在各自的循环中，分别从高温热源吸热 Q_1 和 Q'_1 ，在低温热源放热 Q_2 和 Q'_2 ，对外作功 W 和 W' ，则它们的效率分别为：

$$\eta_A = \frac{W}{Q_1}, \quad \eta_B = \frac{W'}{Q'_1}$$

假定A为可逆机，下面证明 $\eta_A \geq \eta_B$ 。

方便起见，假设 $Q_1 = Q'_1$ ，下面反证法：

若定理不成立, 即若 $\eta_A \leq \eta_B$, 则由 $Q_1 = Q'_1$ 可知 $W' > W$ 。

因此可利用B所作的功的一部分(这部分等于 W)推动A反向运行。A将接收外界的功, 从低温热源吸收热量 Q_2 , 在高温热源放出热量 Q_1 。

在两个热机的联合循环终了时, 两个热机的工作物质都恢复原状, 高温热源也没有变化, 但却对外界作功 $W' - W$ 。这部分功显然是由低温热源放出的热量转化而来。

由热力学第一定律:

$$W = Q_1 - Q_2, \quad W' = Q'_1 - Q'_2$$

两式相减得: $W' - W = Q_2 - Q'_2$

即两个热机联合循环结束时, 所产生的唯一变化为: 从单一热源(低温热源)吸取热量 $Q_2 - Q'_2$ 而将之完全变成有用的功, 这与热力学第二定律的开尔文表述相违背, 因此必须有 $\eta_A \geq \eta_B$ 。

由卡诺定理可得到推论:

所有工作在两个一定温度之间的可逆热机, 其效率相等。 $(\eta_A \geq \eta_B, \eta_A \leq \eta_B \implies \eta_A = \eta_B)$

1.12 热力学温标

根据卡诺定理的推论: 工作于两个温度之间的可逆热机效率相等, 即可逆卡诺热机的效率只可能与两个热源的温度有关。

以 Q_1 表示可逆卡诺热机从高温吸收的热量, Q_2 表示可逆卡诺热机在低温热源放出的热量, 则热机的效率:

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

易知我们可以令:

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

θ_1 和 θ_2 是用某种温标计量的高温热源和低温热源的温度。

假设另有一个可逆卡诺热机, 工作于温度为 θ_3 和 θ_1 的两个热源之间。从热源 θ_3 吸收热量 Q_3 , 从热源 θ_1 放出热量 Q_1 , 则会有:

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

若将两个热机联合工作, 则总效果相当于一个单一的可逆热机工作于热源 θ_3 和热源 θ_2 之间, 有:

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

相除可以得到:

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

由于 θ_3 为任意的一个温度, 它不出现在于等式右端, 因此会在中间分式的分子和分母间相互消去, 即有:

$$\frac{Q_2}{Q_1} = F(\theta_1, \theta_2) = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)}$$

此处 f 的具体函数形式于温标的选择有关。现选择一种温标，以 T^* 表示此温标下的温度，使 $f(T^*) \propto T^*$ ，则有：

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2^*}{T_1^*}$$

由于比值 $\frac{Q_2}{Q_1}$ 与工质的特性无关，所引进的温标显然不依赖于任何具体物质的特性，而是一种绝对温标，称为热力学温标(也称开尔文温标)。

1954年国际计量大会决定选用水的三相点的温度为 $273.16K$ ，于是热力学温标即完全确定了。

热力学温标与理想气体温标一致。

1.13 克劳修斯等式和不等式

由卡诺定理：

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

等号适用于可逆热机，不可逆热机应取小于号。

证明：

若不可逆热机与可逆热机效率相等，则可用不可逆热机推动可逆热机逆向运行，使得两个热机经过循环后在高温和低温热源交换的热量相互抵消，两个热机的工质也都恢复原状，外界也无变化。于是，不可逆热机的工质在不可逆过程中产生的后果就被可逆机的逆过程消除了，这是不可能的。因此不可逆机的效率一定小于工作于同样两个温度之间的可逆热机的效率。

由于 Q_1 和 Q_2 都是正的，所以有：

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

若将 Q_2 也定义为从热源 T_2 吸取的热量，则上式可写为：

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \text{ (克劳修斯等式和不等式)}$$

可推广至有 n 个热源的情形：

设一个系统在循环过程中与温度为 T_1, T_2, \dots, T_n 的 n 个热源接触，从这 n 个热源分别吸取 Q_1, Q_2, \dots, Q_n 的热量，可以证明：

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

证明：

假设另有一个温度为 T_0 的热源，并设有 n 个可逆卡诺热机，第 i 个可逆卡诺热机工作在 T_0 与 T_i 之间，从热源 T_0 吸取热量 Q_{0i} ，在热源 T_i 放出热量 Q_i ，则有：

$$Q_{0i} = \frac{T_0}{T_i} Q_i, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

对 i 求和：

$$Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_{0i} = T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}$$

Q_0 为 n 个可逆卡诺热机从温度为 T_0 的热源吸收的总热量。

将 n 个可逆卡诺热机与系统原来进行的循环过程配合之后， n 个热源在原来的循环过程中传给系统的热量都从卡诺热机收回，系统与卡诺热机均恢复原状，只有热源 T_0 放热 Q_0 。

若 Q_0 为正，则全部过程终了时，从单一热源 T_0 吸取的热量 Q_0 就全部转化为机械功，与热力学第二定律的开氏表述相违背。因此必有 $Q_0 \leq 0$ 。由于 $T_0 > 0$ ，因此得到该式。

若系统原来的循环过程可逆，则可令其反向运行。逆过程中系统从热源 T_i 吸取热量 $-Q_i$ ，则应有：

$$\sum_{i=1}^n \frac{-Q_i}{T_i} \leq 0 \iff \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \geq 0$$

综合可得：

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

若原来系统经历的循环过程不可逆，则 $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$ 中等号应取消。

(若取等号，则 $Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_{0i} = T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i}$ 中 $Q_0 = 0$ ，原来不可逆过程所产生的后果通过 n 个可逆卡诺热机被消除了，这是不可能的。)

对于更加普遍的循环过程，求和号可改为积分号，即：

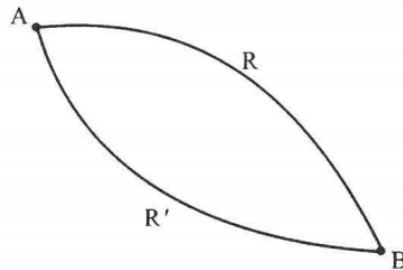
$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

dQ 是系统从温度为 T 的热源吸取的热量。式中等号适用于可逆过程，不等号适用于不可逆过程。

1.14 熵和热力学基本方程

对于可逆过程，有：

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



假设系统从初态 A 经过可逆过程 R 到达终态 B 后，又经历另一个可逆过程 R' 回到初态 A ，构成一个循环过程，如图，有：

$$\int_A^B \frac{dQ_R}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{R'}}{T} = 0$$

因此

$$\int_A^B \frac{dQ_R}{T} = \int_A^B \frac{dQ'_R}{T}$$

即说明初态 A 经过两个不同的可逆过程到达终态 B ，积分 $\int_A^B \frac{dQ}{T}$ 的值相等。即积分 $\int_A^B \frac{dQ}{T}$ 与可逆过程的路径无关。由此因此态函数熵，其定义为：

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

其中 A 和 B 是系统的两个平衡态，积分可沿由 A 态到 B 态的任意可逆过程进行。熵的单位：焦耳每开尔文($J \cdot K^{-1}$)。

对上式取微分，得：

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

根据热力学第一定律， $dU = dQ + dW$ 。

可逆过程中若只有体积变化功，有 $dW = -pdV$ 。

于是得到：

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} \iff dU = TdS - pdV$$

上式即为热力学的基本微分方程(综合了第一定律和第二定律的结果)。

普遍来讲，可逆过程中外界对系统所作的功： $dW = \sum_i Y_i dy_i$

\implies 热力学基本方程的一般形式：

$$dU = TdS + \sum_i Y_i dy_i$$

根据熵的广延性质，整个系统的熵可以定义为处于局域平衡的各部分的熵之和：

$$S = S_1 + S_2 + \dots$$

1.15 理想气体的熵

对于1 mol理想气体： $dU_m = C_{V,m}dT$, $pV_m = RT$,即可得：

$$dS_m = \frac{C_{V,m}}{T}dT + R\frac{dV_m}{V_m}$$

积分得：

$$S_m = \int \frac{C_{V,m}}{T}dT + R\ln V_m + S_{m0} \quad (S_{m0} \text{为积分常量})$$

当 $C_{V,m}$ 可看作常量时，上式可表示为：

$$S_m = C_{V,m}\ln T + R\ln V_m + S_{m0}$$

对于 n mol理想气体：

$$S = nC_{V,m} \ln T + nR \ln V + S_0$$

其中:

$$S_0 = n(S_{m0} - R \ln n)$$

将 $pV_m = RT$ 取对数微分:

$$\frac{dp}{p} + \frac{dV_m}{V_m} = \frac{dT}{T}$$

与 $dS_m = \frac{C_{V,m}}{T} dT + R \frac{dV_m}{V_m}$ 联立消去 $\frac{dV_m}{V_m}$ 并考虑到 $C_{p,m} - C_{V,m} = R$, 可得:

$$dS_m = \frac{C_{p,m}}{T} dT - R \frac{dp}{p}$$

积分得:

$$S_m = \int \frac{C_{p,m}}{T} dT - R \ln p + S_{m0}$$

在 $C_{p,m}$ 可看作常量时, 有:

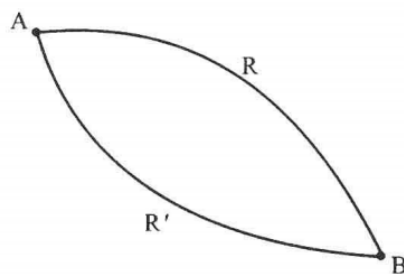
$$S = C_{p,m} \ln T - R \ln p + S_{m0}$$

对于 n mol 理想气体:

$$S = nC_{p,m} \ln T - nR \ln p + S_0$$

1.16 热力学第二定律的数学表述

(根据克氏等式和不等式给出热力学第二定律的数学表述)



如图, 假设系统经过一个过程由初态 A 到达终态 B , 现令系统经历一个设想的可逆过程回到初态 A , 这两个过程构成一个循环过程, 有:

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \text{ 或 } \int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ_r}{T} \leq 0$$

其中 dQ_r 表示系统在所设想的可逆过程中吸取的热量。

由熵的定义： $S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ_r}{T}$

故有：

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

式中 T 是热源的温度，积分沿系统原来经历的过程进行。

对于无穷小的过程，有：

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

代入 $dU = dQ + dW$ ，可得：

$$dU \leq TdS + dW$$

式中等号适用于可逆过程，小于号适用于不可逆过程。

$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ}{T}$ 和 $dS \geq \frac{dQ}{T}$ 即给出了热力学第二定律的数学表述。

下面讨论绝热条件下的系统：

绝热系统在过程中与外界无热量交换，可得：

$$S_B - S_A \geq 0$$

该式指出，经绝热过程后，系统的熵永不减少。

式中等号适用于可逆过程，大于号适用于不可逆过程。

熵增加原理：

系统经可逆绝热过程后熵不变，经不可逆绝热过程后熵增加，绝热条件下熵减小的过程是不可能实现的。

若初态和终态不是平衡态，则可以将系统划分为许多小部分，将每一部分的初态和终态看作局域的平衡状态，则整个系统在初态和终态的熵可以定义为各部分熵之和。由此可以将热力学第二定律的数学表达式推广到初态和末态不是平衡态的情形，同时可以证明熵增加原理仍然正确。

将系统分为 n 个小部分($k = 1, 2, \dots, n$),每个部分的初态和终态都处在局域平衡。当系统由初态A经过一个过程变到终态B后，我们令每一部分各自经过可逆过程由终态 B_k 回到初态 A_k 。

由克劳修斯不等式得：

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + \sum_{k=1}^n \int_{B_k}^{A_k} \frac{dQ_r}{T} < 0$$

但

$$\int_{A_k}^{B_k} \frac{dQ_r}{T} = S_{B_k} - S_{A_k} \quad (k = 1, 2, \dots, n)$$

故有：

$$\sum_{k=1}^n S_{B_k} - \sum_{k=1}^n S_{A_k} > \int_A^B \frac{dQ}{T} \text{ 或 } S_B - S_A > \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

如果原来由初态A变到终态B的过程是绝热的，既有：

$$S_B - S_A > 0$$

即在初态和终态是非平衡态的情形下证明了熵增加原理。

孤立系统的熵永不减少，其中发生的不可逆过程总是朝着熵增加的方向进行。

从统计物理学的观点看：熵是系统中微观粒子无规运动的混乱程度的量度。

熵增加原理的统计意义：孤立系统中发生的不可逆过程总是朝着混乱度增加的方向进行。

1.17 自由能和吉布斯函数

等温过程：

$$TdS \geq dU - dW$$

$$T(S_B - S_A) \geq U_B - U_A - W$$

$$(U_A - TS_A) - (U_B - TS_B) \geq -W$$

自由能： $F = U - TS$

$$F_A - F_B \geq -W$$

即等温过程中对外做功不大于其自由能的减小。

等温等容：

$$\text{只有体积变化功下： } W = 0 \implies F_B - F_A \leq 0$$

即等温等容条件下系统的自由能永不增加。

等温等容条件下，系统中发生的不可逆过程总是朝着自由能减小的方向进行的。

等温等压：

$$\text{外界作功： } W = -p(V_B - V_A)$$

$$\text{若只有体积变化功： } p(V_B - V_A) \leq F_A - F_B$$

$$\text{引入新状态函数： } G = F + pV = U - TS + pV$$

$$\implies G_B - G_A \leq 0$$

即等温等压条件下，系统的吉布斯函数永不增加。

等温等压条件下系统中发生的不可逆过程总是朝着吉布斯函数减小的方向进行的。

2 均匀物质的热力学性质

2.1 热力学状态函数的全微分

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = d(U + pV) = TdS + Vdp$$

$$dF = d(U - TS) = -SdT - pdV$$

$$dG = d(F + pV) = -SdT + Vdp$$

① 对于 $dU = TdS - pdV$:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

比较可得:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p$$

此外:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$$

② 对于 $dH = TdS + Vdp$:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P dS + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_S dp$$

比较可得:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_P = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V$$

此外:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P$$

③ 对于 $dF = -SdT - pdV$:

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV$$

比较可得:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = -p$$

此外:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

④ 对于 $dG = -SdT + Vdp$:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp$$

比较可得:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

此外:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

2.2 麦克斯韦关系的简单应用

上节导出 S, T, p, V 四个变量的偏导数之间的关系：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

以上偏导数关系称为麦克斯韦关系，利用以上关系可把一些不能直接通过实验测量的物理量用其他可通过实验测量的物理量表达出来。

2.2.1 热容与熵

① 定容热容：

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

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV \Rightarrow dU = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\right] dV$$

比较可得：

$$\text{定容热容的另一种表达形式： } C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

$$\text{定温时内能随体积的变化率与物态方程的关系： } \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

对于理想气体：

$$pV_m = RT \Rightarrow \left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T = 0$$

对于范德瓦尔斯气体：

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \Rightarrow \left(\frac{\partial U_m}{\partial V_m}\right)_T = \frac{RT}{V_m - b} - p = \frac{a}{V_m^2}$$

② 定压热容：

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp = TdS + Vdp$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp \Rightarrow dH = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V\right] dp$$

比较可得：

定压热容的另一种表达形式： $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$

定温时焓随压强的变化率与物态方程的关系： $\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T + V \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

对于理想气体：

$$pV_m = RT \Rightarrow \left(\frac{\partial H_m}{\partial p} \right)_T = 0$$

对于范德瓦尔斯气体：

$$V = \frac{nRT}{p + \frac{n^2 a^2}{V^2}} + nb \Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = nb$$

③ 定压热容与定容热容之差：

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

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

因此：

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

即给出了两热容之差与物态方程的关系。

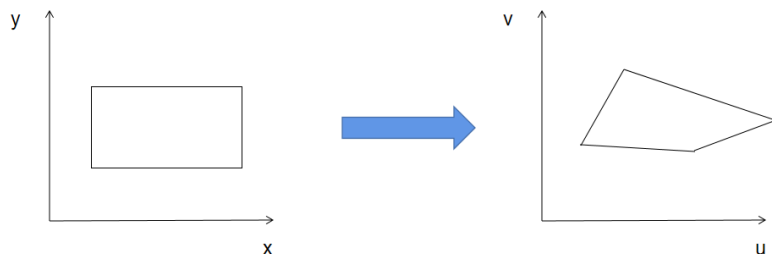
$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 = \frac{VT\alpha^2}{\kappa_T} \geq 0$$

对于理想气体：

$$C_p - C_V = T \frac{p}{T} \frac{V}{T} = nR$$

2.2.2 雅可比行列式的应用

$$\begin{cases} u = u(x, y) \\ v = v(x, y) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} du = u_x dx + u_y dy \\ dv = v_x dx + v_y dy \end{cases}$$



$$d\sigma = \begin{vmatrix} u_x & u_y \\ v_x & v_y \end{vmatrix} dx dy$$

雅可比行列式的定义：

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial x} & \frac{\partial u}{\partial y} \\ \frac{\partial v}{\partial x} & \frac{\partial v}{\partial y} \end{vmatrix} = \frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial y} - \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial x}$$

性质：

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial(u, y)}{\partial(x, y)}$$

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = - \frac{\partial(v, u)}{\partial(x, y)}$$

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(u, v)}{\partial(r, s)} \frac{\partial(r, s)}{\partial(x, y)}$$

$$\frac{\partial(u, v)}{\partial(x, y)} = 1 / \frac{\partial(x, y)}{\partial(u, v)}$$

证明：

① 绝热压缩系数与等温压缩系数之比等于定容热容与定压热容之比： $\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{C_V}{C_p}$

$$\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S}{-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{\frac{\partial(V, S)}{\partial(p, S)}}{\frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)}} = \frac{\frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)}}{\frac{\partial(p, S)}{\partial(p, T)}} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p} = \frac{C_V}{C_p}$$

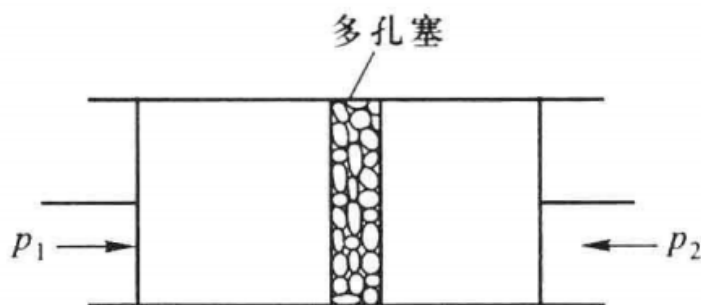
$$\textcircled{2} C_p - C_V = -T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}$$

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = T \frac{\frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)}}{\frac{\partial(T, p)}{\partial(T, p)}} = T \frac{\frac{\partial(S, p)}{\partial(T, V)}}{\frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)}} = T \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T} = C_V - T \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T}$$

2.3 气体的节流过程和绝热膨胀过程

2.3.1 节流过程

① Joule-Thomson实验：



气体从高压的一边经过多孔塞不断地流到低压一边，并达到定常状态。(节流过程)
节流过程前后，气体的温度发生了变化，该效应被称为焦耳-汤姆孙效应，简称焦汤效应。

分析：

设过程中有一定数量的气体通过了多孔塞。

通过前： $p_1, V_1, U_1 \rightarrow$ 通过后： p_2, V_2, U_2

外界对这部分气体所作功： $p_1 V_1 - p_2 V_2$

该绝热过程中，由热力学第一定律： $U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2 \Rightarrow H_1 = H_2$

即节流过程前后焓不变。

多孔塞的作用：使 τ 减小，以维持两端稳定的压强差。

② 气体节流过程中的温度变化：

焦汤系数：

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

偏导数间有关系：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \left(\frac{\partial p}{\partial H} \right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = -1 \Leftrightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p}$$

因此：

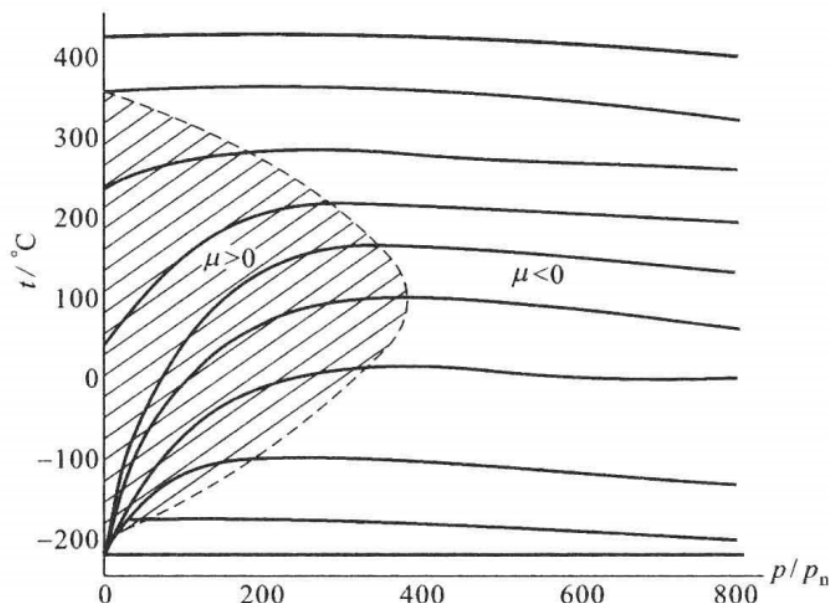
$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] = \frac{V}{C_p} (T\alpha - 1)$$

对于理想气体， $\alpha = \frac{1}{T}$ ，所以 $\mu = 0$ ，即理想气体在节流过程前后温度不变。

对于实际气体，若 $\alpha T > 1$ ，有 $\mu > 0$ ；若 $\alpha T < 1$ ，有 $\mu < 0$ 。

一般来讲， α 是 T, p 的函数。

以 $\alpha = \frac{1}{T}$ 对应于 $T - p$ 图上的一条曲线，称为反转曲线。曲线给出使 $\mu = 0$ 的温度(反转温度)与压强的关系。



如图，虚线为 N_2 的反转曲线，实线为等焓线， μ 为等焓线的斜率。

曲线的一侧 $\mu > 0$, 气体经过节流过程后降温，称为制冷区；另一侧 $\mu < 0$, 气体经过节流过程后升温，称为制温区。利用节流过程的降温效应可以使气体降温而液化。

③ 根据昂内斯方程对焦汤效应的分析：

保留到第二位力系数，昂内斯方程近似可为：

$$p = \frac{nRT}{V} \left[1 + \frac{n}{V} B(T) \right]$$

由于修正项 $\frac{n}{V} B(T)$ 远小于1，因此可以把零级近似 $\frac{n}{V} = \frac{p}{RT}$ 代入上述修正项，将上式改写为：

$$p = \frac{nRT}{V} \left(1 + \frac{p}{RT} B \right) \text{ 或 } V = n \left(\frac{RT}{p} + B \right)$$

将 α 表达式代入，于是有：

$$\mu = \frac{n}{C_p} \left(T \frac{dB}{dT} - B \right)$$

由于 $T \frac{dB}{dT}$ 为正，在温度足够低时，分子间吸引力影响较大，使 B 取负值，因此 $\mu > 0$ ；温度足够高时，斥力影响显著，使 B 取正值，有可能使 $\mu < 0$ ，反转温度的存在是分子间引力和斥力的影响相互竞争的表现。

2.3.2 绝热膨胀过程

讨论可逆过程：($\Delta S = 0$)

$$\text{由 } dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = 0$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p} = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{VT\alpha}{C_p}$$

① 对于气体: $\alpha > 0$

绝热膨胀: 随着体积膨胀, 压强降低, 气体温度下降。

② 对于固体/液体: $\alpha < 0$ (如水在4°C附近)

绝热过程:

(1) 可逆膨胀: 等S, $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \frac{VT\alpha}{C_p}$

(2) 节流膨胀: 等H, $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{V}{C_p}(T\alpha - 1)$

(3) 自由膨胀: 等U, $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\frac{1}{C_V} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] = -\frac{p}{C_V}(T\beta - 1)$

2.4 基本热力学函数的确定

2.4.1 一般表达式

① 选取 T, V 为状态参量, 物态方程为: $p = p(T, V)$ (物态方程由实验测定)

内能:

全微分: $dU = C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV$

沿一条任意的积分路线求积分:

$$U = \int \left\{ C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] dV \right\} + U_0$$

熵:

全微分: $dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$

求线积分:

$$S = \int \left[\frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \right] + S_0$$

若测得物质的 C_V 和物态方程, 即可求得物质的内能函数和熵函数。

若测得在某一体积下的定容热容 C_V^0 , 则任意体积下的定容热容都可以根据物态方程求出来。

因此只需知道物态方程和某一体积下的定容热容, 即可求得内能和熵。

② 选取 T, p 为状态参量, 物态方程为: $V = V(T, p)$

焓:

全微分: $dH = C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dp$

求线积分:

$$H = \int \left\{ C_p dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dp \right\} + H_0$$

再由 $U = H - pV$ 即可求得内能。

熵:

全微分: $dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$

求线积分:

$$S = \int \left[\frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \right] + S_0$$

若测得物质的 C_p 和物态方程, 即可求得物质的内能函数和熵函数。

若测得在某一压强下的定压热容 C_p^0 , 则任意压强下的定压热容都可以根据物态方程求出来。

因此只需知道物态方程和某一压强下的定压热容, 即可求得内能和熵。

2.4.2 几个例子

① 以 T, p 为状态参量, 求理想气体的焓, 熵和吉布斯函数。

1 mol 理想气体的物态方程: $pV_m = RT \Rightarrow \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p}, \quad V_m - T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = 0$

由此得到理想气体的摩尔焓: $H_m = \int C_{p,m} dT + H_{m0}$

若摩尔定压热容 $C_{p,m}$ 可看作常量, 则有: $H_m = C_{p,m}T + H_{m0}$

理想气体的摩尔熵: $S_m = \int \frac{C_{p,m}}{T} dT - R \ln p + S_{m0}$

若摩尔定压热容 $C_{p,m}$ 可看作常量, 则有: $S_m = C_{p,m} \ln T - R \ln p + S_{m0}$

理想气体的摩尔吉布斯函数:

$$G_m = H_m - TS_m = \int C_{p,m} dT - T \int C_{p,m} \frac{dT}{T} + RT \ln p + H_{m0} - TS_{m0}$$

若摩尔定压热容 $C_{p,m}$ 可看作常量, 则有: $G_m = C_{p,m}T - C_{p,m}T \ln T + RT \ln p + H_{m0} - TS_{m0}$

若利用分部积分公式($\int x dy = xy - \int y dx, \quad x = \frac{1}{T}, \quad y = \int C_{p,m} dT$)

$$G_m = H_m - TS_m = \int C_{p,m} dT - T \int C_{p,m} \frac{dT}{T} + RT \ln p + H_{m0} - TS_{m0}$$

$$\Rightarrow G_m = -T \int \frac{dT}{T^2} \int C_{p,m} dT + RT \ln p + H_{m0} - TS_{m0}$$

通常将 G_m 可写成: $G_m = RT(\varphi + \ln p)$

其中 φ 是温度的函数:

$$\varphi = \frac{H_{m0}}{RT} - \int \frac{dT}{RT^2} \int C_{p,m} dT - \frac{S_{m0}}{R}$$

若热容可以看作常量, 则有:

$$\varphi = \frac{H_{m0}}{RT} - \frac{C_{p,m} \ln T}{R} + \frac{C_{p,m} - S_{m0}}{R}$$

② 求范德瓦耳斯气体的内能和熵。

1 mol 范德瓦耳斯气体的物态方程: $\left(p + \frac{a}{V_m^2} \right) (V_m - b) = RT$

由范德瓦耳斯方程可得:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V_m - b}, \quad T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p = \frac{a}{V_m^2}$$

代入一般情况可得：

$$U_m = \int C_{V,m} dT - \frac{a}{V_m} + U_{m0}$$

$$S_m = \int \frac{C_{V,m}}{T} dT + R \ln(V_m - b) + S_{m0}$$

③ 简单固体的物态方程为：

$$V(T, p) = V_0(T_0, 0)[1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T p]$$

试求其内能和熵。

引入符号 $V_1 = V_0 - \alpha V_0 T_0$ ，可将物态方程表示为： $V = V_1 + V_0(\alpha T - \kappa_T p)$

由此可得：

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\kappa_T}, \quad T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{V - V_1}{\kappa_T V_0}$$

代入得(p是T的线性函数， C_V 与体积无关，只是T的函数)：

$$U = \int C_V dT + \frac{1}{2} \frac{(V - V_1)^2}{\kappa_T V_0} + U_0$$

$$S = \int \frac{C_V}{T} dT + \frac{\alpha}{\kappa_T} V + S_0$$

2.5 特性函数

若恰当选择独立变量，只要知道一个热力学函数，就可以通过求偏导数而求得均匀系统的全部热力学函数，从而把均匀系统的平衡性质完全确定。这个已知的热力学函数即称为特性函数。

① 自由能：

自由能全微分： $dF = -SdT - pdV$

因此， $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ ， $p = -\frac{\partial F}{\partial V}$

若已知 $F(T, V)$ ，则求F对T的偏导即可求出熵 $S(T, V)$ ；求F对V的偏导即可求出压强 $p(T, V)$ ，即物态方程。

根据自由能定义，有 $U = F + TS = F - T \frac{\partial F}{\partial T}$ (Gibbs-Helmholtz 方程)，给出内能 $U(T, V)$ 。

如此，三个基本的热力学函数便都可由 $F(T, V)$ 求出。

② 吉布斯函数：

吉布斯函数全微分： $dG = -SdT + Vdp$

因此， $S = -\frac{\partial G}{\partial T}$ ， $V = \frac{\partial G}{\partial p}$

若已知 $G(T, p)$ ，则求G对T的偏导即可求出熵 $S(T, p)$ ；求G对p的偏导即可求出 $V(T, p)$ ，即物态方程。

根据吉布斯函数定义，有 $U = G + TS - pV = G - T \frac{\partial G}{\partial T} - p \frac{\partial G}{\partial p}$ ，给出 $U(T, p)$ 。

如此，三个基本的热力学函数便都可由 $G(T, p)$ 求出。

由焓的定义 $H = U + pV$ 得 $H = G - T \frac{\partial G}{\partial T}$ ，即吉布斯-亥姆霍兹方程的另一表达形式。

2.5.1 求表面系统的热力学函数

表面：液体与其它相的界面。

描述表面系统的状态参量：表面张力系数 σ 和表面积 A (相当于流体的 p 和 V)。

物态方程： $f(\sigma, A, T) = 0$

实验表明，表面张力系数只是 T 的函数，与表面积 A 无关，因此物态方程简化为 $\sigma = \sigma(T)$ 。

当表面积变化 dA 时，外界做功为 $dW = \sigma dA$ 。

因此表面系统自由能的全微分： $dF = -SdT + \sigma dA \Rightarrow S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \sigma = \frac{\partial F}{\partial A}$

对第二式积分(T 一定时)，得： $F = \sigma(T)A$

当 $A \rightarrow 0$ 时，表面系统即不存在，其自由能也应为0，故上式不含积分常数。同时也指出 σ 是单位面积的自由能。

$F = \sigma(T)A$ 代入 $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ 中得：表面系统的熵： $S = -A \frac{d\sigma}{dT}$

由 $U = F + TS$ ，得表面系统的内能： $U = A \left(\sigma - T \frac{d\sigma}{dT} \right)$

因此如果测得表面张力随温度的变化关系 $\sigma = \sigma(T)$ ，就可以求得表面系统的热力学函数。

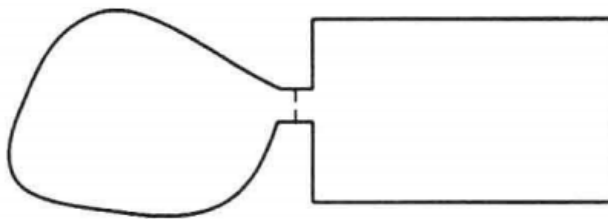
2.6 热辐射的热力学理论

热辐射：受热固体辐射电磁波。

若辐射体对电磁波的吸收和辐射达到平衡，则热辐射的特性将只取决于温度，与辐射体的其他特性无关，称为平衡辐射。

可以证明，对于一个密闭的空窖，窖内平衡辐射是空间均匀和各向同性的。它的内能密度和内能密度按频率的分布只取决于温度，与空窖的其它特性无关。

论证：



设有两个空窖，温度相同，但形状、体积和窖壁材料不同。

开一小窗连接并在窗上放置滤光片，滤光片只允许圆频率在 ω 到 $\omega + d\omega$ 范围的电磁波通过。

若辐射场在 ω 到 $\omega + d\omega$ 范围的内能密度在两窖不等，能量将通过小窗从内能密度较高的空窖辐射到内能密度较低的空窖，使得前者温度降低后者温度升高。如此，便使得温度相同的两个空窖自发地产生温度差，可以利用这个温度差来获得有用的功，违背了热力学第二定律，显然不可能。因此，空窖辐射的内能密度和内能密度按频率的分布只取决于温度。

2.6.1 推导平衡辐射的热力学函数

根据Lebedev的实验和统计物理理论可以导出辐射压强 p 与辐射能量密度 u 的关系： $p = \frac{1}{3}u$

① 内能密度与热力学温度T:

将窖内平衡辐射看作热力学系统，选取温度T和体积V为状态参量。由于空窖辐射是均匀的，其内能密度只是温度T的函数，空窖辐射的内能U可以表示为：

$$U(T, V) = u(T)V$$

$$\text{又} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \Rightarrow u = \frac{T}{3} \frac{du}{dT} - \frac{u}{3} \Rightarrow u = aT^4$$

其中a是积分常量，上式指出，空窖辐射的内能密度与热力学温度T的四次方成正比。

② 熵S:

$$\text{将} u \text{和} p \text{代入 } dS = \frac{dU + pdV}{T}:$$

$$dS = \frac{1}{T} d(aT^4V) + \frac{1}{3} aT^3 dV = 4aT^2V dT + \frac{4}{3} aT^3 dV = \frac{4}{3} ad(VT^3)$$

积分得：

$$S = \frac{4}{3} aT^3V \quad (\text{式中无积分常量，因为} T^3V = 0 \text{时不存在辐射场})$$

在可逆绝热过程中辐射场的熵不变，此时有： $T^3V = \text{常量}$

③ 吉布斯函数G:

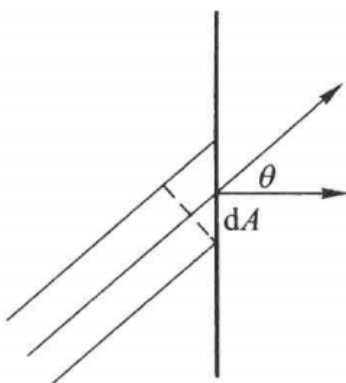
上述式子代入 $G = U - TS + pV$ 可得，平衡辐射的吉布斯函数为零。

④ 辐射通量密度 J_u 与辐射内能密度 u :

若在窖壁开一小孔，电磁辐射可以从小孔射出。假设小孔足够小则窖内辐射场的平衡状态将不受显著破坏。 J_u 表示单位时间内通过小孔的单位面积向一侧辐射的辐射能量，称为辐射通量密度，且有关系：

$$J_u = \frac{1}{4} cu$$

证明：



考虑单位时间内通过面积元dA向一侧辐射的能量。

各向同性的辐射场包含各种传播方向，传播方向在 $d\Omega$ 立体角的辐射内能密度将为 $\frac{cu d\Omega}{4\pi}$ 。单位时间内，传播方向在 $d\Omega$ 立体角内，通过dA向一侧辐射的能量为 $\frac{cu d\Omega}{4\pi} \cos\theta dA$ ，其中 θ 是传播方向与dA法线方向的夹角，如图。

对所有传播方向求积分，得到单位时间内通过dA向一侧辐射的总辐射能量：

$$J_u dA = \frac{cudA}{4\pi} \int \cos\theta d\Omega = \frac{cudA}{4\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin\theta \cos\theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi = \frac{1}{4} cudA$$

于是 $J_u = \frac{1}{4}cu$ 得证。

同时得：

$$J_u = \frac{1}{4}caT^4 = \sigma T^4$$

上式称为斯特藩-玻尔兹曼定律， σ 为斯特藩常量，数值为：

$$\sigma = 5.669 \times 10^{-8} W \cdot m^{-2} \cdot K^{-4}$$

根据 $J_u = \frac{1}{4}cu$ ，单位时间内投射到物体得单位面积上、圆频率在 $d\omega$ 范围的辐射能量为 $\frac{c}{4}u(\omega)d\omega$ 。

以 α_ω 表示其中被物体吸收的百分比，称为物体对频率在 ω 附近的辐射能量的吸收因数。即单位时间内被物体的单位面积所吸收、频率在 $d\omega$ 范围的辐射能量为 $\frac{c}{4}\alpha_\omega u(\omega)d\omega$ ，其余被物体反射。

以 $e_\omega d\omega$ 表示单位时间内从物体的单位面积发射、频率在 $d\omega$ 范围的辐射能量。 e_ω 称为物体对频率在 ω 附近的电磁波的面辐射强度。

注意 α_ω 和 e_ω 表征物体的固有属性，与辐射场是否与物体达到平衡无关。若吸收与发射达到平衡，则有：

$$e_\omega d\omega = \frac{c}{4}\alpha_\omega u(\omega, T)d\omega \text{ 或 } \frac{e_\omega}{\alpha_\omega} = \frac{c}{4}u(\omega, T)$$

式中 $u(\omega, T)$ 是平衡辐射在 ω 处的能量密度。上式称为基尔霍夫定律。

上式指出物体在任何频率处的面辐射强度与吸收因数之比对所有物体都相同，是频率和温度的普适函数。

吸收因数为1的物体称为绝对黑体。它把投射到其表面的任何频率的电磁波完全吸收，绝对黑体是最好的吸收体，由上式知，它也是最好的辐射体。

对于绝对黑体，上式简化为：

$$e_\omega = \frac{c}{4}u(\omega, T)$$

因此，黑体的面辐射强度与平衡辐射的辐射通量密度完全相同。也正因此，平衡辐射也称为黑体辐射。

2.7 磁介质的热力学

磁介质中磁场强度和磁化强度发生变化时，外界做的功：

$$dW = Vd\left(\frac{1}{2}\mu_0 H^2\right) + \mu_0 V H dM$$

其中，右侧第一项是激发磁场所作的功，第二项是使介质磁化所作的功。

当热力学系统只包括介质而不包括磁场时，功的表达式只取第二项，即：

$$dW = \mu_0 H dm \quad (m = MV) \text{ 是介质的总磁矩，我们假设介质均匀磁化。}$$

忽略磁介质的体积变化，可得磁介质的热力学基本方程： $dU = TdS + \mu_0 H dm$

2.7.1 绝热去磁效应

$$G = U - TS - \mu_0 H m$$

求微分得G的全微分：

$$dG = -SdT - \mu_0 m dH$$

由完整微分条件可得：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H$$

由于存在函数关系 $S = S(T, H)$, 故有：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H = -1 \text{ 或 } \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H$$

在磁场不变时，磁介质的热容 C_H 为： $C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H$

$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H$ 和 $C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H$ 代入 $\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H$ 得：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = -\frac{\mu_0 T}{C_H} \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_H$$

假设磁介质遵从居里定律： $m = \frac{CV}{T} H$

代入上式得：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S = \frac{CV}{C_H T} \mu_0 H$$

右方为正数，说明绝热条件下，减小磁场时，磁介质的温度将降低，此效应称为绝热去磁制冷。

上述方法可以用来获得1K以下的低温。

2.7.2 磁致伸缩效应与压磁效应

忽略磁介质体积的变化，可得热力学基本方程：

$$dU = TdS - pdV + \mu_0 H dm$$

吉布斯函数：

$$G = U - TS + pV - \mu_0 H m$$

全微分：

$$dG = -SdT + Vdp - \mu_0 m dH$$

由完整微分条件得：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{T,p} = -\mu_0 \left(\frac{\partial m}{\partial p}\right)_{T,H}$$

左方偏导数描述磁致伸缩效应，右方给出压磁效应，上式给出磁致伸缩效应与压磁效应的关系。

2.7.3 非均匀磁场中的磁化功

设空间中存在给定的不均匀磁场(例如永久磁铁产生的磁场), 将样品从无穷远处移入磁场内, 介质将被磁化。当样品在 x 处时, 所受磁场的力为:

$$\mu_0 m(x) \frac{dH(x)}{dx}$$

移动样品时, 外界克服此力所作的功:

$$W = -\mu_0 \int_{-\infty}^a m(x) \frac{dH(x)}{dx} dx = -\mu_0 \int_0^{H(a)} m dH$$

$H(a)$ 为 $x = a$ 处的磁场强度, 在 $x = -\infty$ 处磁场为0。

上式由分部积分:

$$W = -\mu_0 m(a) H(a) + \int_0^{m(a)} \mu_0 H dm$$

右方第一项是磁矩 $m(a)$ 在磁场 $H(a)$ 中的势能, 第二项是将介质磁化所作的功。

对“移动样品时, 外界克服此力所作的功”的微分:

$$dW = -\mu_0 m dH$$

它不但包含当外磁场改变 dH 时, 为使样品磁矩发生改变所作的功, 而且包括样品在外磁场中势能的改变。

2.8 获得低温的方法

2.8.1 节流过程

节流过程制冷的优点:

- ① 装置没有移动的部分, 低温下移动部分的润滑是技术上十分困难的问题;
- ② 在一定的压强降落下, 温度愈低所获得的温度降落愈大。

焦汤效应的典型大小是 $10^{-1} \sim 1 \text{ K} \cdot p_0^{-1}$ 。为使气体温度降至临界温度一下而液化, 可以令节流过程重复进行, 并通过逆流热交换器使经节流膨胀降温后的气体对后来进入的气体进行预冷, 从而把各次节流膨胀所获得的冷却效应积累起来。

但是用节流过程降温, 气体的初温必须低于反转温度。

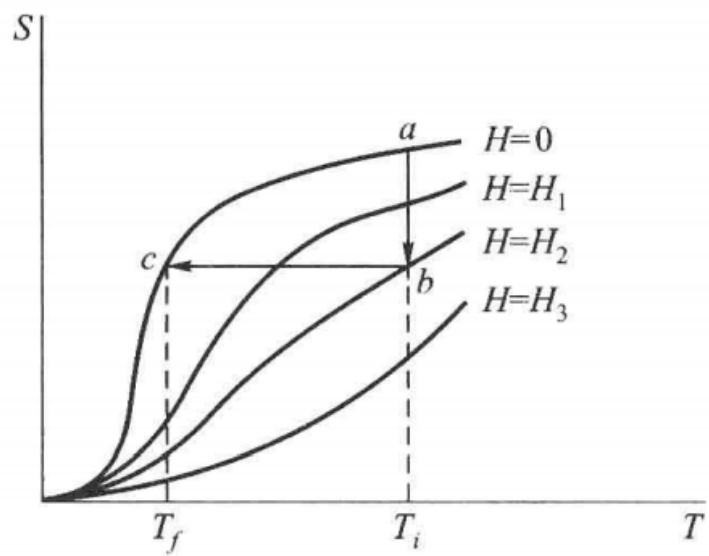
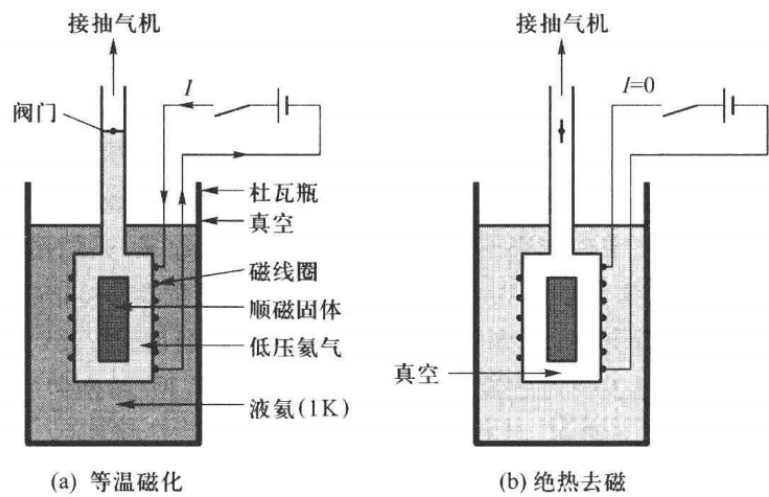
2.8.2 绝热膨胀

气体经绝热膨胀后温度总是降低的, 因此用绝热膨胀过程降温不必经过预冷。缺点是膨胀机有移动的部分, 而且温度愈低降温效应愈小。

卡皮查将绝热膨胀过程和节流过程结合使用: 先用绝热膨胀过程使氦降温到反转温度以下, 再用节流过程将氦液化。 $1p_0$ 下氦的沸点是 4.2K 。用抽气机将氦的蒸汽抽走, 使液氦迅速蒸发或低压沸腾可进一步降温。不过氦的饱和蒸汽随温度降低而迅速减小, 降温效应随之下降。用此种办法一般可以获得低至 1K 的低温。

2.8.3 磁冷却法

装置图：



上图指出了不同磁场下顺磁体的熵 S 随温度 T 变化的曲线。

实验中将顺磁体放在装有低压氦气的容器内，通过低压氦气与液氦的接触而保持在 $1K$ 左右的低温 T_i ，加上磁场 H_i (量级为 $10^8 A \cdot m^{-1}$)使顺磁体磁化。磁化过程释放出的热量由液氮吸收，从而保证磁化过程是等温的。等温磁化过程中，顺磁体的状态由上图中的 a 点变到 b 点。顺磁体磁化后，抽出低压氦气而使顺磁体绝热。然后准静态地使磁场减小为 H_f (H_f 一般为零)。在这绝热去磁过程中，顺磁体的熵保持不变，其状态由 b 点变到 c 点，温度降为 T_f 。

利用固体中顺磁离子的绝热去磁效应可产生 $1K$ 以下至 mK 量级的低温。当温度降到 mK 量级时，顺磁离子磁矩间的相互作用便不能忽略。磁矩间的相互作用相当于产生一个等效的磁场，使磁矩的分布有序化，这方法便不再有效。

3 单元系的相变

3.1 热动平衡判据

3.1.1 熵判据

熵增加原理指出：孤立系统熵永不减小，因此孤立系统中发生的趋向平衡过程必朝着熵增加的方向进行。当孤立系统的熵达到极大值时，系统则处于平衡态。

可利用熵函数这一性质来判定孤立系统的平衡态，即为熵判据。

① 虚变动：假设系统围绕该状态发生一可能的小变动 δx (x 为状态参量)。

② 约束条件： $\tilde{\Delta}U = 0$; $\tilde{\Delta}V = 0$

③ 虚变动引发熵变：

$$\text{孤立系统的平衡态要求 } S \text{ 取 } S_{max} \implies \tilde{\Delta}S \leq 0 \begin{cases} \tilde{\Delta}S < 0 & \text{稳定平衡} \\ \tilde{\Delta}S = 0 & \text{中性平衡} \end{cases}$$

孤立系统处在稳定平衡状态的充要条件： $\Delta S < 0$

若熵函数的极大不止一个，则其中最大的极大相应于稳定平衡，其他较小的极大相应于亚稳平衡。

亚稳平衡：对于无穷小的变动是稳定的，对于有限大的变动则不稳定。如果发生较大的涨落或通过某种触发作用，系统可能由亚稳平衡状态过渡到更加稳定的平衡状态。

$$\begin{aligned} \tilde{\Delta}S &= S(x_1 + \delta x_1, x_2 + \delta x_2) - S(x_1, x_2) \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial x_1} \delta x_1 + \frac{\partial S}{\partial x_2} \delta x_2 \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial x_1^2} \delta x_1^2 + 2 \frac{\partial^2 S}{\partial x_1 \partial x_2} \delta x_1 \delta x_2 + \frac{\partial^2 S}{\partial x_2^2} \delta x_2^2 \right) + \cdots \\ &= \delta S + \frac{1}{2!} \delta^2 S + \frac{1}{3!} \delta^3 S + \cdots \end{aligned}$$

平衡的必要条件：

1. $\delta S = 0$ (极值点)

2. 若 $\delta^2 S < 0$ 稳定平衡/亚稳定平衡

若 $\delta^2 S > 0$ 不平衡

若 $\delta^2 S = 0$ ，则需要考虑高阶项：(若 $\delta^3 S = 0$, $\delta^4 S < 0$ 稳定平衡/亚稳定平衡； $\delta^n S = 0, \forall n$ 中性平衡)

3.1.2 其他判据

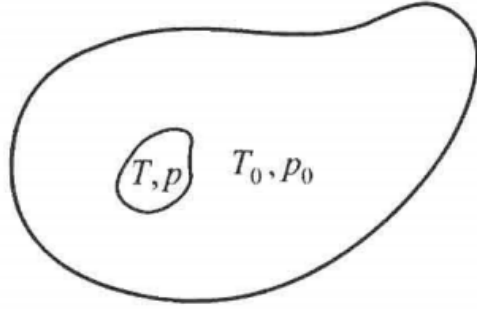
① 等温等容： $\tilde{\Delta}F > 0 \implies \delta F = 0, \delta^2 F > 0$ 自由能判据

② 等温等压： $\tilde{\Delta}G > 0 \implies \delta G = 0, \delta^2 G > 0$ 吉布斯判据

③ 等熵等容： $\tilde{\Delta}U > 0 \implies \delta U = 0, \delta^2 U > 0$ 内能判据 ($dU = \delta Q + \delta W \leq TdS + \delta W = 0$)

④ 等熵等压： $\tilde{\Delta}H > 0 \implies \delta H = 0, \delta^2 H > 0$ 焓判据 ($dU \leq TdS - pdV \implies dH \leq TdS = 0$)

3.1.3 孤立均匀系统的平衡条件和稳定性条件



考虑一孤立均匀系统，系统中任意一小部分(子系统)温度和压强为 T 和 p ，其他部分看作子系统的介质。设想子系统发生一个虚变动，其内能和体积的变化分别为 δU 和 δV 。由于系统孤立，因此若介质内能和体积有相应的变化 δU_0 和 δV_0 ，应有：

$$\begin{aligned}\delta U + \delta U_0 &= 0 \implies \delta U = -\delta U_0 \\ \delta V + \delta V_0 &= 0 \implies \delta V = -\delta V_0\end{aligned}$$

整个系统的熵变 $\tilde{\Delta S} = \tilde{\Delta S} + \tilde{\Delta S}_0 \leq 0$

对子系统和介质的熵变分别展开：

$$\begin{aligned}\tilde{\Delta S} &= \delta S + \frac{1}{2}\delta^2 S + \dots \\ \tilde{\Delta S}_0 &= \delta S_0 + \frac{1}{2}\delta^2 S_0 + \dots\end{aligned}$$

根据热力学基本方程：

$$\begin{aligned}\delta S &= \frac{\delta U + p\delta V}{T} \\ \delta S_0 &= \frac{\delta U_0 + p_0\delta V_0}{T_0}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{熵函数的极值要求： } \delta \tilde{S} &= \delta S + \delta S_0 = 0 \\ \implies \delta \tilde{S} &= \delta U \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) + \delta V \left(\frac{p}{T} - \frac{p_0}{T_0} \right) = 0\end{aligned}$$

虚变动中 δU 和 δV 可以独立改变，而 $\delta \tilde{S} = 0$ ，因此要求：

$$T = T_0 \text{ (热平衡), } p = p_0 \text{ (力学平衡)}$$

即表明，达到平衡时子系统与介质具有相同的温度和压强。而子系统是整个系统中任意的一个小部分，这意味着，达到平衡时整个系统的温度和压强是均匀的。

若二阶微分 $\delta^2 \tilde{S} = \delta^2 S + \delta^2 S_0 < 0$ ，则熵函数将具有极大值。

由于介质比子系统大得多， $|\delta^2 S_0| \ll |\delta^2 S|$ ，因此可以忽略 $\delta^2 S_0$ ，得到近似 $\delta^2 \tilde{S} \approx \delta^2 S < 0$ 。

$$\begin{aligned}\delta^2 S &= \delta(\delta S) = \delta \left(\frac{1}{T} \delta U + \frac{p}{T} \delta V \right) = \delta \left(\frac{1}{T} \right) \delta U + \delta \left(\frac{p}{T} \right) \delta V + 0 < 0 \\ &\text{(由平衡条件知： } \frac{1}{T} \delta^2 U + \frac{p}{T} \delta^2 V = 0 \text{)}\end{aligned}$$

$$S = S(T, V), U = U(T, V) \implies$$

$$\begin{aligned}
\delta U &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \delta T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \delta V = C_V \delta T + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right] \delta V \\
\delta \left(\frac{1}{T}\right) &= \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T}\right) \delta T = -\frac{1}{T^2} \delta T \\
\delta \left(\frac{p}{T}\right) &= \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \delta T + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \delta V \right] + p \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T}\right) \delta T = \frac{1}{T^2} \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right] \delta T + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \delta V \\
\Rightarrow \delta^2 S &= -\frac{C_V}{T^2} \delta T^2 + \frac{1}{T} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \delta V^2 < 0 \\
\Rightarrow \text{稳定性条件: } &\begin{cases} C_V > 0 \\ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0, \text{ or } \kappa_T > 0 \end{cases}
\end{aligned}$$

可以得知：

若子系统温度由于涨落或某种外界影响而略高于介质，热量将从子系统传递到介质。根据 $C_V > 0$ ，热量的传递会使得子系统的温度降低，从而恢复平衡。

若子系统体积由于涨落或某种外界影响而发生收缩，根据平衡稳定性条件 $\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T < 0$ ，子系统的压强将增高而略高于介质的压强，于是子系统膨胀而恢复平衡。

即若平衡稳定性条件得到满足，当系统对平衡发生某种偏离时，系统将自发产生相应的过程，以恢复系统的平衡。

平衡稳定性条件对整个均匀系统均适用。

3.2 开系的热力学基本方程

3.2.1 吉布斯函数

对于开系：

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dn$$

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} \text{ 称为化学势。}$$

由于吉布斯函数是广延量，系统的吉布斯函数等于物质的量 n 与摩尔吉布斯函数 $G_m(T, p)$ 之积：

$$G(T, p, n) = nG_m(T, p) \Rightarrow \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p} = G_m$$

即化学势 μ 等于摩尔吉布斯函数。这个结论适用于单元系。

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n}, \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n}, \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p}$$

求二阶偏导还可得到麦克斯韦关系：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,n} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,n}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial n}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,n}, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,n}$$

3.2.2 其他热力学函数

① 内能： $U = G + TS - pV \implies dU = TdS - pdV + \mu dn$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V,n}, \quad p = - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S,n}, \quad \mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V}$$

② 焓： $H = U + pV = TS + \mu n \implies dH = TdS + Vdp + \mu dn$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p,n}, \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S,n}, \quad \mu = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S,p}$$

③ 自由能： $F = U - TS = -pV + \mu n \implies dF = -SdT - pdV + \mu dn$

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V,n}, \quad p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_{T,n}, \quad \mu = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V}$$

④ 巨热力学势： $J = F - \mu n = -pV \implies dJ = -SdT - pdV - nd\mu$

$$S = - \left(\frac{\partial J}{\partial T} \right)_{V,\mu}, \quad p = - \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)_{T,\mu}, \quad n = - \left(\frac{\partial J}{\partial \mu} \right)_{T,V}$$

3.3 单元系的复相平衡条件

考虑一个孤立的单元两相系，用指标 α, β 表示两个相， $U^\alpha, V^\alpha, n^\alpha$ 和 $U^\beta, V^\beta, n^\beta$ 分别表示 α 相和 β 相的内能，体积和物质的量。

孤立系统总内能，总体积，总物质的量恒定：

$$U^\alpha + U^\beta = C_U$$

$$V^\alpha + V^\beta = C_V$$

$$n^\alpha + n^\beta = C_n$$

假设系统发生虚变动，则根据孤立系要求：

$$\delta U^\alpha + \delta U^\beta = 0$$

$$\delta V^\alpha + \delta V^\beta = 0$$

$$\delta n^\alpha + \delta n^\beta = 0$$

则两相的熵变分别为：

$$\delta S^\alpha = \frac{\delta U^\alpha + p^\alpha \delta V^\alpha - \mu^\alpha \delta n^\alpha}{T^\alpha}$$

$$\delta S^\beta = \frac{\delta U^\beta + p^\beta \delta V^\beta - \mu^\beta \delta n^\beta}{T^\beta}$$

根据熵的广延性质，整个系统的熵变：

$$\delta S = \delta S^\alpha + \delta S^\beta = \delta U^\alpha \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) + \delta V^\alpha \left(\frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} \right) - \delta n^\alpha \left(\frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} \right)$$

系统达到平衡时，总熵有极大值，则 $\delta S = 0 \implies$

$$\begin{aligned}\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} &= 0 \implies T^\alpha = T^\beta \quad (\text{热平衡条件}) \\ \frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} &= 0 \implies p^\alpha = p^\beta \quad (\text{力学平衡条件}) \\ \frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} &= 0 \implies \mu^\alpha = \mu^\beta \quad (\text{相变平衡条件})\end{aligned}$$

上式指出，整个系统达到平衡时，两相的温度，压强和化学势必须分别相等，这就是单元复相系达到平衡所要满足的平衡条件。

未平衡情形讨论：

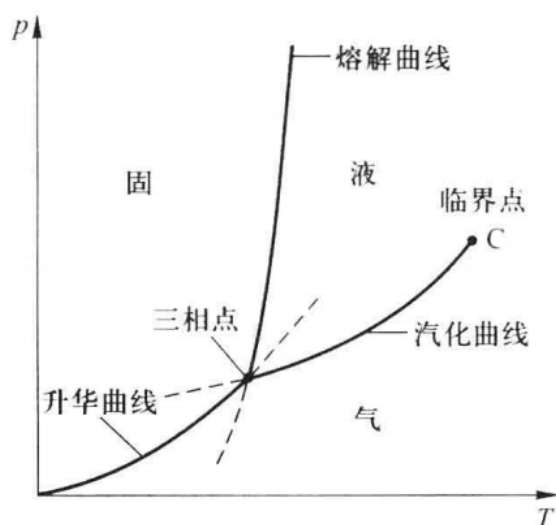
① 若热平衡条件未能满足，则变化朝着 $\delta U^\alpha \left(\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} \right) > 0$ 的方向进行。例如当 $T^\alpha > T^\beta$ 时，变化将朝着 $\delta U^\alpha < 0$ 的方向进行，即能量将从高温的相传递到低温的相去。

② 热平衡条件已经满足时，若力学平衡条件未能满足，变化将朝着 $\delta V^\alpha \left(\frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} \right) > 0$ 的方向进行。例如当 $p^\alpha > p^\beta$ 时，变化将朝着 $\delta V^\alpha > 0$ 的方向进行，即压强大的相将膨胀，压强小的相将被压缩。

③ 热平衡条件已经满足时，若相变平衡条件未能满足，变化将朝着 $-\delta n^\alpha \left(\frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} \right) > 0$ 的方向进行。例如当 $\mu^\alpha > \mu^\beta$ 时，变化将朝着 $\delta n^\alpha < 0$ 的方向进行，即物质将由化学势高的相转移到化学势低的相去。

3.4 单元复相系的平衡性质

3.4.1 相图描述



多相点处：多项共存

相变潜热：指单位质量的物质在等温等压情况下，从一个相变化到另一个相吸收或放出的热量。

汽化线有终点C，温度高于C点的温度时，液相即不存在，因而汽化线也不存在。因此C点称为临界点，相应的温度和压强称为临界温度和临界压强。(临界点以上无气液之分，该区域称为超临界流体)

由于在一定的温度和压强下，系统的平衡状态是其化学势最小的状态，各相的化学势是其温度和压强的确定的函数。若在某一温度和压强范围内， α 相的化学势 $\mu^\alpha(T, p)$ 较其它相的化学势更低，则系统将以 α 相单独存在，这个温度和压强范围也就是 α 相的单相区域，此区域内T和P是独立的状态参量。

两相平衡时：

$$T^\alpha = T^\beta = T$$

$$p^\alpha = p^\beta = p$$

$$\mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p)$$

因此，在平衡曲线上，温度和压强两个参量中只有一个可以独立改变。

(由于在平衡曲线上两相的化学势相等，两相以任意比例共存，整个系统的吉布斯函数都相等。这个两相平衡即为中性平衡。)

三相平衡：

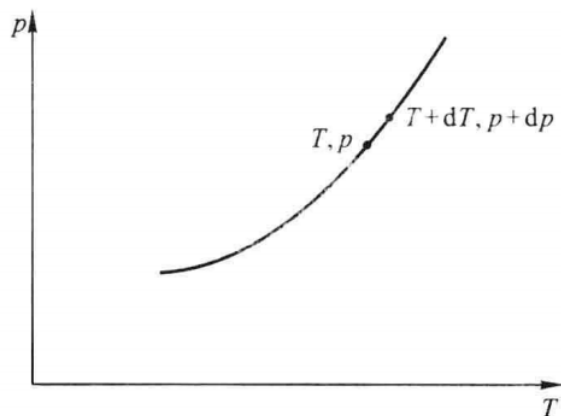
$$T^\alpha = T^\beta = T^\gamma = T$$

$$p^\alpha = p^\beta = p^\gamma = p$$

$$\mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p) = \mu^\gamma(T, p)$$

此时，三相点的温度和压强即可由上式完全确定。

3.4.2 克拉珀龙方程



设 (T, p) 和 $(T + dT, p + dp)$ 是两相平衡曲线上邻近的两点。在这两点上，两相的化学势都相等：

$$\mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p)$$

$$\mu^\alpha(T + dT, p + dp) = \mu^\beta(T + dT, p + dp)$$

两式相减，得：

$$d\mu^\alpha = d\mu^\beta$$

上式表示，当沿着平衡曲线由 (T, p) 变到 $(T + dT, p + dp)$ 时，两相的化学势的变化相等。

化学势的全微分： $d\mu = -S_m dT + V_m dp$

代入 $d\mu^\alpha = d\mu^\beta$ 得：

$$-S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dp = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dp \quad \text{或} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha}$$

以 L 表示1 mol物质由 α 相转变到 β 相时所吸收的相变潜热，因为相变时物质的温度不变，可得：

$$L = T(S_m^\beta - S_m^\alpha)$$

代入上式，得：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_m^\beta - V_m^\alpha)}$$

该式即为克拉珀龙方程，它给出了两相平衡曲线的斜率。

同时由此可以推导**蒸气压方程**：

与凝聚相达到平衡的蒸气称为饱和蒸气，描述饱和蒸气压与温度的关系的方程称为蒸气压方程。

以 α 相表示凝聚相， β 相表示气相，凝聚相的摩尔体积远小于气相的摩尔体积，因此可在克拉珀龙方程中略去 V_m^α ，并把气相看作理想气体 $pV_m^\beta = RT$ ，式子可简化为：

$$\frac{1}{p} \frac{dp}{dT} = \frac{L}{RT^2}$$

进一步积分(暂认为相变潜热与温度无关)得：

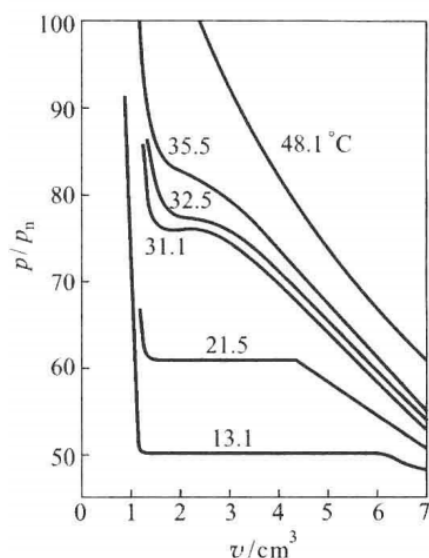
$$\ln p = -\frac{L}{RT} + A \quad (\text{蒸气压方程的近似表达式})$$

当物质发生溶解、蒸发或升华时，通常比体积增大，且相变潜热是正的，因此平衡曲线的斜率 $\frac{dp}{dT}$ 通常是正的。但某些情形下，溶解曲线具有负的斜率：

如：冰溶解时比体积变小； ^3He 溶解时比体积增大，但在0.3K以下，固相的比熵大于液相。

3.5 临界点和气液两相的转变

3.5.1 二氧化碳的p-V图



在临界温度31.1°C以上时，等温线的形状与玻意耳定律给出的双曲线近似，是气相的等温线。

在临界温度以下时，等温线包括三段：

左边几乎与p轴平行的一端代表液相；右边一段代表气相；中间一段与v轴平行的直线代表液、气共存的状态。

对于单位质量的物质，这段平行直线左端横坐标即为液相的比体积 v_l ，右端横坐标即气相的比体积 v_g 。对于直线比体积为 v 的一点，相应的液相比例 x 和气相比例 $1-x$ 由下式给出：

$$v = xv_l + (1-x)v_g$$

等温线中水平段随温度的升高而缩短，说明液、气两相的比容随温度升高而接近。当温度达到某一极限温度时，水平段的左右段重合，此时两相的比体积相等，两相的其它差别也不再存在，物质处于液、气不分的状态。

这一极限温度即为临界温度 T_c ，相应压强即为临界压强 p_c 。

3.5.2 范德瓦耳斯方程

对于1 mol物质，范氏方程：

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

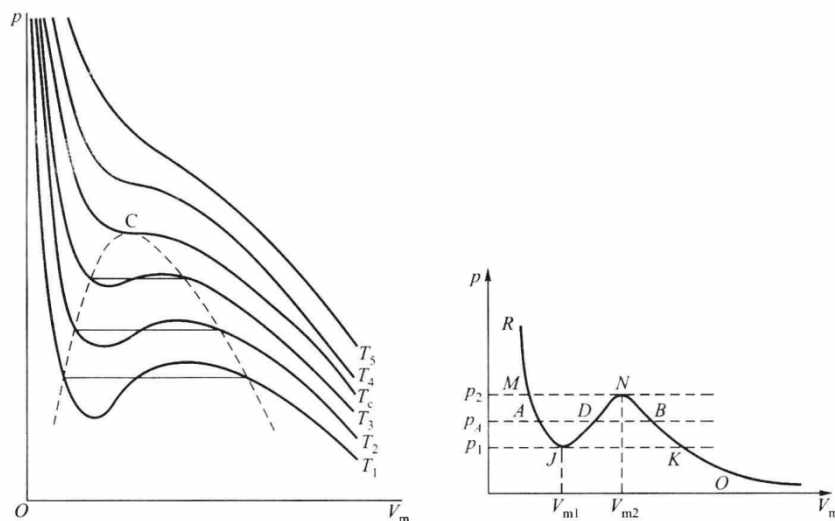


图 2: 范氏方程的等温线和局部放大图

可见，当温度低于 T_c 时，范氏气体的等温线在 $p_1 < p < p_2$ 的范围内，对应一个 p 值，有三个可能的 V_m 值。在 $V_{m1} < V_m < V_{m2}$ 的范围内， $\left(\frac{\partial p}{\partial V_m}\right)_T > 0$ ，显然不满足平衡稳定性的条件，此状态无法作为均匀系实现。下面根据吉布斯函数最小的要求，寻找在 $p_1 < p < p_2$ 的范围内，在给定的 T, p 下，稳定的平衡状态的状态。化学势的全微分：

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp$$

因此在等温线上压强为 p 与压强为 p_0 的两个状态的化学势之差为：

$$\mu - \mu_0 = \int_{p_0}^p V_m dp \quad (\text{即等温线与} p \text{轴之间由} p_0 \text{到} p \text{的面积})$$



强下气、液两相的相变平衡条件。

$$\int_{BNDJA} v_m d\mu = 0 \quad \text{或} \quad \text{面积}(BND) - \text{面积}(BJA)$$

根据等面积法则，将范氏气体等温线中的BNDJA段换为直线BA就与实测等温线相符了。

的状态满足平衡稳定性的要求, 由于其化学势高于两相平衡的化学势, 故它们可以作为亚稳态单相存在, 分别对应过

在等温线上: (ρ_1, ρ_2) (ρ_1', ρ_2') (ρ_1'', ρ_2'') (ρ_1''', ρ_2''')

随着温度升高,极大点和极小点逐渐靠近;当达到临界温度 T_c 时,这两点重合,形成拐点。

$$(\partial p) \quad (\partial^2 p)$$

代入范德瓦耳斯方程:

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_T = -\frac{1}{(V_m - b)^2} + \frac{1}{V_m^3} = 0$$

加上范德瓦耳斯方程本身共三个方程，可以确定临界点的温度，压强，体积：

51

且有关系：

$$\frac{RT_c}{p_c V_{mc}} = \frac{8}{3} = 2.667$$

此无量纲的比值称作临界系数。

无量纲化：

引入新的变量(对比温度，对比压强，对比体积)：

$$t^* = \frac{T}{T_c}, \quad p^* = \frac{p}{p_c}, \quad v^* = \frac{V_m}{V_{mc}}$$

可得范德瓦耳斯对比方程：

$$\left(p^* + \frac{3}{v^{*2}}\right) \left(v^* - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}t^*$$

此时方程中不含与具体物质性质有关的常量，即若采用对比变量，则范德瓦耳斯方程是普适的，这个结果称为对应态定律。

3.6 液滴的形成

讨论考虑表面相后系统在达到平衡时所需要满足的平衡条件：

设液滴为 α 相，蒸汽为 β 相，表面为 γ 相，则三相的热力学基本方程：

$$\begin{cases} dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - p^\alpha dV^\alpha + \mu^\alpha dn^\alpha \\ dU^\beta = T^\beta dS^\beta - p^\beta dV^\beta + \mu^\beta dn^\beta \\ dU^\gamma = T^\gamma dS^\gamma + \sigma dA \end{cases}$$

把表面理想化为几何面，因此表面相的物质的量 $n^\gamma = 0$ ，在基本方程中不含 dn^γ 的项。

系统的热平衡条件为三相温度相等，即： $T^\alpha = T^\beta = T^\gamma$

假定热平衡条件已经满足，温度保持不变，用自由能判据推求系统的力学平衡条件和相变平衡条件：

假设温度和总体积保持不变，系统发生一个虚变动。

虚变动中，三相的物质的量、体积分别有 $\delta n^\alpha, \delta V^\alpha; \delta n^\beta, \delta V^\beta; \delta A$ 的变化。

虚变动中系统的总物质的量和总体积保持不变：

$$\begin{cases} \delta n^\alpha + \delta n^\beta = 0 \\ \delta V^\alpha + \delta V^\beta = 0 \end{cases}$$

此虚变动中，三相自由能的变化分别为：

$$\begin{cases} \delta F^\alpha = -p^\alpha \delta V^\alpha + \mu^\alpha \delta n^\alpha \\ \delta F^\beta = -p^\beta \delta V^\beta + \mu^\beta \delta n^\beta \\ \delta F^\gamma = \sigma \delta A \end{cases}$$

在三相温度相等的情形下，整个系统的自由能是三相的自由能之和，因此整个系统的自由能变化：

$$\delta F = \delta F^\alpha + \delta F^\beta + \delta F^\gamma = -(p^\alpha - p^\beta) \delta V^\alpha + \sigma \delta A + (\mu^\alpha - \mu^\beta) \delta n^\alpha$$

假设液滴是球形的，半径为 r ，则有： $V^\alpha = \frac{4\pi}{3}r^3$, $A = 4\pi r^2$

$$\delta V^\alpha = 4\pi r^2 \delta r, \quad \delta A = 8\pi r \delta r$$

于是可以简化得到：

$$\delta F = -(p^\alpha - p^\beta - \frac{2\sigma}{r})\delta V^\alpha + (\mu^\alpha - \mu^\beta)\delta n^\alpha$$

根据自由能判据，在温度和总体积不变的条件下，平衡态的自由能最小，必有 $\delta F = 0$.

又 δV^α 和 δn^α 是独立的：

$$\begin{aligned} p^\alpha &= p^\beta + \frac{2\sigma}{r} \\ \mu^\alpha &= \mu^\beta \end{aligned}$$

$p^\alpha = p^\beta + \frac{2\sigma}{r}$ 为力学平衡条件。它指出，由于表面张力有使液滴收缩的趋势，液滴的压强必须大于蒸气的压强才能维持力学平衡。当 $r \rightarrow \infty$ 时(相当于分界面为平面)，该式给出 $p^\alpha = p^\beta$ ，即此时的力学平衡条件是两相的压强相等。

$\mu^\alpha = \mu^\beta$ 指出，相变平衡条件仍然是两相的化学势相等，但两方的压强数值不同。假如 $\mu^\alpha = \mu^\beta$ 不能满足，物质将由化学势高的相转变到化学势低的相。

下面讨论液滴的形成：

先讨论气液两相平衡时分界面为曲面的蒸气压强与分界面为平面的饱和蒸气压的关系：

当液面为平面时，力学平衡条件是两相压强相等，以 p 表示这时两相的压强，相变平衡条件为：

$$\mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p)$$

上式确定了饱和蒸气压与温度的关系。

当液面为曲面的情形下，设气液两相平衡时蒸气的压强为 p' 。由上述推导知此时液滴压强为 $p' + \frac{2\sigma}{r}$ ，相变平衡条件式应为：

$$\mu^\alpha\left(p' + \frac{2\sigma}{r}, T\right) = \mu^\beta(p', T)$$

上式给出分界面为曲面时的平衡蒸气压强 p' 与温度 T 及曲面半径 r 的关系。

下面讨论 p' 与 p 的关系。

当压强改变时，液体的性质改变很小，我们可将液滴的化学势 μ^α 按压强展开，只取线性项，有：

$$\mu^\alpha\left(p' + \frac{2\sigma}{r}, T\right) = \mu^\alpha(p, T) + \left(p' - p + \frac{2\sigma}{r}\right) \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial p} = \mu^\alpha(p, T) + \left(p' - p + \frac{2\sigma}{r}\right) v^\alpha$$

若把蒸气看作理想气体，蒸气的化学势：

$$\mu^\beta(p, T) = RT(\varphi + \ln p)$$

其中 φ 是温度的函数，由上式得：

$$\mu^\beta(p', T) = \mu^\beta(p, T) + RT \ln \frac{p'}{p}$$

上述式子代入 $\mu^\alpha \left(p' + \frac{2\sigma}{r}, T \right) = \mu^\beta(p', T)$ 得：

$$\left(p' - p + \frac{2\sigma}{r} \right) v^\alpha = RT \ln \frac{p'}{p}$$

实际问题中通常有 $p' - p \ll \frac{2\sigma}{r}$ ，在这种情形下，上式可近似为：

$$\ln \frac{p'}{p} = \frac{2\sigma v^\alpha}{RT r}$$

在一定的温度和蒸气压强 p' 下，与蒸气达到平衡的液滴半径 r_c 为：

$$r_c = \frac{2\sigma v^\alpha}{RT \ln \frac{p'}{p}}$$

r_c 为临界半径，由上式可知：

对于 $r > r_c$ 的液滴，有 $\mu^\alpha < \mu^\beta$ ，因而液滴将继续凝结而增大；

对于 $r < r_c$ 的液滴，有 $\mu^\alpha > \mu^\beta$ ，因而液滴将汽化而消失。

在蒸气中，液体的凝结是通过先形成微小液滴然后逐渐生长的方式发生的。如果在蒸气中不存在凝结核，由涨落而形成的液滴往往过小，不能增大。因此在非常干净的蒸气中，蒸气的压强可以超过蒸气压而不凝结，形成过饱和蒸气。

对于液体中的气泡，如果仍然令 α 相表示液相， β 相表示气相，则将式子中的 r 换成 $-r$ ，得：

$$p^\beta = p^\alpha + \frac{2\sigma}{r}$$

该式指出，气泡内蒸气的压强必须大于液体的压强才能维持力学平衡，将 r 换成 $-r$ 后：

$$\ln \frac{p}{p'} = \frac{2\sigma v^\alpha}{RT r}$$

该式指出，为满足相变平衡条件，气泡内压强必须小于同温度的饱和蒸气压。

以上两式可说明液体沸腾前的过热现象。

液体沸腾时，液体内部有大量的气泡形成，使气液分界面大大增加，于是整个液体剧烈汽化。一般情形下，液体中溶有空气。以这些已有的空气泡作核而形成的气泡具有足够大的半径。接近于分界面为平面的情形，只要气泡中的蒸气压等于液体压强，即发生沸腾。如果液体中没有现存的空气泡作核，由涨落而形成的气泡半径很小。当达到正常沸点的温度，即饱和蒸气压 p 等于液体的压强 p^α 时，力学平衡条件要求气泡内的蒸气压强 p^β 大于液体的压强即大于饱和蒸气压 p ，而相变平衡条件又要求气泡内的蒸气压强 p' 小于饱和蒸气压 p 。

因此在正常的沸点温度，两式不可能同时满足。除非液体的温度高于正常的沸点，使相应的饱和蒸气压 p 大于液体的压强 p^α ，两式才可能同时满足，这就是形成过热液体的原因。

3.7 相变的分类

有些相变存在相变潜热和体积突变，另一些相变在转变时既无潜热，又无体积突变。

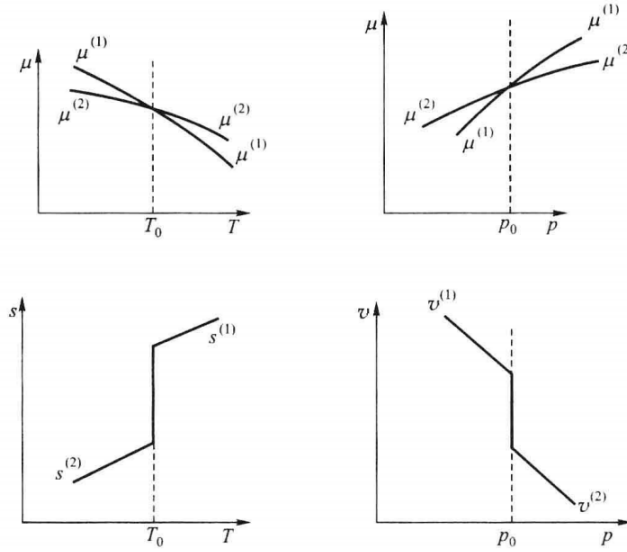
由 $s = -\frac{\partial \mu}{\partial T}$ ， $v = \frac{\partial \mu}{\partial p}$ ，埃伦菲斯特对相变进行分类：

3.7.1 第一类相变

在相变点，两相的化学势连续，但化学势的一级偏导数存在突变，即：

$$\mu^\alpha = \mu^\beta, \quad \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial T} \neq \frac{\partial \mu^\beta}{\partial T}, \quad \frac{\partial \mu^\alpha}{\partial p} \neq \frac{\partial \mu^\beta}{\partial p}$$

此类相变即为一级相变



由图，相变点即为两相化学势函数的交点。在相变点，两相的化学势相等，两相可以平衡共存。但两相的化学势的一级导数不等，在转变时有潜热和比体积突变。在相变点的两侧，化学势较低的相是稳定相，化学势较高的相可以作为亚稳态存在。

3.7.2 第二类相变

若相变点两相的化学势和化学势的一级偏导数连续，但化学势的二级偏导数存在突变，则称为二级相变。

$$\begin{cases} c_p = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = -T \frac{\partial^2 \mu}{\partial T^2} \\ \alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{v} \frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial p} \\ \kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{v} \frac{\partial^2 \mu}{\partial p^2} \end{cases}$$

因此，二级相变没有相变潜热和比体积突变，但是定压比热、定压膨胀系数和等温压缩系数存在突变。

根据二级相变在邻近的相变点(T,p)和(T+dT,p+dp)两相的比熵和比体积变化相等，即 $ds^\alpha = ds^\beta, dv^\alpha = dv^\beta$ 的条件，可以导出二级相变点压强随温度变化的斜率公式：

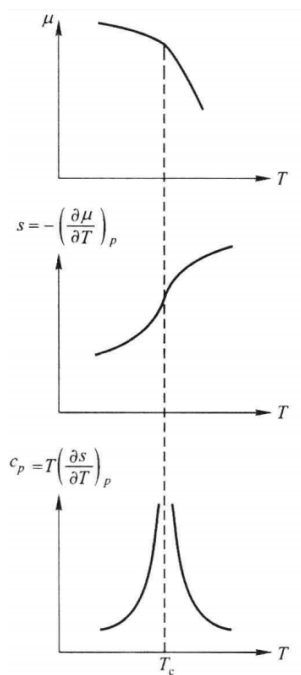
$$\begin{cases} \frac{dp}{dT} = \frac{\alpha^\beta - \alpha^\alpha}{\kappa_T^\beta - \kappa_T^\alpha} \\ \frac{dp}{dT} = \frac{c_p^\beta - c_p^\alpha}{Tv(\alpha^\beta - \alpha^\alpha)} \end{cases}$$

称为埃伦菲斯特方程

根据埃伦菲斯特的分类，若在相变点两相的化学势和化学势的一级，二级…直到n-1级的偏导数连续，但化学势的n级偏导数存在突变，则称为n级相变。

通常把相变区分为一级相变和连续相变，把非一级的相变统称为连续相变。

在连续相变中，相变点处两相热力学状态相同，不存在两相共存现象。但相变点是热力学函数的奇异点，与化学势二级偏导数相应的热容等在相变点出现跃变或无穷尖峰。同时，在连续相变相变点的两侧，各存在热力学函数的一个分支与物质系统的一个相对应，不存在亚稳态现象，如下图。

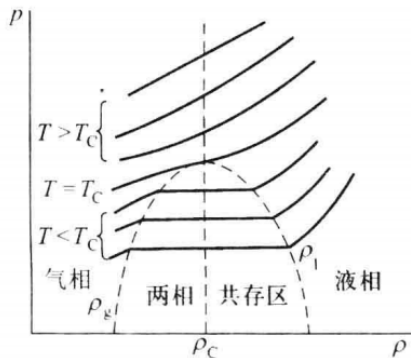


3.8 临界现象和临界指数

连续相变的相变点称为临界点。

临界现象指物质在连续相变临界点邻域的行为。

3.8.1 液气流体系统



图中 ρ_c 表示物质在临界点的密度，两侧的虚线称为共存线，分别表示两相平衡时气相和液相的密度 ρ_g 和 ρ_l 。

以 $t = \frac{T - T_C}{T_C}$ 表示温度与临界温度差的对比值。

各种液气流体系统在临界点的邻域存在如下几个共同的实验规律：

① 在 $t \rightarrow -0$ 时， ρ_l 与 ρ_g 之差随 $-t$ 的变化遵从如下规律：

$$\rho_l - \rho_g \propto (-t)^\beta, t \rightarrow -0$$

临界指数 β 的实验值在 0.32~0.35 之间。 $t > 0$ 时物质处在气液不分的状态， $\rho_l - \rho_g$ 为零。

② 在 $t \rightarrow \pm 0$ 时，物质的等温压缩系数 $\kappa_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial p} \right)_T$ 是发散的。

即在临界点的邻域，偶然的压强涨落将导致显著的密度涨落。

κ_T 随 t 的变化规律为：

$$\kappa_T \propto (t)^{-\gamma}, t \rightarrow +0$$

$$\kappa_T \propto (-t)^{-\gamma}, t \rightarrow -0$$

式中在 $t > 0$ 时沿临界等容线 $\rho = \rho_C$ 趋于临界点，在 $t < 0$ 时沿两相共存线趋于临界点。

临界指数 γ 的实验值在 1.2~1.3 之间， γ' 的实验值在 1.1~1.2 之间。

③ 在临界等温线 $t = 0$ ，压强与临界压强之差 $p - p_C$ 和密度与临界密度之差 $\rho - \rho_C$ 在临界点的邻域遵从以下规律：

$$p - p_C \propto \pm |\rho - \rho_C|^\delta$$

临界指数 δ 的实验值在 4.6~5.0 之间。

④ 在 $t \rightarrow \pm 0$ 时，物质的定容比热是发散的。因此在临界点的邻域系统达到热平衡非常困难。为使整个系统保持在恒定的温度，往往需要很长的时间，并不断进行搅拌。 c_V 随 t 的变化规律为：

$$c_V \propto (t)^{-\alpha}, t \rightarrow +0$$

$$c_V \propto (-t)^{-\alpha}, t \rightarrow -0$$

式中 $t \rightarrow \pm 0$ 沿临界等容线即 $\rho = \rho_C$ 趋于临界点。临界指数 α 和 α' 的实验值在 0.1~0.2 之间。

3.8.2 铁磁系统

以 T_C 表示铁磁顺磁转变的临界温度(居里温度)。 T_C 以下物质处在铁磁状态， T_C 以上处在顺磁状态。

对于铁磁物质，外磁场为 0 时，物质的磁化强度不为 0，称为自发磁化强度。

自发磁化强度 M 是温度 T 的函数， $M(T)$ 随温度的升高而减小。当温度达到临界温度 T_C 时，自发磁化强度为 0，物质转变为顺磁状态。顺磁状态没有自发磁化，但在外磁场作用下可以发生磁化。

铁磁系统在临界点的邻域存在如下实验规律：

① 在 $t \rightarrow -0$ 时，自发磁化强度随 $-t$ 的变化遵从如下规律：

$$M \propto (-t)^\beta, t \rightarrow -0$$

临界指数 β 的实验值在 0.3~0.36 之间。如前所述，在临界温度以上， $M = 0$ 。

② 各种铁磁物质的零场磁化率 $\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T$ 在 $t \rightarrow \pm 0$ 时是发散的。

χ 随 t 的变化规律为：

$$\chi \propto (t)^{-\gamma}, \quad t \rightarrow +0$$

$$\chi \propto (-t)^{-\gamma}, \quad t \rightarrow -0$$

临界指数 γ 的实验值在1.2~1.4之间， γ' 的实验值在1.0~1.2之间。

③ 在 $t = 0$ 和十分弱的磁场下，磁化强度 M 与外加磁场 H 的关系为：

$$M \propto H^{1/\delta}$$

临界指数 δ 的实验值在4.2~4.8之间。

④ 在 $t \rightarrow \pm 0$ 时，铁磁物质的零场比热容 c_H ($H = 0$) 遵从以下规律：

$$c_H \propto (t)^{-\alpha}, \quad t > 0$$

$$c_H \propto (-t)^{-\alpha}, \quad t < 0$$

临界指数 α 和 α' 的实验值在0.0~0.2之间。

如上，不仅各种流体系统和各种铁磁系统在临界点的邻域遵从相同的规律，而且若将液-气密度差 $\rho_l - \rho_g$ 比作磁化强度 M ，压强 p 比作磁场强度 H ，等温压缩系数 κ_T 比作磁化率 χ ，上述两个系统的物理特性虽不同，但在临界点邻域的行为却有极大的相似性，不仅变化规律相同，临界指数也大致相等。这也反映出临界现象具有某种普适性。

3.9 朗道连续相变理论

朗道提出序参量的概念，认为连续相变的特征是物质有序程度的改变及与之相伴随的物质对称性质的变化。

例如：

铁磁物质的原子具有固有的磁矩。两个相邻原子在其磁矩平行时相互作用能量较低。绝对零度下物质处在能量最低的状态，所有原子的磁矩取向都相同，是磁完全有序的状态。温度升高时，热运动有减弱有序取向的趋势。但只要温度不太高，仍有为数较多的原子磁矩沿某一取向。这就是铁磁物质存在自发磁化强度 M ，且 M 随温度升高而减小的原因。

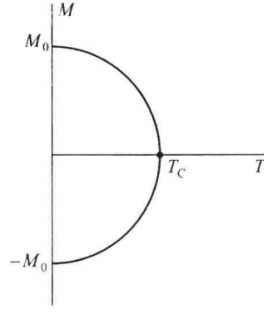
因此我们可以用 $M(T)$ 作为序参量来描述铁磁物质的有序程度。当温度升高到达临界温度 T_C 时，自发磁化强度减小为零，物质转变为顺磁体。在临界温度以上自发磁化强度为零时，系统是各向同性的，或者说系统具有空间转动的对称性；在临界温度以下自发磁化强度非零时，自发磁化强度向量 M 处在空间某个方向而破化了系统对于空间转动的对称性。

通常在临界温度以下的相，对称性较低，有序度较高，序参量非零；临界温度以上的相，对称性较高，有序度较低，序参量为零。随着温度的降低，序参量在临界点连续地从零变到非零。

3.9.1 单轴各向异性铁磁体

单轴铁磁体具有一个容易磁化的晶轴，原子磁矩的取向只能平行或反平行于这个晶轴，因此它的序参量 $M(T)$ 也只能沿此轴。

对于自发磁化强度非零的铁磁状态，自发强度只能在上、下之中取一个方向。当系统由顺磁状态转变为铁磁状态时，系统的对称性就突然降低了，发生了对称破缺。下图反应了单轴铁磁体的 $M(T)$ 随温度的变化。



下面以单轴铁磁体的情形介绍朗道的连续相变理论。

朗道认为，在临界点 T_C 附近，序参量 M 是一个小量，可以将自由能 $F(T, M)$ 在 T_C 附近按 M 的幂展开，称为朗道自由能。

$$F(T, M) = F_0(T) + \frac{1}{2}a(T)M^2 + \frac{1}{4}b(T)M^4 + \dots \quad (1)$$

其中 $F_0(T)$ 是 $M = 0$ 时的自由能。由于系统对于变换 $M \rightleftharpoons -M$ 是对称的，展开式不含 M 的奇次幂。

不讨论外磁场的情形：

自由能的自然变量是温度 T 和体积 V 。假设体积的变化可以忽略， V 是常量，并令 V 等于单位体积。如此状态参量就只有温度 T 。

稳定平衡态下 F 具有极小值，应有：

$$\frac{\partial F}{\partial M} = M(a + bM^2) = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial M^2} = a + 3bM^2 > 0 \quad (3)$$

式(2)有三个解：

$$M = 0, M = \pm \sqrt{-\frac{a}{b}} \quad (4)$$

在 $T > T_C$ 的温度范围内，已知 $M = 0$ ，代入式(3)可知，在 $T > T_C$ 时 $a > 0$ 。

在 $T < T_C$ 时， $M \neq 0$ ，即取非零解 $M = \pm \sqrt{-\frac{a}{b}}$ ，代入式(3)可知，在 $T < T_C$ 时 $a < 0$ 。

序参量在 T_C 处连续地由零转变到非零，故在 $T = T_C$ 处应有 $a = 0$ 。在临界点的邻域可以简单地假设：

$$a = a_0 \left(\frac{T - T_C}{T_C} \right) = a_0 t, a_0 > 0 \quad (5)$$

和

$$b(T) = b(\text{常量}) \quad (6)$$

由于式(4)给出的 $M = \pm \sqrt{-\frac{a}{b}}$ 应是实数，而在 $T < T_C$ 时 $a < 0$ ，故常数 $b > 0$ 。

将式(5)和式(6)代入式(4)可知，在临界点的邻域，单轴铁磁体的自发磁化强度 M 为：

$$\begin{cases} M = 0, & t > 0 \\ M = \pm \left(\frac{a_0}{b} \right)^{1/2} (-t)^{1/2}, & t < 0 \end{cases} \quad (7)$$

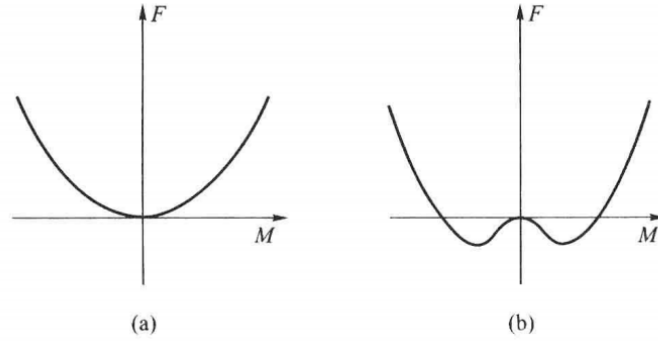
可知，在 T_C 的两侧热力学函数各存在一个分支。在 $T > T_C$ 的无序相($a > 0, b > 0$)，朗道自由能的极小在 $M = 0$ 处，即无序相的自由能为：

$$F = F_0, T > T_C \quad (8)$$

在 $T < T_C$ 的有序相($a < 0, b > 0$)，朗道自由能的极小在 $M = \pm\sqrt{-\frac{a}{b}}$ 处，即有序相的自由能为：

$$F = F_0 - \frac{a^2}{4b}, T < T_C \quad (9)$$

在临界点 $T = T_C$ ($a = 0, b > 0$)，自由能的两个分支重合。下图画出了朗道自由能在 $T > T_C$ (a)和 $T < T_C$ (b)随 M 的变化曲线。



① β

由式(7)知： $\beta = \frac{1}{2}$.

② α, α'

存在外磁场的情形下，若体积变化可忽略，铁磁体自由能的自然变量是温度 T 和磁化强度 M 。自由能的全微分：

$$dF = -SdT + \mu_0 HdM \quad (10)$$

因此

$$\mu_0 H = \left(\frac{\partial F}{\partial M} \right)_T = aM + bM^3 \quad (11)$$

$$T > T_C \text{ 时, } M_0 = 0, S_{T>T_C} = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{M_0} = - \frac{dF_0}{dT};$$

$$T < T_C \text{ 时, } M_0 = \pm \sqrt{-\frac{a}{b}},$$

$$S_{T<T_C} = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{M_0} = - \frac{dF_0}{dT} - \frac{1}{2} M_0^2 \frac{da}{dT} - \frac{1}{4} M_0^4 \frac{db}{dT} = - \frac{dF_0}{dT} + \frac{a_0^2}{2b} \frac{T - T_C}{T_C^2}$$

$$\Rightarrow C_{H=0} = C_{M_0} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{M_0} = \begin{cases} -T_C \frac{\partial^2 F_0}{\partial T^2} \Big|_{T_C}, & T > T_C \\ \frac{a_0^2}{2bT_C} - T_C \frac{\partial^2 F_0}{\partial T^2} \Big|_{T_C}, & T < T_C \end{cases}$$

由 $t \rightarrow 0^+, t \rightarrow 0^-$ 时 $\frac{\partial^2 F_0}{\partial T^2}$ 均有限可得, 在 $T = T_C$ 处两相比热容之差为:

$$c(t \rightarrow 0^-) - c(t \rightarrow 0^+) = \frac{a_0^2}{2bT_C} \quad (12)$$

上式表明, 有序相比热容大于无序相比热容, 且在 $t = 0$ 处比热容的突变是有限的。

由此, 临界指数 $\alpha = \alpha' = 0$.

③ γ, γ'

假设外磁场十分弱, 朗道自由能表达式仍然近似适用。将式(11)对 H 求偏导, 可得磁化率:

$$\chi = \left(\frac{\partial M}{\partial H} \right)_T = \frac{\mu_0}{(a + 3bM^2)} = \begin{cases} \frac{\mu_0}{a} t^{-1}, & t > 0 \\ \frac{\mu_0}{2a_0} (-t)^{-1}, & t < 0 \end{cases} \quad (13)$$

$$\Rightarrow \gamma = \gamma' = 1$$

④ δ

在 $T = T_C$ 即 $a = 0$ 时, 式(11)给出:

$$H \propto M^3 \Rightarrow \delta = 3 \quad (14)$$

综上, 对于单轴铁磁体, 朗道理论导出了描述其临界行为的式子, 所得临界指数为:

$$\alpha = \alpha' = 0, \beta = \frac{1}{2}, \gamma = \gamma' = 1, \delta = 3 \quad (15)$$

可以发现, 朗道自由能的展开表达式含有与具体系统特性有关的参量 a, b . 但临界指数却与参量 a, b 无关, 显示物质系统在临界点邻域行为的普适性。

不过目前实验结果和理论分析表明, 临界指数与物质系统的空间维数 d 有关, 而朗道理论的临界指数与空间维数无关, 普适性过高。

此外, 由于作为热力学理论, 朗道理论将序参量看作是在整个系统中均匀而没有涨落的, 而实际上在连续相变临界点的邻域, 序参量往往有强烈的涨落。因此与实验值相比, 朗道理论给出的临界指数数值上也存在差异。

4 多元系的复相平衡和化学平衡

4.1 多元系的热力学函数和热力学方程

4.1.1 均匀系的基本热力学函数

设均匀系含有 k 个组元。

由于可能发生相变或化学变化, 因此引入物质的量 n_1, \dots, n_k 。

系统的三个基本热力学函数:

$$V = V(T, p, n_1, \dots, n_k)$$

$$U = U(T, p, n_1, \dots, n_k)$$

$$S = S(T, p, n_1, \dots, n_k)$$

若保持系统的温度和压强不变而令系统中各组元的物质的量都增为 λ 倍：

$$\begin{aligned} V(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) &= \lambda V(T, p, n_1, \dots, n_k) \\ U(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) &= \lambda U(T, p, n_1, \dots, n_k) \\ S(T, p, \lambda n_1, \dots, \lambda n_k) &= \lambda S(T, p, n_1, \dots, n_k) \end{aligned}$$

即体积，内能，熵都是各组元物质的量的一次齐函数。

齐函数的欧勒定理：

若函数 $f(x_1, \dots, x_k)$ 满足以下关系：

$$f(\lambda x_1, \dots, \lambda x_k) = \lambda^m f(x_1, \dots, x_k)$$

则此函数称为 x_1, \dots, x_k 的 m 次齐函数。将上式对 λ 求导后再令 $\lambda = 1$,可得：

$$\sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = m f$$

由此由欧勒定理可知：

$$\begin{aligned} V &= \sum_i n_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \\ U &= \sum_i n_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \\ S &= \sum_i n_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} \end{aligned}$$

式中偏导数的下标 n_j 指除 i 组元外的其它全部组元。定义：

$$v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}, \quad u_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}, \quad s_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$$

v_i, u_i, s_i 分别称为 i 组元的偏摩尔体积、偏摩尔内能和偏摩尔熵，物理意义：

在保持温度，压强和其它组元物质的量不变的条件下，增加 1 mol 的 i 组元物质时,系统的体积(内能，熵)的增量。由此，

$$\begin{aligned} V &= \sum_i n_i v_i \\ U &= \sum_i n_i u_i \\ S &= \sum_i n_i s_i \end{aligned}$$

任何广延量都是各组元物质的量的一次齐函数，如吉布斯函数 G ：

$$G = \sum_i n_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} = \sum_i n_i \mu_i \quad \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$$

μ_i 是 i 组元的偏摩尔吉布斯函数，也称为 i 组元的化学势，是强度量，与温度，压强及各组元的相对比例有关。

4.1.2 多元均匀系的热力学基本方程

求吉布斯函数 $G = G(T, p, n_1, \dots, n_k)$ 的全微分, 得:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} dp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j} dn_i$$

式中偏导数的下标 n_i 指全部 k 个组元, n_j 指除 i 组元外的其它全部组元。

在所有组元的物质的量都不发生变化的条件下, 已知

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_i} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_i} = V$$

因此吉布斯函数的全微分:

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$$

由 $U = G + TS - pV$:

$$dU = TdS - pdV + \sum_i \mu_i dn_i$$

上式即为多元系的热力学基本方程。

类似地,

$$\begin{aligned} dH &= TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \\ dF &= -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dn_i \\ dJ &= -SdT - pdV - \sum_i n_i d\mu_i \quad (J = F - \sum_i n_i \mu_i) \\ dG &= \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i \quad (G = \sum_i n_i \mu_i) \end{aligned}$$

可得:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_i} \right)_{S, p, n_j} = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j}$$

$dG = \sum_i n_i d\mu_i + \sum_i \mu_i dn_i$ 与 $dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$ 联立:

$$\text{吉布斯关系: } SdT - Vdp + \sum_i n_i d\mu_i = 0$$

上式指出, 在 $k+2$ 个强度量 $T, p, \mu_i (i=1, 2, \dots, k)$ 中, 只有 $k+1$ 个是独立的。

4.1.3 多元复相系的热力学基本函数和热力学基本方程

对于多元复相系, 每一个相(α)各有其热力学函数和热力学基本方程。

根据广延量的性质, 整个复相系的体积、内能、熵、 i 组元的物质的量:

$$V = \sum_{\alpha} V^{\alpha}, \quad U = \sum_{\alpha} U^{\alpha}, \quad S = \sum_{\alpha} S^{\alpha}, \quad n_i = \sum_{\alpha} n_i^{\alpha}$$

若不同相的 T, p 不相等, 则整个复相系不存在总的焓、自由能、吉布斯函数;

若各相压强相同, $H = \sum_{\alpha} H^{\alpha}$;

若各相温度相同, $F = \sum_{\alpha} F^{\alpha}$;

若各相温度和压强都相同, $G = \sum_{\alpha} G^{\alpha}$.

4.2 多元系的复相平衡条件

设两相 α 和 β 都含有 k 个组元, 这些组元之间不发生化学反应, 且已满足热平衡条件和力学平衡条件, 即两相温度和压强相同, 且温度和压强保持不变。

设想系统发生一个虚变动, 两相各组元的物质的量发生改变, 分别为 δn_i^{α} 和 δn_i^{β} ($i = 1, \dots, k$).

不发生化学反应的情形下应有:

$$\delta n_i^{\alpha} + \delta n_i^{\beta} = 0 \quad (i = 1, 2, \dots, k)$$

两相的吉布斯函数在虚变动中的变化:

$$\begin{aligned} \delta G^{\alpha} &= \sum_i \mu_i^{\alpha} \delta n_i^{\alpha} \\ \delta G^{\beta} &= \sum_i \mu_i^{\beta} \delta n_i^{\beta} \end{aligned}$$

总吉布斯函数的变化:

$$\delta G = \delta G^{\alpha} + \delta G^{\beta} = \sum_i (\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta}) \delta n_i^{\alpha}$$

平衡态的吉布斯函数最小, 因此 $\delta G = 0$:

$$\mu_i^{\alpha} = \mu_i^{\beta} \quad (i = 1, 2, \dots, k)$$

上式即为多元系的相变平衡条件。即系统达到平衡时, 两相中各组元的化学势必须分别相等。

若平衡条件不满足, 则系统将发生相变, 朝着使 $(\mu_i^{\alpha} - \mu_i^{\beta}) \delta n_i^{\alpha} < 0$ 的方向进行。

P.S.:

有些物质可制作半透膜。当两相用固定的半透膜隔开, 若半透膜只允许 i 组元通过而不让任何其它组元通过: 到达平衡时两相温度必须相等, i 组元在两相中的化学势必须相等。

由于半透膜可以承受两边的压强差, 因此平衡时两相的压强不必相等。

其它组元由于无法通过半透膜, 平衡时它们在两相的化学势也不一定相等。

这种平衡称为膜平衡。

4.3 吉布斯相律

设多元复相系有 φ 个相, 每相有 k 个组元, 它们之间不起化学反应。

为确定 α 相的强度量性质, 除温度 T 和压强 p 外, 应该用描述各组元相对比例的强度量变量 x_i^{α} 作为状态参量, 其定义为:

$$x_i^\alpha = \frac{n_i^\alpha}{n^\alpha}$$

式中 $n^\alpha = \sum_{i=1}^k n_i^\alpha$ 是 α 相中的总物质的量。

x_i^α 称为 α 相中 i 组元的摩尔分数，满足以下关系：

$$\sum_{i=1}^k x_i^\alpha = 1$$

由上式知， k 个 x_i^α 中只有 $k-1$ 个是独立的，加上温度和压强，描述 α 相共需 $k+1$ 个强度量变量。

如需确定 α 相广延量的数值，还需增加一个变量，如该相的总物质的量 n^α ，共 $k+2$ 个变量。

假定每一相都有 k 个组元，即每一相都有 $k+1$ 个强度变量。整个系统有 φ 个相，共有 $(k+1)\varphi$ 个强度量变量。这些变量要满足热平衡条件，力学平衡条件，相变平衡条件：

热平衡条件：

$$T^1 = T^2 = \dots = T^\varphi$$

力学平衡条件：

$$p^1 = p^2 = \dots = p^\varphi$$

相变平衡条件：

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \dots = \mu_i^\varphi \quad (i = 1, 2, \dots, k)$$

三个平衡条件共 $(k+2)(\varphi-1)$ 个方程，因此总数为 $(k+1)\varphi$ 个的强度量变量中可以独立改变的只有 f 个。

$$f = (k+1)\varphi - (k+2)(\varphi-1) = k+2-\varphi.$$

上式即为吉布斯相律， f 称为多元复相系的自由度数，是多元复相系可以独立改变的强度量变量的数目。

若某一相的组元少了一个，系统的强度量变量将减少一个，但相变平衡条件式必然也减少一个，但总自由度数仍然是上式中的 f ，只不过此时 k 是复相系中的总组元数。

例：

② 对于水的单元系：

水溶液单相： $k=1, \varphi=1, f=2$ ，温度和压强为两个独立变量；

水溶液和水蒸气两相： $k=1, \varphi=2, f=1$ ，会得到两相平衡曲线；

冰/水溶液/水蒸气： $k=1, \varphi=3, f=0$ ，会得到三相点。

② 盐的水溶液：

单相存在时： $k=2, \varphi=1, f=3$ ，溶液的温度，压强和盐的浓度 x 在一定范围内都可以独立改变；

当溶液与水蒸气平衡时： $k=2, \varphi=2, f=2$ ，水蒸气的饱和蒸气压随温度和溶液中盐的浓度而变，即只有温度与浓度两个独立参量；

具有某一浓度的溶液被冷却到一定温度时，冰开始从溶液中结晶析出，此时溶液、水蒸气、冰三相平衡共存：
 $k=2, \varphi=3, f=1$ ，溶液的冰点和饱和蒸气压都取决于盐的浓度。当冰从溶液中析出后，溶液中盐的浓度升高，溶液的冰点和饱和蒸气压也相应下降。因此三相平衡时只有浓度是独立参量；

当溶液中盐的浓度升高到一定数值时，溶液达到饱和，盐开始从溶液中结晶析出，此时四相共存： $k = 2, \varphi = 4, f = 0$ 。在盐结晶析出的同时，冰也继续结晶而析出，溶液中盐的浓度始终为饱和浓度。因此四相平衡共存时具有确定的浓度、温度和饱和蒸气压，称为四相点。

4.4 二元系相图举例

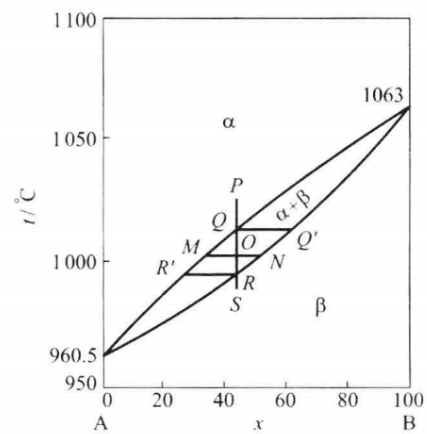
对于二元系，每相需要三个强度量来描述状态：温度 T 、压强 p 、组元的摩尔分数或质量百分比

$$x = \frac{n_i}{n_1 + n_2} \text{ 或 } x = \frac{100m_i}{m_1 + m_2} \%$$

取 T, p, x 为三维空间的直角坐标，则可画出二元系的相图。通常固定温度或压强，在平面上画出二元系的相图。

4.4.1 金-银合金相图(无限固溶体)

若两种金属在固相可以任意的比例互相溶解，这种合金称为无限固溶体，银和金就非常接近，如下图(p 一定)。



考虑合金从液相凝固为固相的冷却过程：

二元合金以液相单相存在时，由相律可知自由度为3， p, T, x 在一定范围内是独立的变量，代表点处在 α 表示的液相区。

设合金初态为P点，冷却时沿直线下降，到达Q点开始凝固。温度由Q经O降到R，液固两相共存，到达R点完全变为固相。

两相共存区在图中以 $\alpha + \beta$ 表示。由此可知，与单元系在给定压强下具有确定的凝固点不同，此处的凝固过程是在由Q至R的一个温度范围内完成的。该温度范围与合金的成分(P点横坐标)有关。同时，在一定的温度下，共存的两相成分是不同的。

根据相律，二元系两相共存时自由度为二，即在给定的 p, T 下，液相和固相的成分是确定的。

在R点以下的温度，合金处在单一的固相，自由度为3，代表点处在 β 表示的固相区。

相图中每点均指代平衡状态。如Q点液相成分由Q点给出，固相成分由Q'点给出；O点固相成分由N给出，液相成分由M给出。这意味着，通过原子在固体中的扩散，在降温过程中固相各部分的成分能够不断调整，始终保持整个固相具有均匀的成分。(理想极限情况)

相图中也可以求出系统中各相的质量比例：

当合金处在O点状态时，记M点横坐标为 x^α ，N点横坐标为 x^β ，液相质量为 m^α ，固相质量为 m^β ，则可证明：

$$\frac{m^\alpha}{m^\beta} = \frac{\overline{ON}}{\overline{MO}}$$

上式称为杠杆定则。

证明：

合金总质量为 $m^\alpha + m^\beta$ ，整体中B的成分为 x 。因此：

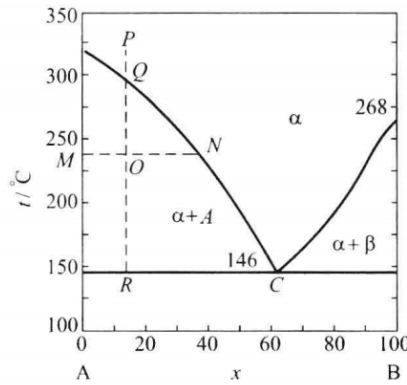
$$(m^\alpha + m^\beta)x = m^\alpha x^\alpha + m^\beta x^\beta$$

即

$$m^\alpha(x - x^\alpha) = m^\beta(x^\beta - x) \Rightarrow \frac{m^\alpha}{m^\beta} = \frac{x^\beta - x}{x - x^\alpha} = \frac{\overline{ON}}{\overline{MO}}$$

4.4.2 镉-铋合金相图

此类相图中，液相 α 中两组元A和B可以具有任意的比例，但在固相中A和B完全不相溶。



设合金从P点状态冷却到Q点，开始有纯A的固相出现。由Q经O到R，液相与纯A两相共存。液相中B组元的成分沿液相线QC连续地改变，液固两相的质量比例由杠杆定则给出。

例如在O点，液相质量 m^α 与纯A质量 m^A 之比：

$$\frac{m^\alpha}{m^A} = \frac{\overline{MO}}{\overline{ON}}$$

冷却至R状态时，若继续散热，除先前析出的A晶粒外，A晶粒和B晶粒还以 x^C 的比例同时结晶出来，形成A相，B相和成分为 x^C 的液相三相共存。

C点称为低共熔点，按 x^C 的比例同时结晶出来的A晶粒和B晶粒的机械混合物称为共晶体。

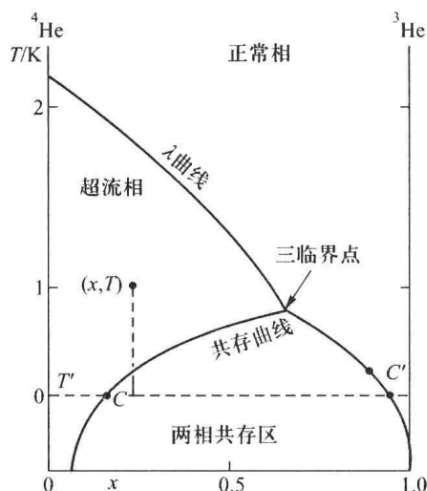
4.4.3 液³He-⁴He相图

此类物质不能形成单一的液相。下图为1 atm下液³He-⁴He的相图。横坐标为³He的浓度 $x = \frac{n_3}{n_3 + n_4}$ ，其中 n_3 和 n_4 分别为³He和⁴He的原子数。

图中超流相和正常相的分界线称为 λ 线，在 λ 线上两相之间的转变是第二类相变。

λ 线与T轴交于2.18 K，是纯液⁴He的超流相与正常相的转变温度。转变温度随 x 的增加而降低，终止于三临界点。在三临界点以下的温度范围，超流相与正常相的转变是第一类相变。三临界点是二类相变线一类相变线的交点。

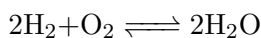
在两相共存区中，温度为 T' 时，超流相与正常相中 ^3He 的浓度分别由 C 和 C' 的 x 代表。由于富含 ^3He 的正常相密度较低，两相共存时正常相浮在超流相上面。



4.5 化学平衡条件

4.5.1 单相化学反应的描述

例如高温下氢、氧和水可以发生合成和分解的过程：



该反应在热力学中常常写作：



式中带有正系数的组元称为生成物，带有负系数的组元称为反应物。

单相化学反应方程的一般形式为：

$$\sum_i \nu_i A_i = 0$$

式中 A_i 是 i 组元的分子式， ν_i 是在反应方程中 i 组元的系数。

化学反应中各组元物质的量的改变与各组元在反应方程中的系数成正比。

令 dn 表示共同的比例因子，必有：

$$dn_i = \nu_i dn \quad (i = 1, 2, \dots, k)$$

$dn > 0$ 时，反应正向进行，反之逆向进行。

4.5.2 反应热

以 h_i 表示 i 组元的偏摩尔焓，则在等温等压条件下发生化学反应后，系统焓的改变为：

$$\Delta H = \sum_i \nu_i h_i$$

等压过程中，焓的增加等于系统在过程中从外界吸收的热量。以 Q_P 表示等压条件下发生化学反应时系统从外界吸收的热量，即有：

$$Q_P = \Delta H$$

Q_P 称为化学反应的定压反应热。

由于焓是态函数，在初态和终态给定后系统焓的变化 ΔH 便具有确定值，与系统由初态到达终态的过程无关。由此，若一个反应可以通过不同的两组中间过程达到，两组过程的反应热应相等，此结果便被称为赫斯定律。

4.5.3 平衡条件

假设反应是在等温等压条件下进行，设想系统发生一个虚变动，在虚变动中 i 组元物质的量的改变 δn_i 为：

$$\delta n_i = \nu_i \delta n \quad (i = 1, 2, \dots, k)$$

由此虚变动所引起的系统的吉布斯函数改变为：

$$\delta G = \sum_i \mu_i \delta n_i = \delta n \sum_i \nu_i \mu_i$$

在等温等压条件下，平衡态的吉布斯函数最小，必有 $\delta G = 0$ 。由此可得：

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

上式即为单相化学反应的化学平衡条件。若平衡条件未能满足，则反应就会进行。

反应进行的方向必使吉布斯函数减少，即

$$\delta n \sum_i \nu_i \mu_i < 0$$

由此可见，若 $\sum_i \nu_i \mu_i < 0$ ，反应将正向进行($\delta n > 0$)；若 $\sum_i \nu_i \mu_i > 0$ ，反应将逆向进行($\delta n < 0$)。

4.5.4 反应度

若给定初态下各组元的物质的量 n_1^0, \dots, n_k^0 ，终态各组元的物质的量将为：

$$n_i = n_i^0 + \nu_i \Delta n \quad (i = 1, 2, \dots, k)$$

只要定出参量 Δn ，就可以由上式确定终态各组元的物质的量。

由于任何 n_i 都不能为负值，因此：

以 Δn_a 表示任何 n_i 均为非负值时 Δn 的最大值， Δn_a 相应于反应正向进行的最大限度；

以 Δn_b 表示任何 n_i 均为非负值时 Δn 的最小值， Δn_b 相应于反应逆向进行的最大限度。

定义反应度：

$$\varepsilon = \frac{\Delta n - \Delta n_b}{\Delta n_a - \Delta n_b}$$

当反应正向进行到最大限度时， $\varepsilon = 1$ ；当反应逆向进行到最大限度时， $\varepsilon = 0$ 。

若由化学平衡条件求得的 Δn 满足 $\Delta n_b \leq \Delta n \leq \Delta n_a$ ，反应就达到平衡；若由化学平衡条件求得的 Δn 大于 Δn_a 或小于 Δn_b ，反应将由于某组元物质的耗尽而停止。此时系统并不满足化学平衡条件而化学反应已经完成，反应度为1或0。

4.6 混合理想气体的性质

4.6.1 混合理想气体的物态方程

设混合气体含有 k 个组元，各组元的物质的量分别为 n_1, \dots, n_k . 混合气体的温度为 T ，体积为 V .

实验表明，混合气体的压强等于各组元的分压之和：

$$p = \sum_i p_i$$

上式称为道尔顿分压定律，式中 p_i 是 i 组元的分压，它是 n_i mol 的 i 组元单独存在，且与混合气体具有相同温度和体积时的压强。该定律对实际气体并不完全正确，只是低压下的极限性质，因而只适用于混合理想气体。

由理想气体的物态方程：

$$p_i = n_i \frac{RT}{V}$$

因此有：

$$pV = (n_1 + n_2 + \dots + n_k)RT$$

此式即为混合理想气体的物态方程。

以上两式对比可得：

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n_1 + \dots + n_k} = x_i$$

式中 x_i 为 i 组元的摩尔分数。

4.6.2 混合理想气体的热力学函数

① 化学势

假设一半透膜允许 i 组元通过，一边是混合气体，另一边是纯 i 组元气体。达到平衡时，两边的温度， i 组元的化学势和 i 组元在两边的分压都要相等，即有：

$$\mu_i = \mu'_i(T, p_i)$$

由理想气体性质可得：

$$\mu_i = \mu'_i = RT(\varphi_i + \ln p_i) = RT[\varphi_i + \ln(x_i p)]$$

其中

$$\varphi_i = \frac{h_{i0}}{RT} - \int \frac{dT}{RT^2} \int c_{pi} dT - \frac{s_{i0}}{R}$$

c_{pi} 是 i 组元理想气体的定压摩尔热容， h_{i0} 和 s_{i0} 是 i 组元理想气体摩尔焓常量和摩尔熵常量。

若理想气体的热容可看作常量，则可得：

$$\varphi_i = \frac{h_{i0}}{RT} - \frac{c_{pi}}{R} \ln T + \frac{c_{pi} - s_{i0}}{R}$$

因此，混合理想气体的吉布斯函数为：

$$G = \sum_i n_i \mu_i = \sum_i n_i RT [\varphi_i + \ln(x_i p)]$$

同时, 由 $dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i$:

$$V = \frac{\partial G}{\partial p} = \frac{\sum_i n_i RT}{p}$$

此式正是混合理想气体的物态方程。

② 其他函数

由 $S = -\frac{\partial G}{\partial T}$ 得:

$$S = \sum_i n_i \left[\int c_{pi} \frac{dT}{T} - R \ln(x_i p) + s_{i0} \right]$$

上式表明, 混合理想气体的熵等于各组元的分熵之和。 i 组元的分熵是 n_i mol 的 i 组元单独存在且与混合理想气体有相同温度和体积时的熵。

由 $H = G - T \frac{\partial G}{\partial T}$ 得:

$$H = \sum_i n_i \left(\int c_{pi} dT + h_{i0} \right)$$

上式说明, 混合理想气体的焓是各组元的分焓之和。

(若各组元混合前具有混合理想气体的温度和压强, 气体的混合过程就是一个等温等压扩散过程。由于等压过程中吸收的热量等于系统焓的增量, 因此根据上式, 理想气体在混合前后的焓值相等, 所以理想气体在等温等压混合过程中与外界没有热量交换, 是一个绝热过程。)

由 $U = G - T \frac{\partial G}{\partial T} - p \frac{\partial G}{\partial p}$:

$$U = \sum_i n_i \left(\int c_{Vi} dT + u_{i0} \right)$$

上式表明, 混合理想气体的内能等于分内能之和。

从微观角度看, 混合理想气体的压强(内能, 焓)等于其分压(分内能, 分焓)之和的原因是, 在理想气体中分子之间没有相互作用。

③ 熵

由②中第一个式子可得:

$$S = \sum_i n_i \left(\int c_{pi} \frac{dT}{T} - R \ln p + s_{i0} \right) + C \quad (16)$$

$$C = -R \sum_i n_i \ln x_i \quad (17)$$

由于 $x_i < 1$ ，式 C 必大于0。式(16)右方第一项是各组元气体单独存在且混合理想气体的温度和压强时的熵之和，因此右方第二项 C 是各组元气体在等温等压混合后的熵增。即理想气体的等温等压混合是一个不可逆过程。

假设有两气体，物质的量各为 n ，令它们在等温等压下混合。由式(17)可知，混合后的熵增为：

$$C = 2nR \ln 2 \quad (18)$$

此结果与气体的具体性质无关。

需要注意的是，由于使用膜平衡条件时的 \sum_i 是对不同的气体求和，因此式(17),(18)仅适用于不同气体。对于同种气体，由熵的广延性可知，“混合”后气体的熵应等于“混合”前两气体的熵之和。因此，由性质任意接近的两种气体过渡到同种气体，熵增由 $2nR \ln 2$ 突变为0，这称为吉布斯佯谬。

吉布斯佯谬是经典统计物理所不能解释的，在量子统计物理中才得到透彻的解释。

4.6.3 理想溶液

亨利定律：稀溶液中某溶质蒸气的分压与该溶质在溶液中的摩尔分数成正比。

若在任何浓度下亨利定律均成立，则溶液称为理想溶液。

将稀溶液的饱和蒸气看作混合理想气体，根据上述讨论，蒸气中 i 组元的化学势为

$$\mu_i = RT[\varphi_i(T) + \ln p_i]$$

以 x_i^L 表示溶液中 i 溶质的摩尔分数，有

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial x_i^L} \right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p_i} \right)_{T,p} \left(\frac{\partial p_i}{\partial x_i^L} \right)_{T,p} = \frac{RT}{p_i} \left(\frac{\partial p_i}{\partial x_i^L} \right)_{T,p} = RT \frac{\partial}{\partial x_i^L} \ln p_i = \frac{RT}{x_i^L}$$

最后一步运用了亨利定律，积分得

$$\mu_i(T, p) = g_i(T, p) + RT \ln x_i^L \quad (19)$$

式中 $g_i(T, p)$ 是待定函数。上式给出了溶质 i 蒸气的化学势。

平衡时组元 i 在两相中化学势相等，因此上式也是稀溶液中溶质的化学势。对于理想溶液，上式适用于包括溶剂在内的任何组元。

令 $x_i^L \rightarrow 1$ ，知 $g_i(T, p)$ 是纯 i 组元的化学势。

4.7 理想气体的化学平衡

4.7.1 质量作用定律

化学反应 $\sum_i \nu_i A_i = 0$ 的平衡条件为

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0$$

将混合理想气体各组元的化学势 μ_i 代入上式得

$$RT \sum_i \nu_i [\varphi_i(T) + \ln p_i] = 0 \quad (20)$$

定义

$$\ln K_p = - \sum_i \nu_i \varphi_i(T) \quad (21)$$

K_p 称为化学反应的定压平衡常量，简称平衡常量，它是温度的函数。利用 K_p 可以将平衡条件表示为

$$\prod_i p_i^{\nu_i} = K_p(T) \quad (22)$$

上式给出的气体反应达到平衡时各组元分压之间的关系，称为质量作用律。

将 $p_i = x_i p$ 代入式(22)得

$$\prod_i x_i^{\nu_i} = K(T, p) \quad (23)$$

式中的 $K(T, p)$ 与 K_p 的关系为

$$K(T, p) = p^{-\nu} K_p, (\nu = \sum_i \nu_i) \quad (24)$$

$K(T, p)$ 是温度和压强的函数，也称为平衡常量。对于 $\nu = 0$ 的气体反应， $K(T, p) = K_p$ ，这时 $K(T, p)$ 只是温度的函数。式(23)给出达到平衡时各组元的摩尔分数之间的关系，是质量作用律的另一表达式。根据式(22)和(23)，达到平衡后混合理想气体中各组元的分压的连乘积与各组元的初始分压无关。

此外，可以注意到理想溶液的化学平衡条件也具有质量作用律的形式。

若平衡条件(22)未被满足，反应就要进行，反应正向进行的条件：

$$\sum_i \nu_i \mu_i < 0 \quad (25)$$

即

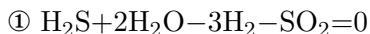
$$\sum_i \nu_i (\varphi_i + \ln p_i) < 0 \quad \text{或} \quad \prod_i p_i^{\nu_i} < K_p \quad (26)$$

4.7.2 平衡常量的热力学公式

$$\begin{aligned} \ln K_p &= - \sum_i \nu_i \varphi_i(T) = - \sum_i \nu_i \left[\frac{H_{mio}}{RT} - \int \frac{dT}{RT^2} \int c_{pim} dT - \frac{S_{mio}}{R} \right] \\ &= - \frac{\sum_i \nu_i H_{mio}}{RT} + \frac{1}{R} \sum_i \nu_i \int \frac{dT}{RT^2} \int c_{pim} dT + \frac{\sum_i \nu_i S_{mio}}{R} \\ &= - \frac{A}{T} + C \ln T + B \end{aligned}$$

$$A = \frac{\sum_i \nu_i H_{mio}}{R}, \quad B = \sum_i \frac{\nu_i (S_{mio} - c_{pim})}{R}, \quad C = \frac{\sum_i \nu_i c_{pim}}{R}$$

4.7.3 质量作用定律的应用



假定初始状态:

$$n_{\text{H}_2\text{S}}^0 = 0.5 \text{ mol}, n_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0.75 \text{ mol}, n_{\text{H}_2}^0 = 2 \text{ mol}, n_{\text{S}_2\text{O}}^0 = 1 \text{ mol}$$

最终平衡态:

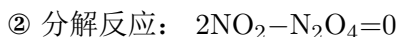
$$n_{\text{H}_2\text{S}}^0 = 0.5 + \Delta n \text{ mol}, n_{\text{H}_2\text{O}}^0 = 0.75 + 2\Delta n \text{ mol}, n_{\text{H}_2}^0 = 2 - 3\Delta n \text{ mol}, n_{\text{S}_2\text{O}}^0 = 1 - \Delta n \text{ mol}$$

$$n = \sum_i n_i = 4.25 - \Delta n, \quad x_i = \frac{n_i}{n}$$

$$\prod_i x_i^{\nu_i} = p^{-\sum_i \nu_i} K_p \Rightarrow$$

$$\frac{(0.5 + \Delta n)(0.75 + 2\Delta n)^2(4.25 - \Delta n)}{(2 - 3\Delta n)^3(1 - \Delta n)} = pK_p(T) \quad (27)$$

则可求出 Δn .



初态: $n_{\text{NO}_2} = 0 \text{ mol}$ $n_{\text{N}_2\text{O}_4} = n_0 \text{ mol}$

反应度/分解度: $\varepsilon = \frac{\Delta n}{n_0}$

终态: $n_{\text{NO}_2} = 2n_0\varepsilon \text{ mol}$ $n_{\text{N}_2\text{O}_4} = n_0(1 - \varepsilon) \text{ mol}$ 总物质的量: $n = n_0(1 + \varepsilon)$

摩尔分数: $\chi_{\text{NO}_2} = \frac{2\varepsilon}{1 + \varepsilon}$ $\chi_{\text{N}_2\text{O}_4} = \frac{1 - \varepsilon}{1 + \varepsilon}$

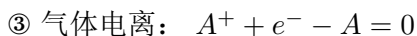
$$\prod_i x_i^{\nu_i} = p^{-\sum_i \nu_i} K_p \Rightarrow$$

$$\left(\frac{2\varepsilon}{1 + \varepsilon} \right)^2 / \frac{1 - \varepsilon}{1 + \varepsilon} = p^{-1} K_p(T) \Rightarrow \frac{4\varepsilon^2}{1 - \varepsilon^2} p = K_p(T) \quad (28)$$

在分解问题中, 分解度可以由气体的密度定出, 易证:

$$\varepsilon = \frac{\rho_0}{\rho_e} - 1$$

其中 ρ_0 和 ρ_e 分别是初态和终态时气体的密度。



初态: $n_{\text{A}^+} = 0$ $n_{\text{e}^-} = 0$ $n_{\text{A}} = n_0$

设反应度/电离度为 ε

终态: $n_{\text{A}^+} = n_0\varepsilon$ $n_{\text{e}^-} = n_0\varepsilon$ $n_{\text{A}} = n_0(1 - \varepsilon)$ 总物质的量 $n = n_0(1 + \varepsilon)$

$$\prod_i x_i^{\nu_i} = p^{-\sum_i \nu_i} K_p \Rightarrow$$

$$\frac{\varepsilon^2}{1 - \varepsilon^2} = K_p(T)p^{-1} \Rightarrow \varepsilon = \sqrt{\frac{K_p/p}{1 + K_p/p}} = \sqrt{\frac{1}{1 + p/K_p(T)}} \quad (29)$$

若将 A, A^+, e^- 均视为单原子理想气体:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{C_p}{R} \ln T + B \quad (30)$$

则有 Saha ionization equation:

$$\varepsilon = \frac{1}{\sqrt{1 + bpT^{-\frac{5}{2}} e^{\frac{\Delta H_0}{RT}}}} \quad (31)$$

式中 ΔH_0 是摩尔电离能, b 是常量。该式给出了电离度与电离能及温度和压强的关系。

由公式知, 当热运动能量小于电离能($RT < \Delta H_0$)时, 电离度 ε 很小。电离度随温度的升高和压强的减小而增大。)

4.8 热力学第三定律

4.8.1 表述

① 能斯特定理(能氏定理):

凝聚系的熵在等温过程中的改变随热力学温度趋于零, 即:

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$$

式中 $(\Delta S)_T$ 指在等温过程中熵的改变。

② 绝对零度不能达到原理:

不可能通过有限的步骤使一个物体冷却到热力学温度的零度。

③ 绝对熵:

系统的熵随温度趋于绝对零度而趋于零。

4.8.2 低温化学反应

对于一个化学反应, 定义等温等压过程中反应的亲和势等于其吉布斯函数的减少量:

$$A = -\Delta G$$

对于等温等容条件下的化学反应, 化学亲和势是自由能的减少量。

Thomson-Berthelot原理(经验规律):

化学反应是朝着放热即 $\Delta H < 0$ 的方向进行的。

于是, 在低温下(部分甚至在室温附近), $\Delta G < 0$ 和 $\Delta H < 0$ 两个不同的判据往往得到相似的结论。

解释:

在等温过程中:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

由于 ΔS 有界, 在 $T \rightarrow 0$ 时有 $\Delta G = \Delta H$, 将上式两端同除 T , 得:

$$\frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \Delta S$$

应用洛必达法则，得：

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_0 - \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_0 = \lim_{T \rightarrow 0} \Delta S$$

若假设 $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$ ，则 ΔH 和 ΔG 在 $T \rightarrow 0$ 处不但相等，而且有相同的偏导数。

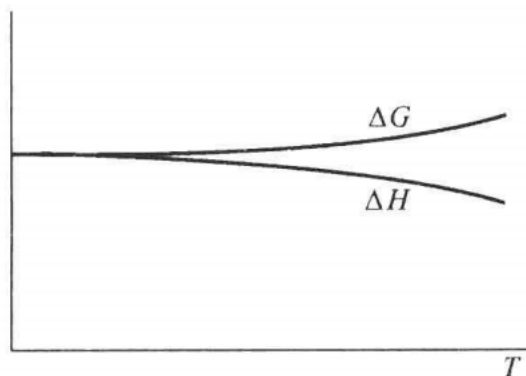
再根据 $S = -\frac{\partial G}{\partial T}$ 和 $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$ 可知：

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_0 = -\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$$

因此可得：

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_0 = \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_0 = 0$$

上式表明， ΔG 和 ΔH 随 T 变化的曲线，在 $T \rightarrow 0$ 处不但相等相切，而且公切线与 T 轴平行，如下图。



因此，在上述假设下，在低温范围内 ΔH 和 ΔG 是近似相等的。也就解释了为什么由 $\Delta G < 0$ 和 $\Delta H < 0$ 两个不同的判据在低温下往往得到相似的结论。将该假设进一步推广到任意的等温过程，即得到能斯特定理。

在能斯特定理的表达式中以 T, y 表示状态参量，可表示为：

$$S(0, y_B) = S(0, y_A)$$

该式的含义为，当 $T \rightarrow 0$ 时，物质系统熵的数值与状态参量 y 的数值无关。（ y 的广义理解不仅包括体积/压强等的数值的改变，还包括系统处在不同的相或化学反应前后的反应物和生成物。）

4.8.3 应用

① $T \rightarrow 0$ 时，物质系统的热容趋于 0。

以 T, y 为状态参量，状态参量 y 不变时，热容可以表示为：

$$C_y = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_y = \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T} \right)_y$$

$T \rightarrow 0$ 时， $\ln T \rightarrow -\infty$ ，而 S 是有限的，由此可知：

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_y = 0$$

② $T \rightarrow 0$ 时，物质系统的熵与体积和压强无关，即：

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = 0$$

由麦克斯韦关系可得：

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0$$

即意味着，热力学温度趋于0时，物质的体胀系数 α 和压强系数 β 趋于零。

a) 将 y 理解为物质不同的相，意味着 $T \rightarrow 0$ 时两相的熵相等。因为对于一级相变，两相体积有突变，由克拉珀龙方程：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}$$

可知当 $T \rightarrow 0$ 时一级相变的相平衡曲线斜率为0。

b) 将不同的 y 理解为物质在化学反应前后的反应物和生成物。

则上述讨论告诉我们，热力学温度趋于0时，同一物质处在热力学平衡的一切形态具有相同的熵，是一个绝对常量，可以把该绝对常量取作0。以 S_0 表示该绝对常量，即有

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_0 = 0$$

③ 引入绝对熵：

在热力学第二定律引入熵函数时，熵函数可以含一个任意的相加常量。由于热力学第三定律，可以将熵函数表示为：

$$S(T, y) = S(0, y) + \int_0^T \frac{C_y(T)}{T} dT$$

又 $S(0, y)$ 与 y 无关，把该常量取作0后，上式化简为：

$$S(T, y) = \int_0^T \frac{C_y(T)}{T} dT$$

上式不含任意常量，称为绝对熵。

④ 能斯特定理不仅适用于稳定的平衡状态，也适用于亚稳的平衡状态。

硫在常压下相变温度 $T_0 = 367 \text{ K}$ 。 T_0 以上单斜晶是稳定的， T_0 以下正交晶是稳定的。若在 T_0 以上将单斜晶硫迅速冷却至 T_0 以下，样品将被冻结在单斜晶而处在亚稳态。

温度为 T_0 的单斜晶硫的熵 $S^m(T_0)$ 可以通过以下表达式计算：

$$S^m(T_0) = S^m(0) + \int_0^{T_0} \frac{C_p^m}{T} dT$$

$$S^m(T_0) = S^r(0) + \int_0^{T_0} \frac{C_p^r}{T} dT + \frac{L}{T_0}$$

式中上标m指单斜晶，r指正交晶，L表示两晶态的相变潜热。

在很低的温度下，有些物质处在冻结的非平衡态，其熵值不满足上式；某些液体被迅速冷却会转变为玻璃态，玻璃态粘度很高，弛豫时间很长而处在非平衡态，也不满足上式。

5 近独立粒子的最概然分布

5.1 粒子运动状态的经典描述

粒子的运动状态指它的力学运动状态。

若粒子遵从经典力学的运动规律，对粒子运动状态的描述称为经典描述；若粒子遵从量子力学的运动规律，对粒子运动状态的描述称为量子描述。

设粒子自由度为 r ，则任一时刻的力学状态由粒子的 r 个广义坐标 q_1, q_2, \dots, q_r 和与之共轭的 r 个广义动量 p_1, p_2, \dots, p_r 在该时刻的数值决定。粒子的能量 ε 是其广义坐标和广义动量的函数：

$$\varepsilon = \varepsilon(q_1, \dots, q_r; p_1, \dots, p_r)$$

μ 空间：以 $q_1, q_2, \dots, q_r; p_1, p_2, \dots, p_r$ 共 $2r$ 个变量为直角坐标构成的 $2r$ 维空间。

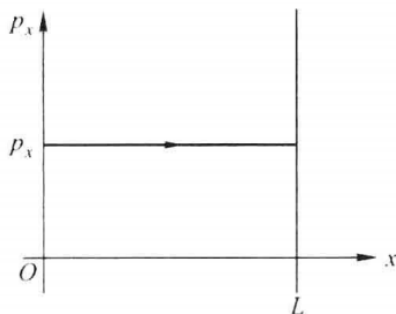
5.1.1 自由粒子

在不存在外场时，理想气体的分子或金属中的自由电子都可近似地看作自由粒子。

粒子在三维空间中自由度为3，坐标 (x, y, z) ，与之共轭的动量： $p_x = m\dot{x}$, $p_y = m\dot{y}$, $p_z = m\dot{z}$ 。

自由粒子的能量即为其动能： $\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$

对于一维自由粒子，容器长度为 L ，则 μ 空间：



5.1.2 一维线性谐振子

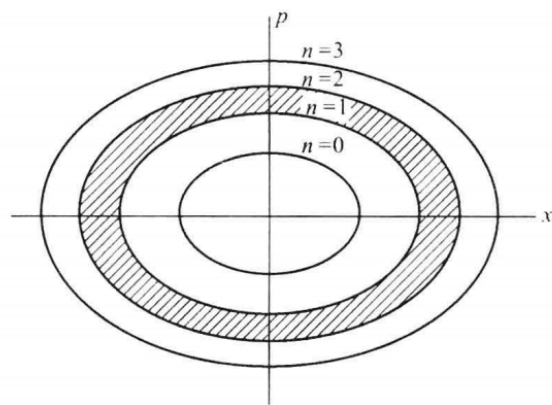
质量为 m 的粒子在弹性力 $F = -Ax$ 作用下，将沿 x 轴在 origin 附近作简谐运动，称为线性谐振子。

振动频率： $\omega = \sqrt{\frac{A}{m}}$ ；动量： $p = m\dot{x}$ ；能量： $\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{A}{2}x^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$

可写作椭圆方程的标准形式，即 μ 空间轨道：

$$\frac{p^2}{2m\varepsilon} + \frac{x^2}{\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}} = 1$$

不同能量对应不同椭圆：



5.1.3 转子

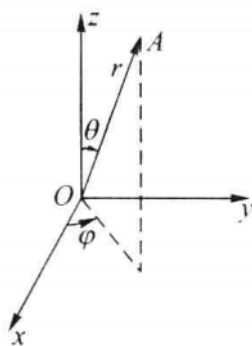
球极坐标: $x = r \sin \theta \cos \varphi$, $y = r \sin \theta \sin \varphi$, $z = r \cos \theta$

质点与原点的距离保持不变, 即 $\dot{r} = 0$, 则质点能量:

$$\varepsilon = \frac{1}{2} m (r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \sin^2 \theta \dot{\varphi}^2)$$

动量: $p_\theta = mr^2 \dot{\theta}$, $p_\varphi = mr^2 \sin^2 \theta \dot{\varphi}$

引入质点相对原点O的转动惯量 $I = mr^2$, 则能量可表示为 $\varepsilon = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right)$



经典力学中: 质点自由度为2, θ 可取 $0 \sim \pi$, φ 可取 $0 \sim 2\pi$ 间的任何数值, p_θ, p_φ 的取值原则上没有任何限制。

5.2 粒子运动状态的量子描述

5.2.1 粒子的自旋

对于自旋角动量S:

$$S^2 = s(s+1)\hbar^2$$

式中s称为自旋量子数, 可以是整数或半整数。

自旋量子数的数值是基本粒子的固有属性, 例如对于电子, 其自旋量子数为 $\frac{1}{2}$ 。

自旋角动量的状态由其大小以及自旋角动量在其本征方向的投影确定, 以z表示本征方向, 则:

$$S_z = m_s \hbar, m_s = s, s-1, \dots, -s$$

对于电子：

电子的自旋量子数为 $\frac{1}{2}$,则 m_s 的可能取值为 $\pm\frac{1}{2}$, 且有：

$$\frac{\mu}{S} = -\frac{e}{m}$$

当存在外磁场时，自旋角动量的本征方向沿外磁场方向。

以 z 表示外磁场方向， \mathbf{B} 表示磁感应强度，则电子自旋角动量在 z 方向的投影为 $S_z = \pm\frac{\hbar}{2}$ ，自旋磁矩在 z 方向的投影为 $\mu_z = \mp\frac{e\hbar}{2m}$ ，电子在外磁场中的能量为：

$$-\mu \cdot \mathbf{B} = \pm\frac{e\hbar}{2m}B$$

5.2.2 线性谐振子

对于圆频率为 ω 的线性谐振子，其能量的可能值为：

$$\varepsilon_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

线性谐振子的自由度为1， n 为表征振子的运动状态和能量的量子数。

5.2.3 转子

对于转子：

$$L^2 = l(l+1)\hbar^2, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

角动量在其本征方向(取为 z 轴)的投影 L_z 也只能取分立值：

$$L_z = m_l\hbar, \quad m_l = -l, -l+1, \dots, l$$

因此，量子理论中，自由度为2的转子的运动状态由 l, m_l 两个量子数表征。

量子理论中，转子的能量是分立的：

$$\varepsilon_l = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

因此，能级为 ε_l 的量子态有 $2l+1$ 个。能级 ε_l 是简并的，其简并度为 $2l+1$ 。

一般地，若某一能级的量子状态不止一个，该能级就称为简并的；若某一能级只有一个量子态，则该能级称为非简并的。

5.2.4 自由粒子

① 一维自由粒子：

设粒子处在长度为 L 的一维容器中并采用周期性边界条件：

$$L = |n_x|\lambda, \quad |n_x| = 0, 1, 2, \dots$$

其中 n_x 是量子数 n 在 x 方向的投影，可得波矢量 k_x 的可能值为：

$$k_x = \frac{2\pi}{L}n_x, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

上式代入德布罗意关系得，一维自由粒子动量的可能值：

$$p_x = \frac{2\pi\hbar}{L}n_x, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

n_x 即为表征一维自由粒子的运动状态的量子数。一维自由粒子能量的可能值：

$$\varepsilon_{n_x} = \frac{p_x^2}{2m} = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m} \cdot \frac{n_x^2}{L^2}, \quad n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

② 三维自由粒子：

设粒子处在边长为 L 的立方容器内，粒子三个动量分量的可能值为：

$$\begin{cases} p_x = \frac{2\pi\hbar}{L}n_x, & n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ p_y = \frac{2\pi\hbar}{L}n_y, & n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ p_z = \frac{2\pi\hbar}{L}n_z, & n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{cases}$$

n_x, n_y, n_z 即为表征三维自由粒子的运动状态的量子数。三维自由粒子能量的可能值：

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m} \cdot \frac{n_x^2 + n_y^2 + n_z^2}{L^2}, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$$

由于能级取决于 $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ 的数值，因此处在一个能级的量子状态一般不止一个，可能为简并的。

若粒子局域在微观大小的空间范围内运动，则动量和能量的分立性是显著的；若粒子在宏观大小的容器内运动，则此时动量和能量是准连续的。

考虑在体积 $V = L^3$ 内，在 p_x 到 $p_x + dp_x$ ， p_y 到 $p_y + dp_y$ ， p_z 到 $p_z + dp_z$ 的动量范围内自由粒子的量子态数，由于 p_x 与 n_x 一一对应，且相邻两个 n_x 之差为1：

$$dn_x = \frac{L}{2\pi\hbar}dp_x; \quad dn_y = \frac{L}{2\pi\hbar}dp_y; \quad dn_z = \frac{L}{2\pi\hbar}dp_z$$

因此在 p_x 到 $p_x + dp_x$ ， p_y 到 $p_y + dp_y$ ， p_z 到 $p_z + dp_z$ 内的自由粒子的量子态数为：

$$dn_x dn_y dn_z = \left(\frac{L}{2\pi\hbar}\right)^3 dp_x dp_y dp_z = \frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z$$

可根据不确定关系理解：

粒子坐标与共轭动量的不确定值满足： $\Delta q \Delta p \approx h$ 。因此若使用 q 和 p 来描述粒子的运动状态，一个状态必然对应于 μ 空间的一个体积，称为一个相格。自由度为 r 的粒子相格大小为 h^r 。因此上式可以理解为，将 μ 空间的体积 $V dp_x dp_y dp_z$ 除以相格大小 h^3 而得到的三维自由粒子在 $V dp_x dp_y dp_z$ 内的量子态数。

若动量空间采用球极坐标：

$$p_x = p \sin\theta \cos\varphi$$

$$p_y = p \sin\theta \sin\varphi$$

$$p_z = p \cos\theta$$

动量空间的体积元为 $p^2 \sin\theta dp d\theta d\varphi$ 。因此在体积 V 内，动量大小在 p 到 $p + dp$ ，动量方向在 θ 到 $\theta + d\theta$ ， φ 到 $\varphi + d\varphi$ 的范围内，自由粒子可能的状态数为：

$$\frac{V p^2 \sin\theta dp d\theta d\varphi}{h^3}$$

对 θ 和 φ 积分：

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta = 4\pi$$

因此在体积 V 内，动量大小在 p 到 $p + dp$ 的范围内，自由粒子可能的状态数：

$$\frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp$$

根据 $\varepsilon = \frac{p^2}{2m}$ ，由上式知，在体积 V 内，在 ε 到 $\varepsilon + d\varepsilon$ 的能量范围内，自由粒子可能的状态数为：

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{3/2} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon$$

$D(\varepsilon)$ 表示单位能量间隔内的可能状态数，称为态密度。(以上计算均未考虑粒子的自旋)

5.3 系统微观运动状态的描述

全同粒子：具有完全相同的内禀属性(相同的质量、电荷、自旋等)的同类粒子。

在由近独立粒子组成的系统中，粒子之间的相互作用很弱，相互作用的平均能量远小于单个粒子的平均能量，因而可以忽略粒子之间的相互作用，整个系统的能量：

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i$$

式中 ε_i 是第 i 个粒子的能量， N 是系统的粒子总数。(ε_i 只是第 i 个粒子的坐标和动量以及外场参量的函数，与其他粒子的坐标和动量无关。)

例如，理想气体就是由近独立粒子组成的系统，理想气体分子除了相互碰撞的瞬间都可以认为没有相互作用。

近独立粒子之间虽然相互作用微弱，但仍然具有相互作用，否则系统将无法到达热力学平衡状态。

5.3.1 经典系统(Boltzmann系统)

设粒子自由度为 r ，任一时刻第 i 个粒子的力学运动状态由 r 个广义坐标 $q_{i1}, q_{i2}, \dots, q_{ir}$ 和 r 个广义动量 $p_{i1}, p_{i2}, \dots, p_{ir}$ 的数值确定。系统由 N 个粒子组成，则确定系统的微观运动状态需要 $2Nr$ 个变量。

经典物理中，全同粒子是可以分辨的。(因为经典粒子的运动是轨道运动，原则上是可以被跟踪的，只要确定每一个粒子在初始时刻的位置，原则上就可以确定每一个粒子在其后任意时刻的位置，仍然可以辨认。)因此在含有多个全同粒子的系统中，将两个粒子的运动状态加以交换，交换前后系统的力学运动状态不同。

N 个全同粒子组成的系统在某一时刻的微观状态可在 μ 空间中用 N 个点表示。若交换两个代表点在 μ 空间的位置，相应的系统的微观状态是不同的。

5.3.2 量子系统

微观粒子全同性原理：

全同粒子是不可分辨的，在含有多个全同粒子的系统中，将任何两个全同粒子加以对换，不改变整个系统的微观运动状态。

这一原理与经典物理完全不同，根本原因是，经典粒子的运动是轨道运动，原则上可以跟踪其运动而加以辨认；而量子粒子具有波粒二象性，原则上不可能跟踪量子粒子的运动。(定域系统可分辨)

对于不可分辨的全同粒子，确定由全同近独立粒子组成的系统的微观状态归结为确定每一个个体量子态上的粒子数。(例如，确定He气的微观状态，归结为确定由每一组量子数 n_x, n_y, n_z 所表征的个体量子态上各有多少个He原子。)

自然界中微观粒子可分为两类：玻色子和费米子。

费米子:自旋量子数为半整数的粒子，例如电子、 μ 子、质子、中子等自旋量子数都是 $\frac{1}{2}$ ；

玻色子：自旋量子数为整数的粒子，例如光子自旋量子数为1， π 介子自旋量子数为0.

在原子核、原子和分子等复合粒子中，凡是由玻色子构成的复合粒子是玻色子，由偶数个费米子构成的复合粒子也是玻色子，由奇数个费米子构成的复合粒子是费米子。

费米系统：由费米子组成的系统。费米系统遵从泡利不相容原理：在含有多个全同近独立的费米子的系统中，一个个体量子态最多能容纳一个费米子。

玻色系统：由玻色子组成的系统。玻色系统不受泡利不相容原理的约束，即由多个全同近独立的玻色子组成的玻色系统中，处在同一个个体量子态的玻色子数目是不受限制的。

5.3.3 三种系统的区别

设系统含有2个粒子，粒子的个体量子态有3个，以A,B表示可以分辨的两个粒子。

对于玻尔兹曼系统(9个微观状态)：

量子态1	量子态2	量子态3
A B		
	A B	
		A B
A	B	
B	A	
	A	B
	B	A
A		B
B		A

对于玻色系统(A=B,6个微观状态)：

量子态1	量子态2	量子态3
A A		
	A A	
		A A
A	A	
	A	A
A		A

对于费米系统(A=B,3个微观状态):

量子态1	量子态2	量子态3
A	A	
	A	A
A		A

5.4 等概率原理

热力学讨论的系统状态为宏观状态，由几个宏观参量表征。例如对于一个孤立系统，可以用粒子数N，体积V和能量E来表征系统的平衡态。状态参量给定后，处在平衡态的系统的所有宏观物理量就都具有确定值，系统就处在一个确定的平衡态。

而系统的微观状态如上节所讲，在确定的宏观状态下会存在大量的微观状态，而且在不断地发生着极其复杂的变化。

统计物理学认为，宏观物质系统的特性是大量微观粒子运动的集体表现，宏观物理量是相应微观物理量的统计平均值。只要知道各个微观状态出现的概率，就可以用统计方法求微观量的统计平均值。

为确定各微观状态出现的概率，玻尔兹曼提出等概率原理：对于处在平衡状态的孤立系统，系统各个可能的微观状态出现的概率是相等的。(是统计物理中的一个基本假设)

5.5 分布和微观状态

5.5.1 分布

对于一个具有确定粒子数N，能量E，体积V的由大量全同近独立粒子组成的系统：

以 ε_l 表示粒子的能级， ω_l 表示能级 ε_l 的简并度，能级 ε_i 上具有 a_i 个粒子，分布 $\{a_l\}$ 显然要满足：

$$\sum_l a_l = N, \quad \sum_l a_l \varepsilon_l = E$$

与一个分布相应的系统的微观状态往往是很多的，对于不同系统情况不同。

5.5.2 分布的微观状态：量子描述

① 玻尔兹曼系统：

粒子可以分辨，因此对粒子加以编号。 a_l 个编了号的粒子占据能级 ε_l 上的 ω_l 个量子态时，共有 $\omega_l^{a_l}$ 种可能的方式，因此共有 $\prod_l \omega_l^{a_l}$ 种方式。

同时将处在不同能级的粒子加以交换将给出系统的不同状态。将 N 个粒子加以交换，交换数是 $N!$ 。该交换数还应除以在同一能级上 a_l 个粒子的交换数 $\prod_l a_l!$ 。于是，对于玻尔兹曼系统，与分布 $\{a_l\}$ 相应的系统的微观状态数：

$$\Omega_{M.B.} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}$$

② 玻色系统：

粒子不可分辨，每一个个体量子态能够容纳的粒子数不受限制。

计算 a_l 个粒子占据能级 ε_l 上的 ω_l 个量子态有多少种可能的方式： $\frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l!(\omega_l - 1)!}$

各能级结果相乘，玻色系统与分布 $\{a_l\}$ 相应的微观状态数：

$$\Omega_{B.E.} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l!(\omega_l - 1)!}$$

③ 费米系统：

粒子不可分辨，每一个个体量子态最多只能容纳一个粒子。

费米系统与分布 $\{a_l\}$ 相应的微观状态数：

$$\Omega_{F.D.} = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!}$$

5.5.3 经典极限条件

若在玻色系统或费米系统中，任一能级 ε_l 上的粒子数均远小于该能级的量子态数，即：

$$\frac{a_l}{\omega_l} \ll 1 \quad (\text{对所有的 } l)$$

上式称为经典极限条件，也称为非简并性条件。经典极限条件表示，在所有的能级，粒子数都远小于量子态数，平均而言，处在每一个量子态上的粒子数均远小于1。

则可以得到微观状态数的近似：

$$\begin{aligned} \Omega_{B.E.} &= \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l!(\omega_l - 1)!} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)(\omega_l + a_l - 2) \cdots \omega_l}{a_l!} \approx \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!} = \frac{\Omega_{M.B.}}{N!} \\ \Omega_{F.D.} &= \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!} = \prod_l \frac{\omega_l(\omega_l - 1) \cdots (\omega_l - a_l + 1)}{a_l!} \approx \prod_l \frac{\omega_l^{a_l}}{a_l!} = \frac{\Omega_{M.B.}}{N!} \end{aligned}$$

上式可得，在满足经典极限条件的情形下，由于每个量子态上的平均粒子数远小于1，粒子间的关联可以忽略。此时 $\Omega_{B.E.}$ 和 $\Omega_{F.D.}$ 都趋于 $\frac{\Omega_{M.B.}}{N!}$ 。这种情况下，粒子全同性原理的影响只表现在因子 $\frac{1}{N!}$ 上。

5.5.4 经典统计中的分布和微观状态数

经典力学中，粒子的广义坐标和广义动量是连续变量，因此粒子和系统的微观运动状态都是不可数的。为计算微观状态数，将 q_i 和 p_i 分为大小相等的小间隔，使 $\delta q_i \delta p_i = h_0$ 。对于 r 个自由度的粒子， $\delta q_1 \cdots \delta q_r \delta p_1 \cdots \delta p_r = h_0^r$ 相应于 μ 空间中的一个相格。取 h_0 足够小，就可以由粒子运动状态代表点所作的相格确定粒子的运动状态。

根据经典力学, h_0 可以取任意小的数值; 量子力学限制 h_0 的最小值为普朗克常量 h .

将 μ 空间划分为许多体积元 $\Delta\omega_l$ ($l = 1, 2, \dots$). 以 ε_l 表示运动状态处在 $\Delta\omega_l$ 内的粒子所具有的能量。由于粒子的微观运动状态由大小为 h_0^r 的相格确定, $\Delta\omega_l$ 内粒子的运动状态数(与量子统计中的简并度相当)为 $\frac{\Delta\omega_l}{h_0^r}$.

经典粒子可以分辨且处在一个相格内的经典粒子数没有限制, 则经典统计中与分布 $\{a_l\}$ 对应的微观状态数 Ω_{cl} 可以参考玻尔兹曼系统的 $\Omega_{M.B.}$ 直接写出:

$$\Omega_{cl} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \left(\frac{\Delta\omega_l}{h_0^r} \right)^{a_l}$$

5.6 玻尔兹曼分布

根据等概率原理, 对于处在平衡状态的孤立系统, 微观状态数最多的分布, 出现的概率最大, 称为最概然分布。玻尔兹曼系统粒子的最概然分布称为麦克斯韦-玻尔兹曼分布, 简称玻尔兹曼分布。

已知:

$$\Omega_{M.B.} = \frac{N!}{\prod_l a_l!} \prod_l \omega_l^{a_l}$$

玻尔兹曼系统中粒子的最概然分布是使 $\Omega_{M.B.}$ 为极大值的分布。由于 $\ln \Omega$ 随 Ω 的变化是单调的, 可以等价地讨论使 $\ln \Omega$ 为极大值的分布。

对上式取对数, 得:

$$\ln \Omega = \ln N! - \sum_l \ln a_l! + \sum_l a_l \ln \omega_l$$

根据近似 $\ln m! = m(\ln m - 1)$, 假设所有的 a_l 都很大:

$$\ln \Omega = N(\ln N - 1) - \sum_l a_l(\ln a_l - 1) + \sum_l a_l \ln \omega_l = N \ln N - \sum_l a_l \ln a_l + \sum_l a_l \ln \omega_l$$

为求得使 $\ln \Omega$ 为极大值的分布, 令各 a_l 有 δa_l 的变化, 必使得 $\delta \ln \Omega = 0$, 即:

$$\delta \ln \Omega = - \sum_l \ln \left(\frac{a_l}{\omega_l} \right) \delta a_l = 0$$

其中 δa_l 要满足条件:

$$\delta N = \sum_l \delta a_l = 0, \quad \delta E = \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0$$

当约束条件得到满足时, 无论下式中的参量 α, β 取何值, 下式应与 $\delta \ln \Omega = 0$ 一式等价:

$$\delta \ln \Omega - \alpha \delta N - \beta \delta E = - \sum_l \left[\ln \left(\frac{a_l}{\omega_l} \right) + \alpha + \beta \varepsilon_l \right] \delta a_l = 0$$

约束条件中使得两个 δa_l (假设是 δa_1 和 δa_2) 不能任意取值。

此时, 由:

$$\begin{cases} \ln \frac{a_1}{\omega_1} + \alpha + \beta \varepsilon_1 = 0, & \ln \frac{a_2}{\omega_2} + \alpha + \beta \varepsilon_2 = 0 \\ \sum_{l=3,4,\dots} \left(\ln \frac{a_l}{\omega_l} + \alpha + \beta \varepsilon_l \right) \delta a_l = 0 \end{cases}$$

由于第二式中各 δa_l 可以独立取值，因此要求式中各 δa_l 的系数等于0，即

$$\ln \frac{a_l}{\omega_l} + \alpha + \beta \varepsilon_l = 0, \quad l = 3, 4, \dots$$

因此得出：

$$\ln \frac{a_l}{\omega_l} + \alpha + \beta \varepsilon_l = 0, \quad l = 1, 2, 3, \dots \implies a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

同时：

$$N = \sum_l \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}, \quad E = \sum_l \omega_l \varepsilon_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

上述在约束条件式下导出使 Ω 取极大值的分布 $\{a_l\}$ 的方法称为拉格朗日未定乘子法，简称拉格朗日乘子法，参量 α, β 称为拉格朗日乘子。

能级 ε_l 有 ω_l 个量子态，处在其中任何一个量子态的平均粒子数应该是相同的。因此处在能量为 ε_s 的量子态s上的平均粒子数 f_s 为：

$$f_s = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}$$

同时：

$$N = \sum_s e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}, \quad E = \sum_s \varepsilon_s e^{-\alpha - \beta \varepsilon_s}$$

说明：

① 证明 $\ln \Omega$ 取极大值：

$$\delta^2 \ln \Omega = -\delta \sum_l \ln \left(\frac{a_l}{\omega_l} \right) \delta a_l = -\sum_l \frac{(\delta a_l)^2}{a_l}$$

② 原则上，在给定 N, E, V 的条件下，有多种满足条件的分布可能实现。但对于宏观系统，分布曲线中与最概然分布相应的 Ω 的极大值附近非常陡，即其他分布的微观状态数与最概然分布的微观状态数相比几近于0。

将玻尔兹曼分布的微观状态数 Ω 与对玻尔兹曼分布有偏离 $\Delta a_l (l = 1, 2, \dots)$ 的一个分布的微观状态数 $\Omega + \Delta \Omega$ 加以比较。

$$\ln(\Omega + \Delta \Omega) = \ln \Omega + \delta \ln \Omega + \frac{1}{2} \delta^2 \ln \Omega + \dots$$

代入 $\delta \ln \Omega$ 和 $\delta^2 \ln \Omega$ 得：

$$\ln(\Omega + \Delta \Omega) = \ln \Omega - \frac{1}{2} \sum_l \frac{(\Delta a_l)^2}{a_l}$$

假设对玻尔兹曼分布的相对偏离为 $\frac{\Delta a_l}{a_l} \sim 10^{-5}$ ，则

$$\ln \frac{\Omega + \Delta \Omega}{\Omega} = -\frac{1}{2} \sum_l \left(\frac{\Delta a_l}{a_l} \right)^2 a_l = -\frac{1}{2} \times 10^{-10} N$$

据此可知，即使对最概然分布仅有极小偏离的分布，它的微观状态数与最概然分布的微观状态数相比也是几近于零的。即最概然分布的微观状态数非常接近于全部可能的微观状态数。

③ 用巨正则系综理论推导可避免要求“所有的 a_l 都远大于1”。

④ 推导中假设系统只含有一种粒子，即系统是单元系，这个限制不是原则性的。

⑤ 经典统计中的玻尔兹曼分布：

$$\begin{cases} a_l = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \frac{\Delta \omega_l}{h_0^r} \\ N = \sum_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \frac{\Delta \omega_l}{h_0^r} \\ E = \sum_l \varepsilon_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \frac{\Delta \omega_l}{h_0^r} \end{cases}$$

5.7 玻色分布和费米分布

处在平衡态的孤立系统，具有确定的粒子数 N ，体积 V 和能量 E 。分布 $\{a_l\}$ 必须满足条件：

$$\sum_l a_l = N, \quad \sum_l \varepsilon_l a_l = E$$

5.7.1 玻色系统

$$\Omega = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l! (\omega_l - 1)!}$$

上式取对数得：

$$\ln \Omega = \sum_l [\ln(\omega_l + a_l - 1)! - \ln a_l! - \ln(\omega_l - 1)!]$$

假设 $a_l \gg 1, \omega_l \gg 1$ ，因而 $\omega_l + a_l - 1 \approx \omega_l + a_l, \omega_l - 1 \approx \omega_l$ ，且可用近似式

$$\ln m! = m(\ln m - 1)$$

即有

$$\ln \Omega = \sum_l [(\omega_l + a_l) \ln(\omega_l + a_l) - a_l \ln a_l - \omega_l \ln \omega_l]$$

令 a_l 有 δa_l 的变化，因而 $\ln \Omega$ 将有 $\delta \ln \Omega$ 的变化，使 Ω 为极大值的分布必使 $\delta \ln \Omega = 0$ ，即

$$\delta \ln \Omega = \sum_l [\ln(\omega_l + a_l) - \ln a_l] \delta a_l = 0$$

各个 δa_l 不完全独立，需满足条件：

$$\delta N = \sum_l \delta a_l = 0, \quad \delta E = \sum_l \varepsilon_l \delta a_l = 0$$

用拉格朗日乘子 α 和 β 乘这两个式子，并从 $\delta \ln \Omega$ 中减去，得

$$\sum_l [\ln(\omega_l + a_l) - \ln a_l - \alpha - \beta \varepsilon_l] \delta a_l = 0$$

式中 δa_l 的系数必须为0，即

$$\ln(\omega_l + a_l) - \ln a_l - \alpha - \beta \varepsilon_l = 0 \implies a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1}$$

上式给出了玻色系统中粒子的最概然分布，称为玻色-爱因斯坦分布，简称玻色分布。

拉格朗日乘子 α 和 β 由下式决定：

$$\sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1} = N, \quad \sum_l \frac{\varepsilon_l \omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1} = E$$

5.7.2 费米系统

$$\Omega = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l! (\omega_l - a_l)!}$$

上式取对数得：

$$\ln \Omega = \sum_l [\ln \omega_l! - \ln a_l! - \ln(\omega_l - a_l)!]$$

假设 $\omega_l \gg 1, a_l \gg 1, \omega_l - a_l \gg 1$ ，上式可近似为

$$\ln \Omega = \sum_l [\omega_l \ln \omega_l - a_l \ln a_l - (\omega_l - a_l) \ln(\omega_l - a_l)]$$

使用类似于推导玻色分布的方法，可得费米系统中粒子的最概然分布

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1}$$

上式称为费米-狄拉克分布，简称费米分布。

拉格朗日乘子 α 和 β 由下式决定：

$$\sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1} = N, \quad \sum_l \frac{\varepsilon_l \omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1} = E$$

5.7.3 总结

以上给出了玻色系统和费米系统在最概然分布下处在能级 ε_l 的粒子数。能级 ε_l 有 ω_l 个量子态，处在其中任何一个量子态上的平均粒子数应该相同。因此处在能量为 ε_s 的量子态s上的平均粒子数为：

$$f_s = \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} \pm 1}$$

同时

$$N = \sum_s \frac{1}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} \pm 1}, \quad E = \sum_s \frac{\varepsilon_s}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_s} \pm 1}$$

其中 \sum_s 表示对粒子的所有量子状态求和。

5.8 三种分布的关系

玻尔兹曼分布：

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

玻色分布：

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1}$$

费米分布：

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1}$$

其中 α 和 β 由下述条件确定：

$$\sum_l a_l = N, \quad \sum_l \varepsilon_l a_l = E$$

在玻色分布和费米分布中，若参量 α 满足条件：

$$e^\alpha \gg 1 \Leftrightarrow \frac{a_l}{\omega_l} \ll 1$$

此时分母中的 ± 1 可以忽略。玻色分布和费米分布都过渡到玻尔兹曼分布。

上式也称为经典极限条件或非简并性条件。

由第5节知，此时有：

$$\Omega_{B.E.} \approx \frac{\Omega_{M.B.}}{N!} \approx \Omega_{F.D.}$$

由于 N 是常量，在求 Ω 的极大值而导出最概然分布时，因子 $\frac{1}{N!}$ 对结果没有影响，对 $\Omega_{M.B.}$ 或对 $\frac{\Omega_{M.B.}}{N!}$ 求极值给出相同的分布。这也说明，在满足经典极限条件时，玻色(费米)系统中的近独立粒子在平衡态遵从玻尔兹曼分布。

自然界中有些系统可以看作由定域的粒子组成。如晶体中的原子或离子定域在其平衡位置附近作微振动。这些粒子虽然就其量子本性是不可分辨的，但可以根据其位置而加以区分。此意义下，可以将定域粒子看作可以分辨的粒子。因此，由定域粒子组成的系统(定域系统)遵从玻尔兹曼分布。

定域系统和满足经典极限条件的玻色(费米)系统虽然遵从同样的分布，但它们的微观状态数不同。前者为 $\Omega_{M.B.}$ ，后者为 $\frac{\Omega_{M.B.}}{N!}$ 。因此，对于直接由分布函数导出的热力学量(内能，物态方程等)，两者具有相同的统计表达式；对于与微观状态数有关的热力学量(熵，自由能等)，两者的统计表达式有差异。

6 玻尔兹曼统计

6.1 热力学量的统计表达式

引入粒子配分函数(简称配分函数)：

$$Z_1 = \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l}$$

则粒子数：

$$N = \sum_l a_l = e^{-\alpha} \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = e^{-\alpha} Z_1$$

6.1.1 内能

$$U = \sum_l a_l \varepsilon_l = e^{-\alpha} \sum_l \varepsilon_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = e^{-\alpha} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = \frac{N}{Z_1} \left(-\frac{\partial}{\partial \beta} \right) Z_1 = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1$$

6.1.2 功

无穷小过程中：

$$dU = dW + dQ$$

若过程是准静态的，则 dW 可以表示为 Ydy 的形式，其中 dy 是外参量的改变量， Y 是相应的外界对系统的广义作用力。

粒子的能量是外参量的函数，外参量改变时，外界施于处于能级 ε_l 上的一个粒子的力为 $\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y}$ 。因此，外界对系统的广义作用力 Y 为

$$Y = \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} a_l = \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} = e^{-\alpha} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \right) \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = \frac{N}{Z_1} \left(-\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \right) Z_1 = -\frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln Z_1$$

上式即为广义作用力的统计表达式。

例如：

$$p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_1$$

在无穷小的准静态过程中，当外参量有 dy 的改变时，外界对系统所做的功：

$$Ydy = dy \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} a_l = \sum_l a_l d\varepsilon_l$$

6.1.3 热量和熵

无穷小的准静态过程中，将内能 $U = \sum_l \varepsilon_l a_l$ 求全微分

$$dU = \sum_l a_l d\varepsilon_l + \sum_l \varepsilon_l da_l$$

式中第一项是粒子分布不变时，由于外参量改变导致的能级改变引起的内能变化；第二项是粒子能级不变时，由于粒子分布改变所引起的内能变化。

同时与上小节式子比较可得，第一项代表过程中外界对系统所做的功，因此第二项代表过程中系统从外界吸收的热量。即在无穷小的准静态过程中，系统从外界吸收的热量等于粒子在各能级重新分布所增加的内能。

$$dQ = dU - Ydy = -Nd \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) + \frac{N}{\beta} \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} dy$$

用 β 乘以上式得

$$\beta(dU - Ydy) = -N\beta d \left(\frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} \right) + N \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} dy$$

由于配分函数是 β, y 的函数， $\ln Z_1$ 的全微分为：

$$d \ln Z_1 = \frac{\partial \ln Z_1}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln Z_1}{\partial y} dy$$

因此得

$$\beta dQ = \beta(dU - Y dy) = Nd \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right)$$

由热力学第二定律：

$$\frac{1}{T} dQ = dS$$

因此 β 和 $\frac{1}{T}$ 都是 dQ 的积分因子，则令

$$\beta = \frac{1}{kT}$$

(当微分式 dQ 有积分因子 $\frac{1}{T}$ ，使 $\frac{dQ}{T}$ 成为全微分 dS 时，它就有无穷多个积分因子，任意两个积分因子之比是 S 的函数。但可以证明 k 不是 S 的函数，因此 k 只能是一个常量。)

以上可得：

$$dS = Nkd \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right)$$

积分得

$$S = Nk \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right) \quad (\text{积分常量选择为0})$$

上式即为熵的统计表达式。

6.1.4 熵的统计意义

对 $N = e^{-\alpha} Z_1$ 取对数：

$$\ln Z_1 = \ln N + \alpha$$

代入统计熵表达式得：

$$S = k(N \ln N + \alpha N + \beta U) = k \left[N \ln N + \sum_l (\alpha + \beta \varepsilon_l) a_l \right]$$

由玻尔兹曼分布：

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \implies \alpha + \beta \varepsilon_l = \ln \frac{\omega_l}{a_l}$$

于是 S 可以表示为：

$$S = k \left(N \ln N + \sum_l a_l \ln \omega_l - \sum_l a_l \ln a_l \right) = k \ln \Omega$$

玻尔兹曼关系：

$$S = k \ln \Omega$$

玻尔兹曼关系给熵函数以明确的统计意义。某个宏观状态对应的微观状态数越多，它的混乱度就越大，熵也越大。

上式中 Ω 为 $\Omega_{M.B.}$ ，因此上式关于熵的表达式适用于定域系统。对于满足经典极限条件的玻色(费米)系统,由玻尔兹曼分布直接导出的内能和广义力的统计表达式仍适用。此时微观状态数为 $\frac{\Omega_{M.B.}}{N!}$ ，此时熵的表达式应改为：

$$S = Nk \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right) - k \ln N!$$

和

$$S = k \ln \frac{\Omega_{M.B.}}{N!}$$

综上，若求得配分函数 Z_1 ，则可以求得基本热力学函数内能，物态方程和熵，从而确定系统的全部平衡性质。因此 $\ln Z_1$ 是以 β, y 为变量的特性函数。

6.1.5 自由能

$$F = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 - NkT \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right) = -NkT \ln Z_1$$

或

$$F = -NkT \ln Z_1 + kT \ln N!$$

两式分布适用于定域系统和满足经典极限条件的玻色(费米)系统。

6.1.6 能级连续

比较玻尔兹曼分布的量子表达式和经典表达式，可将玻尔兹曼经典统计的配分函数表达为

$$Z_1 = \sum_l e^{-\beta \varepsilon_l} \frac{\Delta \omega_l}{h_0^r}$$

由于经典理论中广义坐标 q ，广义动量 p 和粒子能量 $\varepsilon(p, q)$ 都是连续变量，上式的求和应改写为积分：

$$Z_1 = \int e^{-\beta \varepsilon_l} \frac{d\omega}{h_0^r} = \int \dots \int e^{-\beta \varepsilon(p, q)} \frac{dq_1 dq_2 \dots dq_r dp_1 dp_2 \dots dp_r}{h_0^r}$$

由于玻尔兹曼分布的经典表达式为

$$a_l = e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l} \frac{\Delta \omega_l}{h_0^r} = \frac{N}{Z_1} e^{-\beta \varepsilon_l} \frac{\Delta \omega_l}{h_0^r}$$

式中的 h_0^r 可与配分函数 Z_1 所含的 h_0^r 消去。

由于求得的熵函数含有常量 h_0 ，因此选取数值不同的 h_0 ，熵的数值将相差一个常量。这说明绝对熵的概念是量子理论的结果。

6.2 理想气体的物态方程

考虑单原子分子理想气体。在一定近似下，可以把单原子分子看作没有内部结构的质点。理想气体忽略分子间的相互作用。因此在没有外场的时候，可以把单原子分子理想气体中分子的运动看作粒子在容器内的自由运动，其能量表达式为：

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

在宏观大小的容器内，动量值和能量值是准连续的。在 $dx dy dz dp_x dp_y dp_z$ 范围内，分子可能的微观状态数为：

$$\frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h^3}$$

可得配分函数：

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \int \cdots \int e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

上式的积分可分解为6个积分的乘积：

$$Z_1 = \frac{1}{h^3} \iiint dx dy dz \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}p_x^2} dp_x \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}p_y^2} dp_y \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2m}p_z^2} dp_z$$

积分求出：

$$Z_1 = V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{3/2}$$

式中 $V = \iiint dx dy dz$ 是气体的体积。

同时可求得理想气体的压强：

$$p = \frac{N}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln Z_1 = \frac{NkT}{V}$$

即理想气体的物态方程。玻尔兹曼常量的数值即将上式与实验测得的物态方程 $pV = nRT$ 相比较而确定的。

对于双原子或多原子分子，分子能量除平动能量外，还包括转动，振动等能量。由于考虑转动、振动能量后不改变配分函数 Z_1 对 V 的依赖关系，所求物态方程与上式一致。

由 $e^\alpha = \frac{Z_1}{N}$ ，将 Z_1 代入，得经典极限条件：

$$e^\alpha = \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \gg 1$$

上式可知：

① $\frac{N}{V}$ 越小，即气体越稀薄； ② 温度越高； ③ 分子的质量 m 越大
经典极限条件越容易得到满足。

经典极限条件 $e^\alpha \gg 1$ 也常用另一种方式表达：

德布罗意波长为 $\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m\varepsilon}}$ 。若将 ε 理解为分子热运动的平均能量，估计值为 πkT ，则分子德布罗意波长的平均热波长为 $\lambda = h \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{1/2}$ 。以 $n = \frac{N}{V}$ 表示分子的数密度，则经典极限条件可表示为：

$$n\lambda^3 \ll 1$$

上式意味着，分子德布罗意波长的平均热波长远小于分子的平均间距，或者在体积 λ^3 内平均粒子数远小于1。

6.3 麦克斯韦速度分布律

6.3.1 速度分布律

分子质心运动能量:

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

在体积V内, 在 $dp_x dp_y dp_z$ 的动量范围内, 分子质心平动的微观状态数为:

$$\frac{V}{h^3} dp_x dp_y dp_z$$

由玻尔兹曼分布 $a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$, 体积V内, 质心平动动量在 $dp_x dp_y dp_z$ 范围内的分子数为:

$$\frac{V}{h^3} e^{-\alpha - \frac{1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z$$

参量 α 由总分子数为N的条件定出:

$$\frac{V}{h^3} \iiint e^{-\alpha - \frac{1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z = N$$

积分后整理得:

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}}$$

代入上式得, 质心平动动量在 $dp_x dp_y dp_z$ 范围内的分子数为:

$$N \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} dp_x dp_y dp_z$$

以速度为变量, 可得在 $dv_x dv_y dv_z$ 范围内的分子数为:

$$N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$$

以 $n = \frac{N}{V}$ 表示单位体积内的分子数, 则在单位体积内, 速度在 $dv_x dv_y dv_z$ 范围内的分子数为:

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$$

该式即为麦克斯韦速度分布律。

函数 $f(v_x, v_y, v_z)$ 满足条件:

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

6.3.2 速率分布律

引入速度空间中的球极坐标，体积元为 $v^2 \sin\theta dv d\theta d\varphi$.

对 θ, φ 积分后可得，单位体积内，速率在 dv 范围内的分子数：

$$4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2 dv$$

该式即为气体分子的速率分布。

速率分布函数满足：

$$4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2 dv = n$$

① 最概然速率：

使速率分布函数取极大值的速率称为最概然速率，以 v_p 表示，由下式确定：

$$\frac{d}{dv} (e^{-\frac{m}{2kT}v^2} \cdot v^2) = 0$$

由此得：

$$v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

② 平均速率：

平均速率是速率 v 的平均值：

$$\bar{v} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2 dv = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

③ 方均根速率：

方均根速率是 v^2 的平均值的平方根：

$$v_s^2 = \bar{v^2} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty v^2 e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2 dv = \frac{3kT}{m} \Rightarrow v_s = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$

④ 总结：

a. $v_p, \bar{v}, v_s \propto \sqrt{\frac{kT}{m}}$

b. 三者之比： $v_p : \bar{v} : v_s = \sqrt{\frac{3}{2}} : \frac{2}{\sqrt{\pi}} : 1 = 1.225 : 1.128 : 1$

c. 若以 M 表示摩尔质量 ($M = N_A m$)，故 $\frac{k}{m} = \frac{R}{M}$.

P.S.: 几个积分：

a. $\int_{-\infty}^\infty e^{-\alpha x^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}$

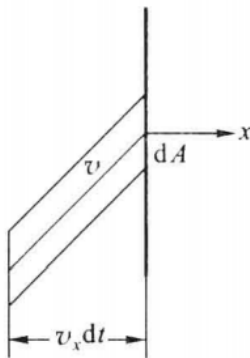
b. $\int_0^\infty x e^{-\alpha x^2} dx = \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} dx^2 = \frac{1}{2\alpha}$

c. $\int_0^\infty x^{2n+1} e^{-\alpha x^2} dx = (-1)^n \frac{d^n}{d\alpha^n} \int_0^\infty x e^{-\alpha x^2} dx = (-1)^n \frac{d^n}{d\alpha^n} \left(\frac{\alpha}{2} \right)^{-1} = \frac{1}{2} n! \alpha^{-(n+1)}$

d. $\int_0^\infty x^{2n} e^{-\alpha x^2} dx = (-1)^n \frac{d^n}{d\alpha^n} \int_0^\infty e^{-\alpha x^2} dx = (-1)^n \frac{d^n}{d\alpha^n} \frac{\sqrt{\pi}}{2} \alpha^{-\frac{1}{2}} = \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{\prod_{i=1}^n (2i-1)}{2^n} \alpha^{-\frac{2n+1}{2}}$

6.3.3 计算碰壁数

碰壁数：单位时间内碰到单位面积器壁上的分子数。



如图， dA 为器壁的一个面积元，其法线方向沿 x 轴。以 $d\Gamma dAdt$ 表示在 dt 时间内，碰到 dA 面积上，速度在 $dv_x dv_y dv_z$ 范围内的分子数。该分子数即为位于以 dA 为底，以 $\mathbf{v}(v_x, v_y, v_z)$ 为轴线，以 $v_x dt$ 为高的柱体内，速度在 $dv_x dv_y dv_z$ 范围内的分子数。柱体体积为 $v_x dAdt$ ，因此：

$$d\Gamma dAdt = f dv_x dv_y dv_z dAdt \implies d\Gamma = f dv_x dv_y dv_z$$

对速度积分，即得单位时间内碰到单位面积的器壁上的分子数：

$$\Gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_{-\infty}^{+\infty} dv_z \int_0^{+\infty} v_x f dv_x$$

将麦克斯韦分布代入，积分得：

$$\Gamma = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{1}{2}} \int_0^{\infty} v_x e^{-\frac{m}{2kT} v_x^2} dv_x = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

上式也可表示为：

$$\Gamma = \frac{1}{4} n \bar{v}$$

6.4 能量均分定理

能量均分定理：

对于处在温度为 T 的平衡状态的经典系统，粒子能量中每一个独立的平方项的平均值等于 $\frac{1}{2}kT$ 。

6.4.1 证明

由经典力学，粒子的能量为动能 ε_p 和势能 ε_q 之和：

$$\varepsilon = \varepsilon_p + \varepsilon_q$$

动能可以表示为动量的平方项之和：

$$\varepsilon_p = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^r a_i p_i^2$$

其中系数 a_i 都是正数，有可能是 q_1, q_2, \dots, q_r 的函数，但与 p_1, p_2, \dots, p_r 无关。

$\frac{1}{2}a_i p_i^2$ 的平均值：

$$\overline{\frac{1}{2}a_i p_i^2} = \frac{1}{N} \int \frac{1}{2}a_i p_i^2 e^{-\alpha - \beta \varepsilon} \frac{dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r}{h_0^r} = \frac{1}{Z_1} \int \frac{1}{2}a_i p_i^2 e^{-\beta \varepsilon} \frac{dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r}{h_0^r}$$

分部积分：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{2}a_i p_i^2 e^{-\frac{\beta}{2}a_i p_i^2} dp_i = \int_{-\infty}^{+\infty} -\frac{1}{2\beta} p_i d(e^{-\frac{\beta}{2}a_i p_i^2}) = -\frac{1}{2\beta} p_i e^{-\frac{\beta}{2}a_i p_i^2} \Big|_{-\infty}^{\infty} + \frac{1}{2\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2}a_i p_i^2} dp_i = \frac{1}{2\beta} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2}a_i p_i^2} dp_i$$

故得：

$$\overline{\frac{1}{2}a_i p_i^2} = \frac{1}{2\beta} \cdot \frac{1}{Z_1} \int e^{-\beta \varepsilon} \frac{dq_1 \cdots dq_r dp_1 \cdots dp_r}{h_0^r} = \frac{1}{2}kT$$

若势能中有一部分可表示为平方项：

$$\varepsilon_q = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{r'} b_i q_i^2 + \varepsilon'_q(q_{r'+1}, \dots, q_r)$$

其中系数 b_i 均为正数，可能是 $q_{r'+1}, \dots, q_r$ 的函数，同样可证明：

$$\overline{\frac{1}{2}b_i p_i^2} = \frac{1}{2}kT$$

这就证明了，能量 ε 中每一个平方项的平均值等于 $\frac{1}{2}kT$ 。

6.4.2 应用

① 单原子分子理想气体

单原子分子只有平动，其能量为：

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

式中有3个平方项，根据能量均分定理，温度为 T 时，单原子分子的平均能量为：

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT$$

内能：

$$U = N\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}NkT$$

定容热容：

$$C_V = \frac{3}{2}Nk = \frac{3}{2}nR$$

定压热容：

$$C_p = C_V + nR = \frac{5}{2}nR$$

定压热容与定容热容之比 γ (泊松比)：

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{5}{3} \approx 1.667$$

② 双原子分子理想气体

双原子分子的能量:

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right) + \left(\frac{1}{2m_\mu} p_r^2 + u(r) \right)$$

式中, 第一项为质心平动动能(m 为分子的质量, 等于两个原子的质量之和); 第二项为分子绕质心转动的转动动能($I = m_\mu r^2$ 为转动惯量, $m_\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ 是约化质量, r 为两原子的距离); 第三项为两原子相对运动的能量, 其中第一项为相对运动的动能, $u(r)$ 为两原子的相互作用能量。

若不考虑相对运动, 则上式有5个平方项, 根据能量均分定理, 温度为 T 时, 双原子分子的平均能量:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{5}{2} kT$$

内能和热容:

$$\begin{aligned} U &= N\bar{\varepsilon} = \frac{5}{2} NkT \\ C_V &= \frac{5}{2} Nk = \frac{5}{2} nR \\ C_p &= C_V + nR = \frac{7}{2} nR \\ \gamma &= \frac{C_p}{C_V} = \frac{7}{5} = 1.40 \end{aligned}$$

问题:

(1) $T \rightarrow 0$ 时, H_2 的 γ 偏离较大;

(2) 若考虑两原子相对运动与相互作用则与实验结果偏离较大。

③ 固体

固体中的原子可以在其平衡位置附近作微振动。假设各原子的振动是相互独立的简谐振动。原子在一个自由度上的能量:

$$\varepsilon = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} m\omega^2 q^2$$

式中有2个平方项, 又每个原子有3个自由度, 根据能量均分原理, 在温度为 T 时, 一个原子的平均能量为:

$$\bar{\varepsilon} = 3kT$$

以 N 表示固体中的原子数, 固体的内能为:

$$U = 3NkT$$

定容热容:

$$C_V = 3Nk = C_p - \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}$$

实验结果：

(1) 在室温和高温范围符合得较好；

(2) 当 $T \rightarrow 0$ 时，热容也趋于0，经典理论无法解释。

(3) 金属中存在自由电子，若将能量均分定理应用于电子，自由电子的热容与离子振动的热容将具有相同的量级。但实验中在3K以上，自由电子的热容与离子振动的热容相比可忽略不计。

④ 热辐射

封闭的空窖内，窖壁原子不断向空窖吸收电磁波，经过一定时间后空窖内电磁辐射与窖壁达到平衡，二者具有共同的温度 T 。此时该电磁波为满足边界条件的平面波，与自由粒子类似。

空窖内的辐射场可以分解为无穷多个单色平面波的叠加，单色平面波的电场分量可以表示为：

$$E = E_0 e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$$

代入波动方程 $\nabla^2 E - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} = 0$ 得：

$$\omega = ck$$

波矢 \mathbf{k} 的三个分量的可能值：

$$\begin{cases} k_x = \frac{2\pi}{L} n_x, & n_x = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ k_y = \frac{2\pi}{L} n_y, & n_y = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \\ k_z = \frac{2\pi}{L} n_z, & n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \end{cases}$$

L 为容器的边长。具有一定波矢 \mathbf{k} 和一定偏振的单色平面波可以看作辐射场的一个自由度。它以圆频率 ω 随时间作简谐变化，因此相当于一个振动自由度。

体积 V 内，在 $dk_x dk_y dk_z$ 的波矢范围内，辐射场的振动自由度数：

$$dn = 2dn_x dn_y dn_z = \frac{V dk_x dk_y dk_z}{4\pi^3}$$

利用 $\omega = ck$ 可得，体积 V 内，在 ω 到 $\omega + d\omega$ 的圆频率范围内，辐射场的振动自由度数：

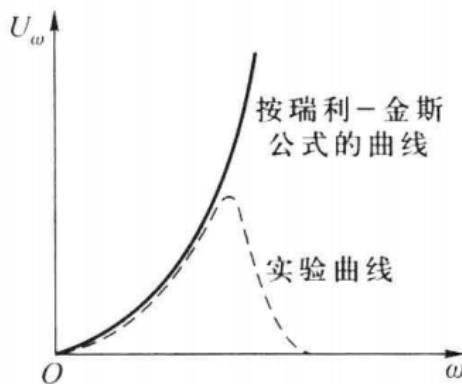
$$D(\omega) d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 d\omega$$

根据能量均分定理，温度为 T 时，每一振动自由度的平均能量为 $\bar{\epsilon} = kT$ 。

因此体积 V 内，在 $d\omega$ 范围内，平衡辐射的内能为：

$$U_\omega d\omega = D(\omega) kT d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \omega^2 kT d\omega$$

上式称为瑞利-金斯公式。



该式在低频范围内与实验符合得很好，但在高频范围有很大差异。

根据瑞利-金斯公式，在有限温度下，平衡辐射的总能量是发散的：

$$U = \int_0^{\infty} U_{\omega} d\omega = \frac{V}{\pi^2 c^3} \int_0^{\infty} \omega^2 k T d\omega \rightarrow \infty$$

(根本原因：根据经典电动力学，辐射场具有无穷多个振动自由度。)

6.5 理想气体的内能和热容

6.5.1 双原子分子的能量

一定近似下，双原子分子的能量可以表示为平动能 ε^t ,振动能 ε^v ,转动能 ε^r 之和：

$$\varepsilon = \varepsilon^t + \varepsilon^v + \varepsilon^r$$

以 $\omega^t, \omega^v, \omega^r$ 分布表示平动，振动，转动能级的简并度，则配分函数 Z_1 可表示为：

$$\begin{aligned} Z_1 &= \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l} = \sum_{t,v,r} \omega^t \cdot \omega^v \cdot \omega^r \cdot e^{-\beta(\varepsilon^t + \varepsilon^v + \varepsilon^r)} \\ &= \sum_l \omega^t e^{-\beta \varepsilon^t} \cdot \sum_v \omega^v e^{-\beta \varepsilon^v} \cdot \sum_r \omega^r e^{-\beta \varepsilon^r} = Z_1^t \cdot Z_1^v \cdot Z_1^r \end{aligned}$$

即总的配分函数 Z_1 可以写成平动配分函数 Z_1^t ，振动配分函数 Z_1^v 与转动配分函数 Z_1^r 之积。

双原子分子理想气体的内能：

$$U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = -N \frac{\partial}{\partial \beta} (\ln Z_1^t + \ln Z_1^v + \ln Z_1^r) = U^t + U^v + U^r$$

定容热容：

$$C_V = C_V^t + C_V^v + C_V^r$$

① 平动

由第2节知，平动配分函数：

$$Z_1^t = V \left(\frac{2\pi m}{h^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}}$$

因此：

$$U^t = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1^t = \frac{3N}{2\beta} = \frac{3}{2} NkT$$

$$C_V^t = \frac{3}{2} Nk$$

② 振动

一定近似下，双原子分子中两原子的相对振动可以看作线性谐振子。振子的能级为：

$$\varepsilon_n = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega, \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

振动配分函数：

$$Z_1^v = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})} = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

因此：

$$U^v = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1^v = \frac{N\hbar\omega}{2} + \frac{N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

式中第一项是N个振子的零点能量，与温度无关；第二项是温度为T时N个振子的热激发能量。

$$C_V^v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = Nk \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \cdot \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1)^2}$$

引入振动特征温度 θ_v ，满足：

$$k\theta_v = \hbar\omega$$

则：

$$\begin{cases} U^v = \frac{Nk\theta_v}{2} + \frac{Nk\theta_v}{e^{\frac{\theta_v}{T}} - 1} \\ C_V^v = Nk \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_v}{T}}}{(e^{\frac{\theta_v}{T}} - 1)^2} \end{cases}$$

θ_v 取决于分子的振动频率，可以由分子光谱的数据定出。

当 $T \gg \theta_v$ 时， $\lim_{x \rightarrow 0} \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} = \frac{x^2 \cdot 1}{x^2} = 1, C_V^v \rightarrow Nk$;

当 $T \ll \theta_v$ 时， $C_V^v \rightarrow 0$.

由于双原子分子的振动特征温度是 $10^3 K$ 的量度，在常温范围内 $T \ll \theta_v$.因此可得到近似表达式：

$$U^v = \frac{Nk\theta_v}{2} + Nk\theta_v e^{-\frac{\theta_v}{T}}$$

$$C_V^v = Nk \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_v}{T}}$$

上式表明，在常温范围，振动自由度对热容的贡献接近于0.

解释：

在常温范围，双原子分子的振动能级间距 $\hbar\omega$ 远大于 kT .由于能级分立，振子必须取得能量 $\hbar\omega$ 才可能跃迁到激发态。在 $T \ll \theta_v$ 的情形下，振子取得 $\hbar\omega$ 的热运动能量而跃迁到激发态的概率极小。因此平均而言，几乎全部振子冻结在基态。当气体温度升高时，它们也几乎不吸收能量。因此常温下振动自由度不参与能量均分。

③ 转动

对于异核(例如CO,NO,HCl等)的双原子分子，转动能级：

$$\varepsilon^r = \frac{l(l+1)\hbar^2}{2I}, \quad l = 0, 1, 2, \dots$$

式中 l 为转动量子数，能级的简并度为 $2l+1$ ，因此转动配分函数：

$$Z_1^r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{l(l+1)\hbar^2}{2IkT}}$$

引入转动特征温度 θ_r ，满足：

$$\frac{\hbar^2}{2I} = k\theta_r$$

则 Z_1^r 可表示为：

$$Z_1^r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-\frac{\theta_r}{T} l(l+1)}$$

转动特征温度 θ_r 取决于分子的转动惯量，可以由分子光谱的数据定出。

A) 在常温范围， $\frac{\theta_r}{T} \ll 1$ 。此时当 l 改变时， $\frac{\theta_r}{T} l(l+1)$ 可以近似看作准连续变量。因此上式求和可用积分代替，令 $x = l(l+1) \frac{\theta_r}{T}$ ，即有：

$$Z_1^r = \frac{T}{\theta_r} \int_0^{\infty} e^{-x} dx = \frac{T}{\theta_r} = \frac{2I}{\beta \hbar^2}$$

由此可得：

$$\begin{cases} U^r = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1^r = NkT \\ C_V^r = Nk \end{cases}$$

在常温范围内，转动能级间距远小于 kT ，因此变量 $\frac{\varepsilon^r}{kT}$ 可以看成准连续的变量，此时由量子统计和经典统计得到的转动热容相同。

B) 当 $T \ll \theta_r$ 时：

转动配分函数可进行近似：

$$Z_1^r = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) e^{-l(l+1) \frac{\theta_r}{T}} \approx 1 + 3e^{-2\frac{\theta_r}{T}}$$

则

$$\begin{cases} U^r = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1^r = N \frac{6k\theta_r e^{-2\frac{\theta_r}{T}}}{1 + 3e^{-2\frac{\theta_r}{T}}} \approx 6Nk\theta_r e^{-2\frac{\theta_r}{T}} \\ C_V^r \approx 12Nk \left(\frac{\theta_r}{T}\right)^2 e^{-2\frac{\theta_r}{T}} \end{cases}$$

对于同核(例如 H_2, O_2, N_2)的双原子分子

需考虑微观粒子的全同性对分子转动状态的影响。例如对于 H_2 ：

根据微观粒子全同性原理可以证明，氢分子的转动状态与两个氢核的自旋状态有关：

正氢：两个氢核的自旋平行，转动量子数 l 只能取奇数；

仲氢：两个氢核的自旋是反平行的，转动量子数 l 只能取偶数。

正氢与仲氢相互转换的概率很小。通常条件下，正氢占四分之三，仲氢占四分之一，可以认为氢气是正氢和仲氢的非平衡混合物。以 Z_{1o}^r 和 Z_{1p}^r 分别表示正氢和仲氢的转动配分函数：

$$\begin{cases} Z_{1o}^r = \sum_{l=1,3,\dots}^{\infty} (2l+1)e^{-\frac{l(l+1)\theta_r}{T}} \\ Z_{1p}^r = \sum_{l=0,2,4,\dots}^{\infty} (2l+1)e^{-\frac{l(l+1)\theta_r}{T}} \end{cases}$$

氢的转动内能：

$$U^r = -\frac{3}{4}N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{1o}^r - \frac{1}{4}N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_{1p}^r$$

由于氢分子的转动惯量小，转动特征温度较其他气体更高。在高温 $T \gg \theta_r$ 时，氢分子可以处在 l 大的转动状态。配分函数的求和可近似：

$$\sum_{l=0,2,4,\dots}^{\infty} \dots = \sum_{l=1,3,\dots}^{\infty} \dots \approx \frac{1}{2} \sum_{l=0,1,2,\dots}^{\infty} \dots = \frac{1}{2} \frac{T}{\theta_r} = \frac{I}{\beta \hbar^2}$$

并仍然得到：

$$C_V^r = Nk$$

电子对气体热容的贡献：

对于单原子分子，在原子基态的自旋角动量或轨道角动量为0的情形下，原子的基态能级不存在精细结构。原子内电子的激发态与基态能量之差约为eV的量级，相应的特征温度为 $10^4 \sim 10^5$ K。一般温度下，热运动难以使电子跃迁到激发态，因此电子被冻结在基态，对热容没有贡献。若原子基态的自旋角动量和轨道角动量都不为0，自旋-轨道耦合作用将导致基态能级的精细结构。

通过配分函数求热力学量是经典玻尔兹曼统计的一般程序，现以双原子分子理想气体为例：

双原子分子能量的经典表达式：

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right) + \frac{1}{2m_\mu}(p_r^2 + m_\mu^2 \omega^2 r^2)$$

上式已经将两原子的相对运动考虑为简谐振动，代入经典配分函数的表达式：

$$Z_1 = \int \dots \int e^{-\beta \varepsilon(p,q)} \frac{dq_1 \dots dq_r dp_1 \dots dp_r}{h_0^r}$$

得

$$Z_1 = Z_1^t \cdot Z_1^v \cdot Z_1^r$$

其中

$$\begin{cases} Z_1^t = \int e^{-\frac{\beta}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)} \frac{dx dy dz dp_x dp_y dp_z}{h_0^3} \\ Z_1^v = \int e^{-\frac{\beta}{2m_\mu}(p_r^2 + m_\mu^2 \omega^2 r^2)} \frac{dp_r dr}{h_0} \\ Z_1^r = \int e^{-\frac{\beta}{2I}(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2)} \frac{dp_\theta dp_\varphi d\theta d\varphi}{h_0^2} \end{cases}$$

分别积分可以得到：

$$\begin{aligned}
Z_1^t &= V \left(\frac{2\pi m}{h_0^2 \beta} \right)^{\frac{3}{2}} \\
Z_1^v &= \left(\frac{2\pi m_\mu}{h_0 \beta} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\pi m_\mu}{h_0 \beta m_\mu^2 \omega^2} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{2\pi}{h_0 \beta \omega} \\
Z_1^r &= \frac{1}{h_0^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2I} p_\theta^2} dp_\theta \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\beta}{2I \sin^2 \theta} p_\varphi^2} dp_\varphi = \frac{1}{h_0^2} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \left(\frac{2\pi I}{\beta} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2\pi I \sin^2 \theta}{\beta} \right)^{\frac{1}{2}} \\
&= \frac{1}{h_0^2} \frac{2\pi I}{\beta} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta = \frac{8\pi^2 I}{h_0^2 \beta}
\end{aligned}$$

于是可求得相应定容热容：

$$C_V^t = \frac{3}{2} Nk, \quad C_V^v = Nk, \quad C_V^r = Nk$$

6.6 理想气体的熵

对于单原子理想气体进行讨论。

6.6.1 经典配分函数的推导结果

根据经典统计理论，单原子理想气体的熵：

$$S = \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln V + \frac{3}{2} Nk \left[1 + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h_0^2} \right) \right]$$

两个问题：

- ① 上式结果并非绝对熵：相应于不同的 h_0 的选择，该式给出的熵具有不同的相加常量；
- ② 不符合广延量的要求。

6.6.2 量子修正

根据量子统计理论，理想气体熵函数的统计表达式：

$$S = Nk(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1) - k \ln N!$$

代入 Z_1 的表达形式并运用 $\ln N!$ 的近似后，得单原子理想气体的熵为：

$$S = \frac{3}{2} Nk \ln T + Nk \ln \frac{V}{N} + \frac{3}{2} Nk \left[\frac{5}{2} + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right) \right]$$

上式符合熵为广延量的要求而且为绝对熵，不含任意常量。

由上式进一步可得：

$$\frac{S}{Nk} = \frac{3}{2} \ln T + \ln \frac{V}{N} + \frac{5}{2} + \ln \left(\frac{2\pi mk}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} = \frac{5}{2} \ln T + \ln \frac{V}{NkT} + \frac{5}{2} + \ln \left[k^{\frac{5}{2}} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

对于理想气体： $\ln \frac{V}{NkT} = -\ln p$ ，可得：

$$\ln p = \frac{5}{2} \ln T + \frac{5}{2} + \ln \left[k^{\frac{5}{2}} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right] - \frac{S}{Nk}$$

考虑与凝聚相达到平衡的饱和蒸气：

记气相的熵为 S_{vap} ，凝聚相的熵为 S_{con} ，以 L 表示相变潜热，已知：

$$S_{vap} - S_{con} = \frac{L}{T}$$

温度足够低时， S_{con} 远小于 $\frac{L}{T}$ ，可忽略，于是得到：

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + \frac{5}{2} \ln T + \frac{5}{2} + \ln \left[k^{\frac{5}{2}} \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

上式称为萨克-特多鲁特公式。

6.6.3 化学势

对于单原子理想气体，以 μ 表示一个分子的化学势：

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N} \right)_{T,V} = -kT \ln \frac{Z_1}{N} = kT \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{\frac{3}{2}} \right]$$

对于理想气体，根据经典极限条件，有 $\frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{\frac{3}{2}} \ll 1$ ，因此理想气体的化学势为负值。

6.7 固体热容的爱因斯坦理论

固体为定域系统，将固体中原子的热运动看成 $3N$ 个振子的振动，并假设这 $3N$ 个振子的频率都相同。

以 ω 表示振子的圆频率，振子的能级为：

$$\varepsilon_n = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad n = 0, 1, 2, \dots$$

由于每一个振子都定域在其平衡位置附近作振动，振子可分辨，因此遵从玻尔兹曼分布，配分函数为：

$$Z_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\hbar\omega(n+\frac{1}{2})} = \frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}}$$

因此，固体的内能：

$$U = -3N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = 3N \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{3N\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

上式第一项为 $3N$ 个振子的零点能量，第二项是温度为 T 时 $3N$ 个振子的热激发能量。

定容热容：

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = 3Nk \left(\frac{\hbar\omega}{kT} \right)^2 \frac{e^{\frac{\hbar\omega}{kT}}}{(e^{\frac{\hbar\omega}{kT}} - 1)^2}$$

引入爱因斯坦特征温度 θ_E ，满足：

$$k\theta_E = \hbar\omega$$

可将热容表示为：

$$C_V = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1)^2}$$

① $T \gg \theta_E$ 时：取近似 $e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1 \approx \frac{\theta_E}{T}$ ，得：

$$C_V = 3Nk$$

该式与能均分定理结果一致。

解释：当 $T \gg \theta_E$ 时，能级间距远小于 kT ，能量量子化的效应可以忽略，因此经典统计适用。

② $T \ll \theta_E$ 时：取近似 $e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1 \approx e^{\frac{\theta_E}{T}}$ ，得：

$$C_V = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_E}{T}}$$

当温度趋于0时，上式给出的 C_V 也趋于0，与实验结果定性符合。

解释：温度趋于0时，振子能级间距 $\hbar\omega$ 远大于 kT 。振子由于热运动获得能量 $\hbar\omega$ 而跃迁到激发态的概率极小。因此，几乎全部振子都冻结在基态。当温度升高时，它们都几乎不吸收能量，因此对热容没有贡献。

不足：

① 实验测得的 C_V 趋于零较理论表达式慢。

② 假设振子都具有相同频率过分简化。

6.8 顺磁性固体

假定磁性离子定域在晶体的特定格点上，密度较低，彼此相距足够远，其相互作用可以忽略。则此情形下顺磁性固体可以看作由定域近独立的磁性离子组成的系统，遵从玻尔兹曼分布。

6.8.1 磁矩

假定磁性离子的总角动量量子数为 $J = \frac{1}{2}$ ，离子磁矩 μ 在外磁场中能量的可能值为 $\pm\mu B$ ，配分函数为：

$$Z_1 = e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}$$

于是顺磁性固体的磁化强度 \mathcal{M} (单位体积内的磁矩)可通过配分函数求出：

$$\mathcal{M} = \frac{n}{\beta} \frac{\partial}{\partial B} \ln Z_1$$

式中 n 表示单位体积内的磁性离子数，代入配分函数得：

$$\mathcal{M} = n\mu \frac{e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B}}{e^{\beta\mu B} + e^{-\beta\mu B}} = n\mu \tanh \frac{\mu B}{kT}$$

$$m = \mathcal{M}V = N\mu \tanh \frac{\mu B}{kT}$$

① $\frac{\mu B}{kT} \ll 1$ (弱场或高温极限)：

此时有近似 $\tanh \frac{\mu B}{kT} \approx \frac{\mu B}{kT}$ ，可得：

$$\mathcal{M} = \frac{n\mu^2 B}{kT} = \chi \mathcal{H} \quad (\text{居里定律}), \chi = \frac{n\mu^2 \mu_0}{kT}$$

② $\frac{\mu B}{kT} \gg 1$ (强场或低温极限):

此时有 $e^{\frac{\mu B}{kT}} \gg e^{-\frac{\mu B}{kT}}$, 可得:

$$\mathcal{M} = n\mu$$

即几乎所有的自旋磁矩都沿外磁场方向, 磁化达到饱和。

6.8.2 内能密度

顺磁性固体单位体积的内能:

$$u = -n \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 = -n\mu B \tanh \frac{\mu B}{kT} = -\mathcal{M} B$$

也即顺磁体在外场中的势能。

6.8.3 熵

顺磁性固体单位体积的熵为:

$$s = nk \left(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1 \right) = nk \left[\ln 2 + \ln \cosh \left(\frac{\mu B}{kT} \right) - \left(\frac{\mu B}{kT} \right) \tanh \left(\frac{\mu B}{kT} \right) \right]$$

① $\frac{\mu B}{kT} \ll 1$ (弱场或高温极限):

此时有近似 $\tanh \frac{\mu B}{kT} \approx \frac{\mu B}{kT}$, 可得:

$$\ln \left[\cosh \frac{\mu B}{kT} \right] \approx \ln \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\mu B}{kT} \right)^2 \right] \approx \frac{1}{2} \left(\frac{\mu B}{kT} \right)^2$$

因此

$$s = nk \ln 2 = k \ln 2^n$$

即系统单位体积的微观状态数为 2^n 。

理解:

在弱场或高温极限下, 磁矩沿磁场方向或逆磁场方向的概率近乎相等。由于每个磁矩各有2个可能的状态, 系统单位体积的状态数为 2^n 。

② $\frac{\mu B}{kT} \gg 1$ (强场或低温极限):

此时有 $\cosh \frac{\mu B}{kT} \approx \frac{1}{2} e^{\frac{\mu B}{kT}}$, $\tanh \frac{\mu B}{kT} \approx 1$, 可得:

$$s \approx 0$$

即系统的微观状态数为1, 即所有的磁矩都沿外磁场方向。上述理论也可以推广到磁性离子的总角动量量子数 J 为任意整数或半整数的情形, 而且同样适用于核自旋系统。

6.9 负温度状态

6.9.1 温度的统计物理学定义

根据热力学基本方程，系统的温度 T 与参量 y 保持不变时，有：

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_y$$

在温度恒正的系统中，熵随内能单调增加；当系统中熵函数随内能增加而减小时，系统即处在负温度状态下，如核自旋系统。

6.9.2 核自旋系统

现将核自旋系统考虑为孤立系统，以粒子数 N ，能量 E 和外磁场 B 为参量。

假定核自旋量子数为 $\frac{1}{2}$ 。在外磁场 B 下，由于磁矩可与外磁场逆向或者同向，其能量有两个可能值 $\pm \frac{Be\hbar}{2m_p}$ ，简记为 $\pm \varepsilon$ 。以 N 表示系统所含有的总核磁矩数， N_+ 和 N_- 分布表示能量为 $+\varepsilon$ 和 $-\varepsilon$ 的核磁矩数。显然：

$$N_+ + N_- = N$$

系统的能量：

$$E = (N_+ - N_-)\varepsilon$$

可得：

$$N_+ = \frac{N}{2} \left(1 + \frac{E}{N\varepsilon} \right), \quad N_- = \frac{N}{2} \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon} \right)$$

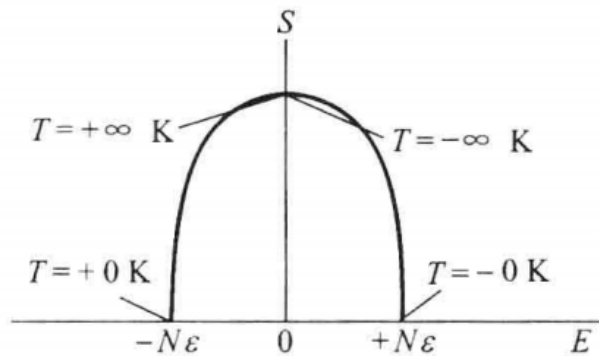
系统的熵：

$$S = k \ln \Omega = k \ln \frac{N!}{N_+! N_-!}$$

由近似 $\ln m! = m(\ln m - 1)$ 可得：

$$S = k(N \ln N - N_+ \ln N_+ - N_- \ln N_-) = Nk \left[\ln 2 - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{E}{N\varepsilon} \right) \ln \left(1 + \frac{E}{N\varepsilon} \right) - \frac{1}{2} \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon} \right) \ln \left(1 - \frac{E}{N\varepsilon} \right) \right]$$

可知 S 是 E 的偶函数，曲线左半部分斜率为正，系统处于正温状态；曲线右半部分斜率为负，系统处于负温状态。



根据本节第一个式子：

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_B = \frac{k}{2\varepsilon} \ln \frac{N\varepsilon - E}{N\varepsilon + E}$$

图像理解：

在 $T=+0K$ 时， N 个磁矩都沿磁场方向，每一个磁矩的能量均为 $-\varepsilon$ ，系统能量为 $-N\varepsilon$ 。此时系统的微观状态完全确定，因此熵为零。随着温度的升高，磁矩反向的数目逐渐增加，因而系统的内能和熵都逐渐增加。到 $T=+\infty$ 时，磁矩沿磁场方向和逆磁场方向的概率相等，数目均为 $\frac{N}{2}$ ，熵也增加为 $S = k \ln 2^N = Nk \ln 2$ 。

当逆磁场方向的磁矩数大于 $\frac{N}{2}$ 时，系统能量为正，相应图像右半部分。但在能量增加的同时，系统可能的微观状态数在减少，因而熵也减少，当能量增加到 $N\varepsilon$ 时， N 个磁矩均沿逆磁场方向，熵减小到零。此时温度由 $-\infty K$ 变到 $-0K$ 。

上述讨论说明，负温状态下系统的能量高于正温状态下系统的能量。

若令两个结构完全相同，分别处在 $\pm 273K$ 的系统进行热接触，达到平衡后的共同温度为 $\pm \infty K$ 。（ $\pm \infty K$ 为相同的温度）

7 玻色统计和费米统计

7.1 热力学的统计表达式

非简并条件：

$$e^\alpha = \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \gg 1 \Leftrightarrow n\lambda^3 = \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \ll 1$$

满足上述条件的气体称为非简并气体，非简并气体可以用玻尔兹曼分布处理。不满足上述条件的气体称为简并气体，需要分别用玻色分布或费米分布处理。

7.1.1 玻色系统

将 α, β, γ 看作已知参量，系统的平均总粒子数由下式给出：

$$\bar{N} = \sum_l a_l = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha+\beta\varepsilon_l} - 1}$$

引入巨配分函数：

$$\Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l (1 - e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l})^{-\omega_l}$$

取对数得：

$$\ln \Xi = - \sum_l \omega_l \ln(1 - e^{-\alpha-\beta\varepsilon_l})$$

则系统的平均总粒子数 \bar{N} 可表示为：

$$\bar{N} = - \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi$$

内能：

$$U = \sum_l \varepsilon_l a_l = \sum_l \frac{\varepsilon_l \omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1}$$

$$U = -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi$$

外界对系统的广义作用力Y是 $\frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y}$ 的统计平均值:

$$Y = \sum_l \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y} a_l = \sum_l \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1} \frac{\partial \varepsilon_l}{\partial y}$$

$$Y = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln \Xi$$

举例:

$$p = \frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial V} \ln \Xi$$

熵:

$$dU = TdS + Ydy + \mu d\bar{N} \implies dS = \frac{dU - Ydy - \mu d\bar{N}}{T}$$

由于 $\ln \Xi$ 是 α, β, y 的函数, 其全微分为:

$$d \ln \Xi = \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} d\alpha + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} d\beta + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} dy$$

因此:

$$\beta \left(dU - Ydy + \frac{\alpha}{\beta} d\bar{N} \right) = -\beta d \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \beta} \right) + \frac{\partial \ln \Xi}{\partial y} dy - \alpha d \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \alpha} \right) = d \left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right)$$

上式表明 β 是 $dU - Ydy + \frac{\alpha}{\beta} d\bar{N}$ 的积分因子。又热力学部分中, 对于开系, $dU - Ydy - \mu d\bar{N}$ 的积分因子为 $\frac{1}{T}$, 即

$$\frac{1}{T} (dU - Ydy - \mu d\bar{N}) = dS$$

比较可得:

$$\beta = \frac{1}{kT}, \quad \alpha = -\frac{\mu}{kT}$$

因此

$$dS = kd \left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right)$$

积分得:

$$S = k \left(\ln \Xi - \alpha \frac{\partial}{\partial \alpha} \ln \Xi - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \Xi \right) = k(\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta U)$$

上式通过比较也可以得到:

$$S = k \ln \Omega$$

即玻尔兹曼关系。

巨热力学势:

对于熵的表达式进行操作:

$$TS = kT(\ln \Xi + \alpha \bar{N} + \beta U) \implies -kT \ln \Xi = U - TS - \mu \bar{N} = F - G = J$$

$$J(\mu, T, y) = -kT \ln \Xi(\alpha, \beta, y)$$

$$dJ = -SdT - pdV - nd\mu$$

7.1.2 费米系统

只需将巨配分函数改为：

$$\Xi = \prod_l \Xi_l = \prod_l (1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})^{\omega_l}$$

取对数得：

$$\ln \Xi = \sum_l \omega_l \ln(1 + e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l})$$

其余物理量表达式均与玻色系统相似。

7.2 弱简并理想玻色气体和费米气体

讨论弱简并情形，即气体的 $e^{-\alpha}$ 或 $n\lambda^3$ 虽小但不可忽略的情形。

为简起见，我们暂不考虑分子的内部结构，因此只有平动自由度。则分子的能量为：

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

在体积 V 里，在 ε 到 $\varepsilon + d\varepsilon$ 的能量范围内，分子可能的微观状态数为：

$$D(\varepsilon)d\varepsilon = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon$$

其中 g 是由于粒子可能具有自旋而引入的简并度。

证明：

$$\begin{aligned} \lambda_x &= \frac{L}{n_x}, \quad k_x = \frac{2\pi}{\lambda_x} = \left(\frac{2\pi}{L}\right) n_x \\ dn &= \left(\frac{L}{2\pi}\right)^3 dk_x dk_y dk_z = 4\pi \frac{V}{(2\pi)^3} k^2 dk \\ \varepsilon &= \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \Rightarrow k = \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}} = \frac{\sqrt{2m}}{\hbar} \varepsilon^{\frac{1}{2}}, \quad dk = \frac{\sqrt{2m}}{2\hbar} \varepsilon^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon \\ dn &= \frac{V}{2\pi^2} \frac{2m\varepsilon}{\hbar^2} \frac{(2m)^{\frac{1}{2}}}{2\hbar} \varepsilon^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon = \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon \end{aligned}$$

由：

$$dN = \frac{D(\varepsilon)d\varepsilon}{e^{\alpha + \beta \varepsilon} \pm 1}$$

(±中的“+”适用于费米气体，下面的符号适用于玻色气体。)

于是：

$$\begin{aligned} N &= \int_0^\infty dN(\varepsilon) = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon}{e^{\alpha + \beta \varepsilon} \pm 1} \\ U &= \int_0^\infty \varepsilon dN(\varepsilon) = g \frac{2\pi V}{h^3} (2m)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{\frac{3}{2}} d\varepsilon}{e^{\alpha + \beta \varepsilon} \pm 1} \end{aligned}$$

引入变量 $x = \beta \varepsilon$ ，将上面两式改写：

$$N = g \frac{2\pi V}{h^3} (2mkT)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{e^{\alpha+x} \pm 1}$$

$$U = g \frac{2\pi V}{h^3} (2mkT)^{\frac{3}{2}} kT \int_0^\infty \frac{x^{\frac{3}{2}} dx}{e^{\alpha+x} \pm 1}$$

若 $e^{-\alpha}$ 较小，则 $e^{-\alpha-x}$ 是一个小量，有：

$$\frac{1}{e^{\alpha+x} \pm 1} = \frac{1}{e^{\alpha+x}(1 \pm e^{-\alpha-x})} \approx e^{-\alpha-x}(1 \mp e^{-\alpha-x}) \text{ (展开保留前两项)}$$

代入上述 U, N 的表达式中：

$$N \approx g \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V e^{-\alpha} \left(1 \mp \frac{1}{2^{\frac{3}{2}}} e^{-\alpha} \right)$$

$$U \approx \frac{3}{2} g \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} V kT e^{-\alpha} \left(1 \mp \frac{1}{2^{\frac{5}{2}}} e^{-\alpha} \right)$$

两式相除可得：

$$U = \frac{3}{2} N kT \left(1 \pm \frac{1}{4\sqrt{2}} e^{-\alpha} \right)$$

由于 $e^{-\alpha}$ 较小，可将上式第二项中的 $e^{-\alpha}$ 用0级近似，即玻尔兹曼分布的结果：

$$e^{-\alpha} = \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1}{g}$$

代入得：

$$U = \frac{3}{2} N kT \left[1 \pm \frac{1}{4\sqrt{2}} \frac{1}{g} \frac{N}{V} \left(\frac{h^2}{2\pi mkT} \right)^{\frac{3}{2}} \right] = \frac{3}{2} N kT \left(1 \pm \frac{1}{4\sqrt{2}g} n \lambda^3 \right)$$

上式第一项为根据玻尔兹曼分布得到的内能，第二项为由微观粒子全同性原理引起的量子统计关联所导致的附加内能。

费米气体的附加内能为正，玻色气体的附加内能为负。可以认为量子统计关联使费米粒子间出现等效的排斥作用，而玻色粒子间则出现等效的吸引作用。