

第一章 热力学基础

1.1 平衡态及其描述

一、热力学系统

热力学研究的对象是**热力学系统**（简称系统）。它是宏观体系，粒子数的量级至少约 10^{20} 。与系统相对应的是**外界**，也称为环境或热库。按照与外界的关系，可将系统分为三种：孤立系、封闭系和开放系，见表 1.1。

表 1.1 三种热力学体系

	孤立系	封闭系	开放系
物质交换	×	×	✓
能量交换	×	✓	✓

二、平衡态

传统热学研究**平衡态**。它有两个要素：状态不随时间变化、孤立系。若非孤立系，则称稳恒状态，如日光灯。

平衡态只是宏观性质不随时间变化，而微观态仍有变化（微观粒子不断变化）。因此称为**动态平衡**（就微观状态而言，也称为细致平衡）。

三、平衡态的描述

平衡态可以利用**状态变量**（可以测量）来描述，如 p 、 V 、 T 等。需注意，这些量未必相互独立。因此需要选取独立的**状态参量**。

状态变量可分为两种：**强度量**，如 p 、 T 、 ρ 等，它们不随粒子数的增加而增加；**广延量**，如 V 、 U 、 S 等，它们随粒子数的增加而增加。

当某一状态变量可以用其他状态参量来描述时，则称其为一个**状态函数**。

1.2 温度；状态方程

一、热平衡定律

热平衡定律（热力学第零定律） 若物体 A 分别与物体 B 和 C 处于热平衡，那么如果让 B 与 C 热接触，它们一定也处于热平衡。

该定律是温度测量的基础：互为热平衡的物体存在一个属于其固有属性的物理量，即**温度**。一切互为热平衡的物体温度相等。

具体确定温度，需要选定**温标**。除了常见的摄氏、华氏温标，还有热膨胀温标、热电阻温标、理想气体温标和热力学温标等。

二、物态方程

温度与其他状态参量^①的函数关系称为**物态方程**：

$$T = f(p, V) \quad (1.2.1)$$

或

$$g(p, V, T) = 0. \quad (1.2.2)$$

Boyle 和 Mariotte 分别于 1662 年和 1676 年各自确立了 Boyle-Mariotte 定律：

$$pV = p_0 V_0, \quad \text{若 } T = \text{const.}; \quad (1.2.3)$$

1802 年，Gay-Lussac 确立了 Gay-Lussac 定律^②：

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0}, \quad \text{若 } p = \text{const.}. \quad (1.2.4)$$

综合两式，可得

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0} = \text{“const.”} = nR, \quad \text{③} \quad (1.2.5)$$

即理想气体物态方程

$$\boxed{pV = nRT = Nk_B T} \quad (1.2.6)$$

式 (1.2.5) 推导如下。设某气体初状态为 p_0 、 V_0 、 T_0 ，末状态为 p 、 V 、 T 。

先保持温度 T_0 不变，则有

$$p_0 V_0 = pV'; \quad (1.2.7)$$

再假设压强 p 不变，于是

$$\frac{V'}{T_0} = \frac{V}{T}, \quad (1.2.8)$$

即

$$V' = \frac{VT_0}{T}. \quad (1.2.9)$$

代入 (1.2.7) 式，即有

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0} = \text{“const.”}. \quad (1.2.10)$$

除了通过统计物理推导，也可通过测量膨胀系数、压强系数和等温压缩系数（亦可简称压缩系数）来得到物态方程。

膨胀系数 α 定义为

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (1.2.11)$$

^①即独立的状态变量。

^②事实上，在 1787 年，Charles 就已经发现了这一定律，只是当时未发表，也未被人注意。

^③该式中常数的值显然与物质的量 n 有关，故用带引号的“const.”表示。

压强系数 β 定义为

$$\beta \equiv \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (1.2.12)$$

等温压缩系数 κ_T 定义为

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (1.2.13)$$

可以证明，以上三个常数满足下面的关系：

$$\alpha = \beta \kappa_T p. \quad (1.2.14)$$

该式说明三者并非独立。通常会直接测量 α 和 κ_T ，而通过计算得到 β 。

先证明两个结论。若 x, y, z 满足 $F(x, y, z) = \text{const.}$ ，其中 $F(x, y, z)$ 是一个可微函数。那么

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz, \quad (1.2.15-a)$$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy. \quad (1.2.15-b)$$

把第一式代入第二式，得

$$\begin{aligned} dz &= \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz \right] + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \\ &= \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right] dy + \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz. \end{aligned} \quad (1.2.16)$$

于是

$$\left[1 - \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \right] dz = \left[\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right] dy. \quad (1.2.17)$$

因为 y 与 z 是独立的变量，所以 dy 与 dz 也是独立的。这就要求上式左右两边括号内的项均为零。由左边括号内的项，可得到**倒数关系**：

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = 1. \quad (1.2.18)$$

类似地，还有

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = 1. \quad (1.2.19)$$

根据 (1.2.17) 式的右侧，有

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x. \quad (1.2.20)$$

代入式 (1.2.19)，便得到**偏导数三乘积法则**：

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1. \quad (1.2.21)$$

然后我们利用式 (1.2.20)，用热力学中的变量将其写成

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (1.2.22)$$

代入前文中的定义，就得到了 (1.2.14) 式：

$$\alpha = \beta \kappa_T p. \quad (1.2.23)$$

考虑分子之间的相互作用后，对理想气体进行修正，这就是 **van der Waals 气体**。其物态方程为

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT, \quad (1.2.24)$$

其中 $n^2 a/V^2$ 代表分子之间吸引力所引起的修正，而 nb 则代表排斥力所引起的修正。

1.3 功；热力学第一定律

一、准静态过程的功

静态过程即平衡态。

准静态过程指过程中的每一步都是平衡态。这就要求外界的条件变化地足够缓慢。令 τ 为外界条件变化的特征时间， Δt 为系统趋于与外界条件对应的平衡态的特征时间（即弛豫时间），那么准静态过程相当于

$$\frac{\tau}{\Delta t} \rightarrow 0 \quad (1.3.1)$$

的极限。

一个过程中，若每一步都可以在相反的方向进行而不引起外界的变化，则称为**可逆过程**。可逆过程的实质是没有耗散。

下面举两个准静态过程的例子。

a) pV 系统

考虑盛于带活塞容器内的气体。气体体积变化 dV 时，外界对系统做功

$$dW = -p dV. \quad (1.3.2)$$

这里的 p 指外界对系统的压强。由于是准静态过程，它又等于容器内气体对器壁的压强。外界压力作用下体积减小， $dV < 0$ ；而外界却对系统做正功，因此会出现负号。如果令 W' 为系统对外界做的功，则有

$$dW' = -dW = p dV. \quad (1.3.3)$$

体积由 V_1 变化到 V_2 ，外界对系统做的总功

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV. \quad (1.3.4)$$

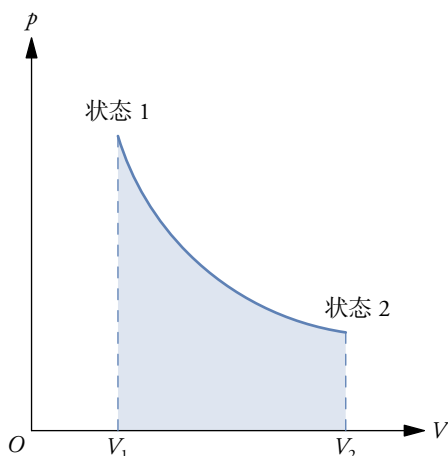


图 1.1 p - V 系统的状态空间

在 p - V 图中标出状态 1 和状态 2，则连接它们的曲线就表示一个准静态过程，曲线下的面积就等于 $-W$ ，如图 1.1 所示。显然， W 与路径有关，即不是一个全微分，因此用“ dW ”表示微功。

b) 电介质极化系统

考虑均匀电场 E 中的均匀电介质. 电位移 D 变化 dD 时, 电场做功

$$dW = V E \cdot dD, \quad (1.3.5)$$

其中的 V 表示电介质的体积. 这里, E 是变化的外因, D 则是内果. 令 P 为极化强度, 则

$$D = \epsilon_0 E + P. \quad (1.3.6)$$

于是

$$\begin{aligned} dW &= V \epsilon_0 E \cdot dE + V E \cdot dP \\ &= V d\left(\frac{1}{2} \epsilon_0 E^2\right) + V E \cdot dP. \end{aligned} \quad (1.3.7)$$

式中的第一项代表电场能量的变化, 第二项则代表极化功.

对以上两种情况进行推广, 可得

$$\begin{aligned} dW &= Y_1 dy_1 + Y_2 dy_2 + \cdots Y_n dy_n \\ &= \sum_{i=1}^n Y_i dy_i. \end{aligned} \quad (1.3.8)$$

这里的 Y_i 是广义力, 如压强 p 、电场强度 E 、磁场强度 H 等; y_i 是广义坐标, 如体积 V 、电位移 D 、磁感应强度 B 等.

二、非静态过程

a) 等容过程

由于体积不变, $dV = 0$, 因此

$$dW = 0. \quad (1.3.9)$$

b) 等压过程

外界压强不变, 即 $p_{\text{ext}} = \text{const.}$, 因此体积从 V_1 变化到 V_2 时外界对系统做功

$$W = -p_{\text{ext}}(V_2 - V_1) = -p_{\text{ext}} \Delta V. \quad (1.3.10)$$

若系统初、终态压强相等都处于平衡态, 有

$$p_1 = p_2 = p_{\text{ext}} \equiv p. \quad (1.3.11)$$

于是功

$$W = -p(V_2 - V_1) = -p \Delta V. \quad (1.3.12)$$

三、热力学第一定律

热力学第一定律的主要建立者有 Mayer、Joule、Helmholtz、Carnot 等. 它描述了功、热量、内能三者之间的关系, 是能量守恒定律在宏观热现象过程中的表现形式.

能量守恒定律 自然界中的一切物质都具有能量. 能量有各种不同的形式, 能够从一种形式转化为另一种形式, 从一个物体传递给另一个物体. 在转化和传递中, 能量的总量不变.

a) 绝热过程

从状态 1 变化到状态 2 的过程中，只有外界做功，因此

$$U_2 - U_1 = W_a, \quad (1.3.13)$$

其中的 W_a 表示绝热功.

b) 非绝热过程

由于既有外界做功，又有热量传递，因此

$$U_2 - U_1 = W + Q. \quad (1.3.14)$$

写成微分形式，为

$$\boxed{dU = dW + dQ} \quad (1.3.15)$$

这实际上就是热力学第一定律最常用的表述.

设两个全同系统内能分别为 U_1 、 U_2 . 则总内能 U_{total} 除了 $U_1 + U_2$ ，还需包括由于界面效应所导致的 U_{12} . 但在热力学中，界面效应基本可以忽略，因此近似有

$$U_{\text{total}} = U_1 + U_2. \quad (1.3.16)$$

这就是说，内能也是一个广延量.

1.4 热容与焓；理想气体的性质

一、热容与焓

对于过程 y ，定义**热容** (heat capacity)

$$C_y \equiv \frac{dQ_y}{dT}, \quad (1.4.1)$$

式中的 dQ_y 是温度升高 dT 时系统所吸收的热量.

对于等容过程，有**定容热容**

$$C_V \equiv \frac{dQ_V}{dT}. \quad (1.4.2)$$

根据式 (1.3.9)，可知

$$dQ_V = dU - dW = dU - 0 = dU, \quad (1.4.3)$$

因此

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (1.4.4)$$

对于等压过程，有**定压热容**

$$C_p \equiv \frac{dQ_p}{dT}. \quad (1.4.5)$$

根据式 (1.3.12)，可知

$$dQ_p = dU - dW = dU + p dV, \quad (1.4.6)$$

因此

$$C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1.4.7)$$

可以发现，

$$C_p = C_V + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1.4.8)$$

这是它们的关系之一。^①

引入一个新的物理量——焓 (enthalpy)，其定义为

$$H \equiv U + pV. \quad (1.4.9)$$

由于 U 、 p 和 V 均是状态函数，因此焓也是状态函数。利用焓，可将式 (1.4.7) 改写为

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \quad (1.4.10)$$

同时将式 (1.4.6) 改写为

$$dQ_p = dH. \quad (1.4.11)$$

这就是说，在等压过程中，物体吸收的热量等于焓的增加量。

很明显，热容与焓均是广延量。单位质量的热容称为比热容 (specific heat capacity) 或比热 (specific heat)，它是强度量。

二、理想气体的性质

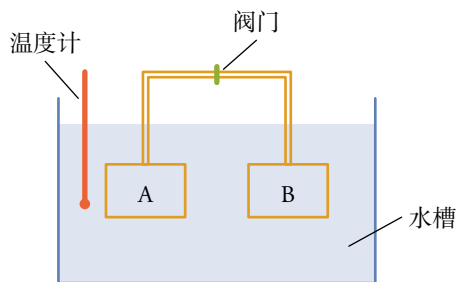


图 1.2 Joule 实验的装置

先介绍 Joule 实验 (1845 年)。设有一容器，分为 A、B 两个相同的部分。将它们置于水槽内，并通过带阀门的细管相连，水温可以通过温度计测量，如图 1.2 所示。

首先，在 A 内充满气体，而使 B 保持真空。然后打开阀门，气体将自由膨胀，并充满整个容器。Joule 的实验结果是前后水温不变。

由于是等容过程，因此 $W = 0$ ；水温不变，说明 $Q = 0$ 。根据热力学第一定律，有 $\Delta U = 0$ 。假设内能是温度和体积的函数，即

$$U = U(T, V). \quad (1.4.12)$$

^① $\partial U / \partial T$ 的下标，在式 (1.4.4) 中是 V ，而在式 (1.4.7) 中则是 p 。

根据偏导数三乘积法则, 可知

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = -1. \quad (1.4.13)$$

于是

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0. \quad (1.4.14)$$

这就说明 $U = U(T)$, 即内能只和温度有关.

不过, Joule 实验过于粗糙, 更精确的实验表明实际气体的内能不仅与 T 有关, 还与 V 有关. 但对于理想气体, 以上结论仍然成立, 因此理想气体具有如下两条性质:

$$\begin{cases} pV = nRT, & (1.4.15-a) \\ U = U(T). & (1.4.15-b) \end{cases}$$

就目前而言, 这两条性质彼此是独立的. 但利用热力学第二定律或统计物理, 可以由 (1.4.15-a) 式推导 (1.4.15-b) 式. [见 §2.1 第三小节中的例 2.2]

对于理想气体, 根据焓的定义, 可得

$$H = U + pV = U(T) + nRT = H(T), \quad (1.4.16)$$

即焓也仅是温度的函数. 从而根据式 (1.4.4) 和 (1.4.10), 又有

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v \\ &= \frac{dH}{dT} - \frac{dU}{dT} \\ &= \frac{d(pV)}{dT} = \frac{d(nRT)}{dT} = nR. \end{aligned} \quad (1.4.17)$$

定义热容比 (heat capacity ratio) γ ^① 为 C_p 与 C_v 之比:

$$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_v} = \gamma(T). \quad (1.4.18)$$

这里 $\gamma = \gamma(T)$ 是显而易见的.

由式 (1.4.17) 和 (1.4.18), 可以解得

$$\begin{cases} C_v = \frac{1}{\gamma - 1} nR, & (1.4.19-a) \\ C_p = \frac{\gamma}{\gamma - 1} nR. & (1.4.19-b) \end{cases}$$

因为 γ 可以通过实验测量, 由此算出热容后, 就可以确定理想气体的内能与焓:

$$\begin{cases} U(T) = \int C_v(T) dT + U_0, & (1.4.20-a) \\ H(T) = \int C_p(T) dT + H_0, & (1.4.20-b) \end{cases}$$

其中的 U_0 和 H_0 是积分常数. 写成微分形式, 为

$$\begin{cases} dU = C_v(T) dT, & (1.4.21-a) \\ dH = C_p(T) dT. & (1.4.21-b) \end{cases}$$

^①也称为绝热指数 (adiabatic index), 原因见第三小节.

三、绝热过程的过程方程

本节叙述均针对理想气体.

根据理想气体状态方程, 有

$$pV = nRT. \quad (1.4.22)$$

于是

$$dT = \frac{p dV + V dp}{nR}. \quad (1.4.23)$$

对于绝热过程, 根据热力学第一定律, 有

$$\begin{aligned} dQ &= dU + p dV \\ &= C_V dT + p dV \\ &= C_V \frac{p dV + V dp}{nR} + p dV \\ &= \frac{\gamma}{\gamma-1} p dV + \frac{1}{\gamma-1} V dp \quad [\text{见式 (1.4.19-a)}] \\ &= 0, \end{aligned} \quad (1.4.24)$$

因此

$$\begin{aligned} V dp + \gamma p dV &= 0 \quad (1.4.25) \\ \Rightarrow \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} &= 0 \\ \Rightarrow \ln p + \gamma \ln V &= \ln(pV^\gamma) = 0 \\ \Rightarrow pV^\gamma &= \text{const.}^\text{①} \end{aligned} \quad (1.4.26)$$

改用其他变量, 可把该式写成

$$p^{(1-\gamma)/\gamma} T = \text{const.} \quad (1.4.27)$$

或

$$TV^{\gamma-1} = \text{const.} \quad (1.4.28)$$

的形式.

例 1.1 (海拔与气温的关系) 下面推导气温垂直递减率. 首先考虑干燥空气的温度绝热递减率. 假设空气是理想气体.

因为是绝热过程, 因此

$$p^{(1-\gamma)/\gamma} T = \text{const.} \quad (1.4.29)$$

两边求微分, 得

$$\frac{1-\gamma}{\gamma} p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}-1} T dp + p^{\frac{1-\gamma}{\gamma}-1} dT = 0, \quad (1.4.30)$$

即

$$\frac{dT}{dp} = \frac{1-\gamma}{\gamma} \frac{T}{p}. \quad (1.4.31)$$

假设大气处于平衡状态, 则有

$$dp = -\rho g dz, \quad (1.4.32)$$

^①这一步推导假定 γ 为常数, 因此可以直接积分.

其中的 ρ 是空气密度,

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{nM}{nRT/p} = \frac{pM}{RT}, \quad (1.4.33)$$

这里的 M 是空气的平均摩尔质量, g 是重力加速度, m 、 V 分别是一定量空气的质量和体积. 代入 (1.4.31) 式, 可得

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{1-\gamma}{\gamma} \frac{\rho g T}{p} = -\frac{1-\gamma}{\gamma} \frac{M g}{R}. \quad (1.4.34)$$

代入空气的热容比 $\gamma = 1.4$ 、平均摩尔质量 $M = 28.8 \times 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 等数值, 可得

$$\frac{dT}{dz} = -9.7 \text{ K} \cdot \text{km}^{-1}. \quad (1.4.35)$$

若为水汽饱和的湿空气, 有下面的近似公式:

$$\frac{dT}{dz} = -g \frac{1 + \frac{L_{\text{vap}} r}{R_{\text{s, dry}} T}}{c_{p, \text{dry}} + \frac{L_{\text{vap}}^2 r}{R_{\text{s, water}} T^2}} = -g \frac{1 + \frac{L_{\text{vap}} r}{R_{\text{s, dry}} T}}{c_{p, \text{dry}} + \frac{L_{\text{vap}}^2 r \epsilon}{R_{\text{s, dry}} T^2}}, \quad (1.4.36)$$

式中的各符号见表 1.2.

表 1.2 式 (1.4.36) 中所用到的符号

符号	说明	数值
g	重力加速度	$9.8076 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$
L_{vap}	水的汽化热	$2\,257 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
$c_{p, \text{dry}}$	干燥空气的定压比热容	$1\,003.5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$R_{\text{s, dry}}$	干燥空气的气体常数	$287 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$R_{\text{s, water}}$	水蒸气的气体常数	$461.5 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$\epsilon = R_{\text{s, dry}}/R_{\text{s, water}}$	干燥空气与水蒸气的气体常数之比	0.622
e	饱和空气的水蒸气分压	——
p	饱和空气的气压	——
$r = \epsilon e/(p - e)$	水蒸气的质量与干燥空气质量的混合比例	——
T	饱和空气的温度	——

1.5 理想气体与 Carnot 循环; 热力学第二定律

一、Carnot 循环

Carnot 循环分为四个过程, 如图 1.3 所示.

(I) 等温膨胀: $(T_{\text{H}}, V_1) \rightarrow (T_{\text{H}}, V_2)$,

(II) 绝热膨胀: $(T_{\text{H}}, V_2) \rightarrow (T_{\text{C}}, V_3)$,

(III) 等温压缩: $(T_{\text{C}}, V_3) \rightarrow (T_{\text{C}}, V_4)$,

(IV) 绝热压缩: $(T_{\text{C}}, V_4) \rightarrow (T_{\text{H}}, V_1)$,

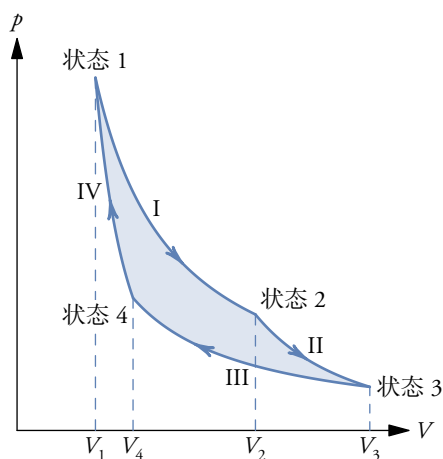


图 1.3 Carnot 循环示意图

这里的 T_H 和 T_C 分别指高温和低温，并且还有 $V_1 < V_2$, $V_4 < V_3$.

利用热力学第一定律，有

$$\oint dU = \oint dQ + \oint dW = 0, \quad (1.5.1)$$

其中的“ \oint ”代表沿循环过程的积分.

整个过程中对外做的净功（它等于图 1.3 中曲线包围起来的面积）

$$W' = -\oint dW = \oint dQ = Q_H + Q_C, \quad (1.5.2)$$

其中的 Q_H 和 Q_C 分别为高温和低温时吸收的热量（可以有正负）.

若工作物质为理想气体，则有

$$\begin{aligned} Q_H &= \Delta U_I - W_I && \text{[热力学第一定律]} \\ &= 0 - W_I \\ &= \int_{V_1}^{V_2} p dV \\ &= nRT_H \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} && \text{[根据 } pV = nRT\text{]} \\ &= nRT_H \ln \frac{V_2}{V_1} > 0. \end{aligned} \quad (1.5.3)$$

同理，还有

$$Q_C = -nRT_C \ln \frac{V_3}{V_4} < 0. \quad (1.5.4)$$

根据绝热过程的过程方程 (1.4.28), 有

$$\begin{cases} T_H V_2^{\gamma-1} = T_C V_3^{\gamma-1}, & (1.5.5-a) \\ T_H V_1^{\gamma-1} = T_C V_4^{\gamma-1}, & (1.5.5-b) \end{cases}$$

两边分别相除，得

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}. \quad (1.5.6)$$

定义热机效率

$$\eta \equiv \frac{W'}{Q_H} = \frac{Q_H - |Q_C|}{Q_H} = 1 - \frac{|Q_C|}{Q_H}. \quad (1.5.7)$$

对于理想气体，代入式 (1.5.3) 和 (1.5.4)，并利用式 (1.5.6)，可得

$$\begin{aligned} \eta &= 1 - \frac{T_C \ln(V_3/V_4)}{T_H \ln(V_2/V_1)} \\ &= 1 - \frac{T_C}{T_H}. \end{aligned} \quad (1.5.8)$$

若 Carnot 循环反向进行，就成为 **Carnot 制冷机**。其制冷效率定义为

$$\varepsilon = \frac{Q_C}{W} = \frac{Q_C}{Q_H - Q_C} = \frac{T_C}{T_H - T_C}, \quad (1.5.9)$$

它通常是大于 1 的。

二、热力学第二定律

热力学第二定律解决了有关过程方向性的问题，它的主要建立者有 Carnot、Clausius、Kelvin 等。

热力学第二定律 (Kelvin 表述) 不可能从单一热源吸热使之完全变为有用的功而不产生其他影响，即第二类永动机不可能实现。

热力学第二定律 (Clausius 表述) 不可能把热量从低温物体传到高温物体而不产生其他影响。

Kelvin 表述 \Rightarrow Clausius 表述：

采用反证法，即证明 $\neg(\text{Clausius 表述}) \Rightarrow \neg(\text{Kelvin 表述})$ 。

Carnot 热机 A 工作于高温热源 T_H 和低温热源 T_C 之间。它从 T_H 处吸收热量 Q_H ，向 T_C 放出热量 Q_C ，并做功 $W = Q_H - Q_C$ 。假设 Clausius 表述不成立，就可以在不产生其他影响的前提下，使低温热源获得的热量 Q_C 重新回到高温热源。净结果便是从单一热源 T_H 吸收了热量 $Q_H - Q_C$ ，并将其完全转化为功，这就违背了 Kelvin 表述。因此原假设不成立，即有 $\neg(\text{Clausius 表述}) \Rightarrow \neg(\text{Kelvin 表述})$ 。

Clausius 表述 \Rightarrow Kelvin 表述：

同样采用反证法，即证明 $\neg(\text{Kelvin 表述}) \Rightarrow \neg(\text{Clausius 表述})$ 。

假设 Kelvin 表述不成立，就可以在不产生其他影响的前提下，从单一热源 T_H 吸热 Q_H 并将其完全转化为有用功 $W = Q_H$ 。它可以推动 Carnot 制冷机从低温热源 T_C 吸收 Q_C 的热量并传给高温热源 $Q_H + Q_C$ 的热量。净结果是热量 Q_C 从低温热源传给了高温热源，却没有产生其他影响，这就违背了 Clausius 表述。因此原假设不成立，即有 $\neg(\text{Kelvin 表述}) \Rightarrow \neg(\text{Clausius 表述})$ 。□

热力学第二定律的核心内容可以概括为：自然界一切热现象过程都是不可逆的。

1.6 热力学第二定律的数学解释；熵

一、Carnot 定理

Carnot 定理 工作于两个确定温度之间的所有热机中，可逆热机效率最高。

设两个热机 A、B 工作于高温热源 θ_H 和低温热源 θ_C 之间^①，它们分别从 θ_H 吸收 $Q_{H,A}$ 与 $Q_{H,B}$ 的热量，向 θ_C 放出 $Q_{C,A}$ 与 $Q_{C,B}$ 的热量，并对外做功 W_A 与 W_B ^②。根据定义，其效率分别为

$$\eta_A = \frac{W_A}{Q_{H,A}}, \quad \eta_B = \frac{W_B}{Q_{H,B}}. \quad (1.6.1)$$

设 A 是一个可逆热机，因此我们把 η_A 写成 $\eta_{\text{rev},A}$ 。根据 Carnot 定理，有

$$\eta_{\text{rev},A} \geq \eta_B. \quad (1.6.2)$$

下面利用反证法证明 Carnot 定理，即假设 $\eta_{\text{rev},A} < \eta_B$ 。因此

$$\frac{W_A}{Q_{H,A}} < \frac{W_B}{Q_{H,B}}. \quad (1.6.3)$$

令 A、B 从高温热源 θ_H 处吸收相同的热量，即 $Q_{H,A} = Q_{H,B}$ ，那么就有 $W_A < W_B$ 。因为 A 是可逆热机，所以不妨让 B 热机输出功的一部分 W_A 推动 A 热机逆向运行（此时 A 就是一个制冷机）。此时，B 热机还可以输出功 $W_B - W_A$ 。

根据热力学第一定律，有

$$\begin{cases} W_A = Q_{H,A} - Q_{C,A}, \\ W_B = Q_{H,B} - Q_{C,B}, \end{cases} \quad (1.6.4-a)$$

$$(1.6.4-b)$$

因此

$$W_B - W_A = Q_{C,A} - Q_{C,B}. \quad (1.6.5)$$

若 A、B 联合运行，其净结果便是从低温热源 θ_C 处吸收 $Q_{C,A} - Q_{C,B}$ 的热量，并对外做了 $W_B - W_A$ 的功，即在不产生其他影响的情况下完全把热转化为了功。这显然违背了热力学第二定律的 Kelvin 表述。因此原假设不成立，于是 Carnot 定理得证。□

由 Carnot 定理，可以得到如下推论：

所有工作于两个确定温度之间的可逆热机效率均相等。

二、热力学温标

温标 (scale of temperature)，是以量化数值，配以温度单位来表示温度的方法。它包含三个要素：

- (I) 测温质与测温参量；
- (II) 测温参量与温度的函数关系；
- (III) 温度标准点的选定。

常用的经验温标有摄氏温标、华氏温标等。利用理想气体状态方程，可以定义**理想气体温标**：

$$T \equiv \frac{1}{nR} \lim_{p \rightarrow 0} pV, \quad (1.6.6)$$

同时需要规定水的三相点温度 $T_{\text{tr}} \equiv 273.16 \text{ K}$ 。

在 §1.5 第一小节中，我们使用 T 表示温度。实际上，那里的“温度”是用理想气体温标表示的值。

^①这里用 θ 表示温度，而不是像前文一样使用 T ，原因见下一小节。

^②前文用撇号表示系统（热机）对外界做功，这里方便起见直接用 W 。但需注意， W_A 与 W_B 均大于 0。

根据 Carnot 定理, 可逆热机的效率只与两个热源的温度有关, 而与工作物质的性质、吸放热多少、做功多少均无关. 因此, 可逆热机的效率是两个温度 θ_H 、 θ_C 的普适函数. 根据定义, 热机的效率

$$\eta = \frac{W}{Q_H} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H}. \quad (1.6.7)$$

因此有

$$\frac{Q_C}{Q_H} = F(\theta_H, \theta_C), \quad (1.6.8)$$

其中的 $F(\theta_H, \theta_C)$ 是 θ_H 与 θ_C 的普适函数.

下面证明

$$F(\theta_H, \theta_C) = \frac{f(\theta_C)}{f(\theta_H)}, \quad (1.6.9)$$

其中的 f 是另一个普适函数.

由式 (1.5.8), 理想气体 Carnot 热机效率为

$$1 - \frac{T_C^*}{T_H^*}, \quad (1.6.10)$$

这里用带 * 的 T 表示理想气体温标下的温度. 这与式是相同的, 即温度尺度相同. 又因为理想气体温标也规定在水的三相点处 $T_{tr}^* = 273.16\text{K}$, 因此, 理想气体温标与热力学温标是相同的.

三、Clausius 不等式

根据 Carnot 定理, 工作于两个确定温度之间的所有热机, 其效率均满足

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (1.6.11)$$

对于可逆热机, 取等号; 对于不可逆热机, 则取小于号.

上式稍作变形, 可得

$$\frac{Q_2}{Q_1} \geq \frac{T_2}{T_1} \quad (1.6.12)$$

$$\Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0. \quad (1.6.13)$$

约定 Q 始终表示吸收的热量, 则放热应写作 $-Q$. 于是

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0. \quad (1.6.14)$$

假设系统先后与温度分别为 T_1, T_2, \dots, T_n 的 n 个热源接触, 又分别吸热 Q_1, Q_2, \dots, Q_n , 则可以证明 Clausius 不等式:

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0. \quad (1.6.15)$$

设有程

在 $n \rightarrow \infty$ 的极限下, Clausius 不等式过渡到积分形式:

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \rightarrow \oint \frac{dQ}{T} \leq 0. \quad (1.6.16)$$

^①以后均直接用 T 表示温度.

四、熵的定义

对于可逆循环，根据式 (1.6.16)，有

$$\oint \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0. \quad (1.6.17)$$

如图可以表示成两段路径之和：

$$\int_{C_1}^{(P)} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} + \int_{C_2}^{(P_0)} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = 0, \quad (1.6.18)$$

即

$$\int_{C_1}^{(P)} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \int_{C_2}^{(P_0)} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} = \text{const}. \quad (1.6.19)$$

可以看出， dQ_{rev}/T 是一个与路径无关的量。由此，定义一个新的状态函数——熵 (entropy)：

$$S - S_0 = \int_{(P_0)}^{(P)} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}. \quad (1.6.20)$$

五、不可逆过程的数学表述

a) 初终态均是平衡态

根据 Clausius 不等式，有

$$\begin{aligned} \oint \frac{dQ}{T} &< 0 \\ \text{irrev+rev} \\ \Rightarrow \int_{(P_0)}^{(P)} \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T} + \int_{(P)}^{(P_0)} \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} &< 0 \\ \Rightarrow S - S_0 &> \int_{(P_0)}^{(P)} \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T}. \end{aligned} \quad (1.6.21)$$

b) 初终态均是非平衡态

采用局域平衡近似，仍旧可以推得

$$S - S_0 > \int_{(P_0)}^{(P)} \frac{dQ_{\text{irrev}}}{T}. \quad (1.6.22)$$

把对可逆过程与不可逆过程的表述合起来，就有

$$\Delta S = S - S_0 \geq \int_{(P_0)}^{(P)} \frac{dQ}{T}; \quad (1.6.23)$$

写成微分形式，为

$$\boxed{dS \geq \frac{dQ}{T}} \quad (1.6.24)$$

以上两式中，“=” 适用于可逆过程，“>” 适用于不可逆过程。这两式实际上便是热力学第二定律的数学表述。

六、熵的性质

这里小结一下熵的性质.

(I) 熵是状态函数.

(II) 熵是广延量.

(III) 对微小的可逆过程, $dS = dQ/T$. 因此有

$$dQ = T dS. \quad (1.6.25)$$

对于绝热过程, 有 $dQ = 0$, 因此

$$dS = 0. \quad (1.6.26)$$

七、热力学基本方程

热力学第一定律式 (1.3.15):

$$dU = dQ + dW; \quad (1.6.27)$$

由热力学第二定律, 得可逆过程微热量的表达式 (1.6.25):

$$dQ = T dS; \quad (1.6.28)$$

微功的一般表示式 (1.3.8):

$$dW = \sum_{i=1}^n Y_i dy_i. \quad (1.6.29)$$

联立以上三式, 可得

$$dU = T dS + \sum_{i=1}^n Y_i dy_i. \quad (1.6.30)$$

这就是热力学基本微分方程.

对于 p - V - T 系统, 上式可简化为

$$dU = T dS - p dV. \quad (1.6.31)$$

例 1.2 (理想气体的熵) 下面推导不同过程下理想气体的熵.

a) 等容过程

根据式 (1.4.21-a), 有

$$dU = C_V dT. \quad (1.6.32)$$

根据热力学基本微分方程式 (1.6.31),

$$\begin{aligned} T dS &= dU + p dV \\ \Rightarrow dS &= \frac{dU}{T} + \frac{p dV}{T} \\ \Rightarrow S &= \frac{C_V}{T} dT + \end{aligned} \quad (1.6.33)$$

b) 等压过程

没写

c) 等温过程

1.7 熵增加原理；最大功

一、熵增加原理

根据热力学第二定律 [式 (1.6.23)],

$$\Delta S \geq \int_1^{\Pi} \frac{dQ}{T}. \quad (1.7.1)$$

对于绝热过程 (或孤立体系), 有 $dQ = 0$. 因此

$$\Delta S \geq 0. \quad (1.7.2)$$

这就是**熵增加原理**, 它说明绝热体系的熵永不减少.

二、不可逆过程的熵变

没写

三、最大功

根据热力学第一定律 [式 (1.3.15)],

$$dU = dQ + dW. \quad (1.7.3)$$

令 $dW' = -dW$ 为系统对外界做的功, 则

$$dW' = dQ - dU. \quad (1.7.4)$$

根据热力学第二定律 [式 (1.6.24)],

$$dQ \leq T_c dS. \quad (1.7.5)$$

代入式 (1.7.4), 可得

$$dW' \leq T_c dS - dU. \quad (1.7.6)$$

因此系统对外做的**最大功**为

$$dW'_{\max} = dW'_{\text{rev}} = T dS - dU, \quad (1.7.7)$$

这里的 $T = T_c$ 为系统的温度 (因为是可逆过程).

对于不可逆过程, 显然有

$$dW'_{\text{irrev}} < dW'_{\text{rev}}. \quad (1.7.8)$$

例 1.3 (水的混合) 两杯等量的水初始温度分别为 T_1 、 T_2 . 在等压、绝热条件下将它们混合均匀, 求该过程的熵变.

例 1.4 (制冷机所需的最小功) 两物体初始温度均为 T_1 . 一台制冷机工作于其间, 使一物体温度升高至 T_2 . 假设这是一个等压过程, 并且不考虑相变. 证明: 制冷机所需的最小功

$$W_{\min} = C_p \left(\frac{T_1^2}{T_2} + T_2 - 2T_1 \right). \quad (1.7.9)$$

^①注意与 (1.6.26) 式对比, 它还要求可逆过程.

1.8 自由能与 Gibbs 函数

一、自由能

考虑这样的等温过程：热源维持恒定温度 T ；系统初终态温度 T_1 、 T_2 与热源温度相同，即 $T_1 = T_2 = T$ 。对于可逆过程，在全程中系统温度均为 T ；而对于不可逆过程，仅满足 $T_1 = T_2 = T$ 。

由 Clausius 不等式

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_1^2 dQ = \frac{Q}{T}, \quad (1.8.1)$$

即

$$Q \leq T(S_2 - S_1). \quad (1.8.2)$$

根据热力学第一定律 [式 (1.3.14)],

$$U_2 - U_1 = W + Q, \quad (1.8.3)$$

因此

$$\begin{aligned} -W &= (U_1 - U_2) + Q \\ &\leq (U_1 - U_2) - T(S_2 - S_1) \\ &= (U_1 - TS_1) - (U_2 - TS_2). \end{aligned} \quad (1.8.4)$$

定义自由能 $F = U - TS$ ，则

$$-W \leq F_1 - F_2. \quad (1.8.5)$$

如果该过程除了保持等温，还保持等容，即 $W = 0$ ，则有

$$\Delta F = F_2 - F_1 \leq 0, \quad (1.8.6)$$

这说明在等温等容过程中，系统向自由能减小的方向前进。

自由能具有以下性质：

(I) 态函数

二、Gibbs 函数

考虑等温等压过程

第二章 均匀系统的平衡特性

2.1 Maxwell 关系

一、热力学函数的全微分

a) U 的全微分

根据热力学基本微分方程 [见式 (1.6.31)]

$$dU = T dS + p dV, \quad (2.1.1)$$

可知内能 U 是 S 和 V 的函数, 即

$$U = U(S, V). \quad (2.1.2)$$

因此

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV. \quad (2.1.3)$$

与式 (2.1.1) 进行比较, 可得

$$\left\{ \begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V, \end{aligned} \right. \quad (2.1.4-a)$$

$$\left\{ \begin{aligned} p &= - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S. \end{aligned} \right. \quad (2.1.4-b)$$

U 的二阶偏导数与其先后次序无关, 即

$$\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} \quad (2.1.5)$$

或

$$\left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \right]_S = \left[\frac{\partial}{\partial S} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \right]_V. \quad (2.1.6)$$

利用该式, 对式 (2.1.4-a) 和式 (2.1.4-b) 两边分别求导, 可得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V. \quad (2.1.7)$$

b) H 的全微分

因为

$$H \equiv U + pV, \quad (2.1.8)$$

所以

$$\begin{aligned} dH &= T dS - p dV + d(pV) \\ &= T dS - p dV + (V dp + p dV) \\ &= T dS + V dp. \end{aligned} \quad (2.1.9)$$

第二章 均匀系统的平衡特性

这说明焓 H 是 S 和 p 的函数, 即

$$H = H(S, p). \quad (2.1.10)$$

因此

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S dp. \quad (2.1.11)$$

进而

$$\left\{ \begin{array}{l} T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \\ V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S. \end{array} \right. \quad (2.1.12-a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p, \\ V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S. \end{array} \right. \quad (2.1.12-b)$$

与上文类似, 对它们两边分别求导, 并利用混合偏导数定理, 就得到

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p. \quad (2.1.13)$$

c) F 的全微分

因为

$$F \equiv U - TS, \quad (2.1.14)$$

所以

$$dF = -S dT - p dV. \quad (2.1.15)$$

这说明自由能 F 是 T 和 V 的函数, 即

$$F = F(T, V). \quad (2.1.16)$$

因此

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T dV. \quad (2.1.17)$$

进而

$$\left\{ \begin{array}{l} S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \\ p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \end{array} \right. \quad (2.1.18-a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V, \\ p = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \end{array} \right. \quad (2.1.18-b)$$

两边分别求导, 得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (2.1.19)$$

d) G 的全微分

因为

$$G \equiv U - TS + pV, \quad (2.1.20)$$

所以

$$dG = -S dT + V dp. \quad (2.1.21)$$

这说明 Gibbs 自由能是 T 和 p 的函数, 即

$$G = G(T, p). \quad (2.1.22)$$

因此

$$dH = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp. \quad (2.1.23)$$

进而

$$\begin{cases} S = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p, \\ V = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T. \end{cases} \quad (2.1.24-a)$$

$$(2.1.24-b)$$

两边分别求导, 得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2.1.25)$$

式 (2.1.7)、(2.1.13)、(2.1.19) 和 (2.1.25) 称为 Maxwell 关系.

二、Legendre 变换

Legendre 变换是指等式

$$x dy = d(xy) - y dx, \quad (2.1.26)$$

它把变量从 x 变为了 y .

在经典力学中, Legendre 变换被用来从 Lagrange 表述导出 Hamilton 表述:

$$\mathcal{L}(q_\alpha, \dot{q}_\alpha) \rightarrow \mathcal{H}(q_\alpha, p_\alpha) = \sum_\alpha \dot{q}_\alpha p_\alpha - \mathcal{L}(q_\alpha, \dot{q}_\alpha). \quad (2.1.27)$$

对式 (2.1.1) 应用 Legendre 变换

$$T dS = d(TS) - S dT \quad (2.1.28)$$

并移项, 就得到

$$dU - d(TS) = d(U - TS) = dF = -S dT + p dV. \quad (2.1.29)$$

这也就是用自由能表示的热力学基本方程, 即式 (2.1.15). 由此, 利用偏微分关系稍做计算, 就得到了 Maxwell 关系 (2.1.19) 式. 用同样的手法, 也可以得到其他几个 Maxwell 关系.

表 2.1 Maxwell 关系

基本微分方程	自然变量	Maxwell 关系
$dU = T dS - p dV$	(S, V)	$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V$
$dH = d(U + pV) = T dS + V dp$	(S, p)	$\left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p$
$dF = d(U - TS) = -S dT - p dV$	(T, V)	$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$
$dG = d(U - TS + pV) = -S dT + V dp$	(T, p)	$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

表 2.1 总结了上文的推导结果. 其中的“自然变量”指经 Legendre 变换后的自由变量, 它们直接出现在热力学基本方程中.

热力学变量（或函数）[见 §1.1 第三小节] 可分为两种：**可测量量**和**不可测量量**。物态方程中的 p 、 V 、 T ，与物态方程有关的 α 、 β 、 κ_T ，以及热容，都是可测量量；而 U 、 S 、 H 、 F 、 G 等状态函数，以及 $(\partial S/\partial V)_T$ 、 $(\partial H/\partial p)_T$ 等偏微分，都是不可测量量。Maxwell 关系的作用，就是把不可测量量用可测量量来表示。

三、简单应用

例 2.1 计算 $C_p - C_V$.^①

根据 §1.4 第一小节中的推导，

$$\begin{cases} C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, & (2.1.30-a) \\ C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. & (2.1.30-b) \end{cases}$$

利用 $dQ = T dS$ ，可得

$$\begin{cases} C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p, & (2.1.31-a) \\ C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V. & (2.1.31-b) \end{cases}$$

把 $S = S(T, p)$ 看成复合函数的形式，即 $S[T, V(T, p)]$ ，因此

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (2.1.32)$$

于是

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right] \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \end{aligned} \quad [\text{Maxwell 关系}] \quad (2.1.33)$$

根据偏导数三乘积法则 (1.2.20) 式，有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T; \quad (2.1.34)$$

根据倒数关系 (1.2.19) 式，有

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p^{-1}. \quad (2.1.35)$$

把以上两式代入式 ([Maxwell 关系] (2.1.33))，得

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ &= T \left[- \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \\ &= -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T^{-1}. \end{aligned} \quad (2.1.36)$$

^①注意与式 (1.4.17) 对比，那里要求理想气体。

再把膨胀系数、等温压缩系数的定义

$$\left\{ \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \right. \quad (2.1.37-a)$$

$$\left\{ \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \right. \quad (2.1.37-b)$$

代入式 (2.1.36), 便得到

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= -T(V\alpha)^2 \left(-\frac{1}{V\kappa_T} \right) \\ &= TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T}. \end{aligned} \quad (2.1.38)$$

这几个量都是可测量量. 热力学稳定相中, 有 $\kappa_T > 0$. 因此 C_p 始终大于 C_V .

对于理想气体, 有

$$\left\{ \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{nRT}{p} \right)_p = \frac{nR}{pV}, \right. \quad (2.1.39-a)$$

$$\left\{ \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial}{\partial p} \frac{nRT}{p} \right)_T = \frac{nRT}{p^2 V}. \right. \quad (2.1.39-b)$$

根据式 (2.1.38), 可知

$$C_p - C_V = TV \left(\frac{nR}{pV} \right)^2 \left(\frac{p^2 V}{nRT} \right) = nR, \quad (2.1.40)$$

这与式 (1.4.17) 是一致的.

例 2.2 计算 $(\partial U / \partial V)_T$.

选取 T 和 V 作为独立变量, 则

$$\begin{aligned} dU &= T dS - p dV \\ &= T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \right] - p dV \\ &= T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \right] dV, \end{aligned} \quad (2.1.41)$$

因此

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \\ &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p. \end{aligned} \quad (2.1.42)$$

这里出现的都是状态变量或是与状态方程直接相关的量, 因而也是可测量量.

对于理想气体, $pV = nRT$, 因此

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{nRT}{V} \right)_V = \frac{nR}{V} = \frac{p}{T}, \quad (2.1.43)$$

代入式 (2.1.42), 可以发现

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0. \quad (2.1.44)$$

这说明 $U = U(T)$, 即内能 U 仅是温度 T 的函数, 而与体积 V 无关. 这就是 §1.4 第二小节中提到的利用状态方程来证明内能只与温度有关的方法.

对于 van der Waals 气体, 其状态方程 [式 (1.2.24)] 为

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT. \quad (2.1.45)$$

在固定 V 的条件下关于 T 求偏导, 得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V (V - nb) + \left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right) \cdot 0 = nR, \quad (2.1.46)$$

即

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - nb}. \quad (2.1.47)$$

因此

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{nRT}{V - nb} - p = \frac{n^2 a}{V^2}. \quad (2.1.48)$$

可见 van der Waals 气体的内能与体积有关.

例 2.3 证明绝热压缩系数与等温压缩系数之比

$$\frac{\kappa_a}{\kappa_T} = \frac{C_V}{C_p}. \quad (2.1.49)$$

可逆的绝热过程是等熵过程, 因此把 κ_a 的下标改用 “S”.

根据定义

$$\left\{ \begin{aligned} \kappa_S &\equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S, \\ \kappa_T &\equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \end{aligned} \right. \quad (2.1.50-a)$$

$$\left\{ \begin{aligned} \kappa_S &\equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S, \\ \kappa_T &\equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \end{aligned} \right. \quad (2.1.50-b)$$

因此

$$\begin{aligned} \frac{\kappa_S}{\kappa_T} &= \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \bigg/ \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \\ &= \frac{\partial(V, S)}{\partial(p, S)} \bigg/ \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)} \\ &= \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)} \bigg/ \frac{\partial(p, S)}{\partial(p, T)} \quad [\text{见式}] \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \bigg/ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \\ &= \frac{C_V/T}{C_p/T} \quad [\text{见例 2.1}] \\ &= \frac{C_V}{C_p}. \end{aligned} \quad (2.1.51)$$

这里证明几个上面用到的结论:

(I)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_h = \frac{\partial(f, h)}{\partial(g, h)}. \quad (2.1.52)$$

(II)

$$\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_b = \frac{\partial(f, b)}{\partial(x, y)} \bigg/ \frac{\partial(g, b)}{\partial(x, y)}. \quad (2.1.53)$$

(III)

$$\frac{\partial(f, g)}{\partial(x, y)} = \left[\frac{\partial(x, y)}{\partial(f, g)} \right]^{-1}. \quad (2.1.54)$$

2.2 Joule-Thomson 效应；绝热膨胀与制冷

一、节流过程

为了研究气体的内能，Joule 先采用了气体自由膨胀的方法 [见 §1.4 第二小节]，但其精度不佳。之后 (1852 年)，他又与 Thomson 采取了另外的手段，即**节流过程**。

如图，在一根绝热管中间放置一个多孔塞，使气体无法很快地通过。保持多孔塞两边的压强差，则气体将从其一边不断地流到另一边，该过程就是节流过程。

开始时，气体完全在多孔塞的一边。设其压强、体积、内能分别为 p_1 、 V_1 和 U_1 。让外界做功，直到气体完全流到多孔塞的另一边。此时，气体的压强、体积、内能分别为 p_2 、 V_2 和 U_2 。显然，外界做功

$$dW = p_1 V_1 - p_2 V_2; \quad (2.2.1)$$

因为是绝热过程，因此 $dQ = 0$ 。根据热力学第一定律，

$$U_2 - U_1 = dW + dQ = p_1 V_1 - p_2 V_2, \quad (2.2.2)$$

即

$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2. \quad (2.2.3)$$

这说明节流过程是一个等焓过程，即 $H_1 = H_2$ 。^①

定义 Joule-Thomson 系数

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H. \quad (2.2.4)$$

根据偏导数三乘积法则 (1.2.20) 式，可知

$$\mu = - \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_p. \quad (2.2.5)$$

二、绝热膨胀过程

对于绝热过程，选取 T 和 p 作为独立变量，则

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = 0. \quad (2.2.6)$$

^①要注意该过程是一个不可逆过程。

因此

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S &= -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p && [\text{偏导数三乘积法则}] \\
 &= -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left/\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\right. && [\text{倒数关系}] \\
 &= -\frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T && [\text{见式 (2.1.31-a)}] \\
 &= \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p && [\text{Maxwell 关系}] \\
 &= \frac{TV\alpha}{C_p} > 0. && [\text{见式 (1.2.11)}] \quad (2.2.7)
 \end{aligned}$$

随着压强的增大，分子间距离减小，相互作用力增大，因而总能量减少，分子平均动能增加，从而使得温度上升。

三、低温的实现

2.3 热力学函数的确定

2.4 特性函数

2.5 热辐射的热力学理论

这里所讲的热辐射即黑体辐射。温度升高，电偶极子发生振荡，因而辐射出电磁场（电磁波）。这就是热辐射的来源。

本节内容说明热力学不仅适用于实物粒子，还适用于场。

一、内能密度

定义内能密度

$$u \equiv \frac{U}{V} \quad (2.5.1)$$

代表热辐射单位体积的内能。下面证明它是温度 T 的普适函数。

设有 A、B 两个空腔，其中充满了热辐射。A、B 具有相同的温度 T 。它们之间由一个细管连接，细管中有一个滤波片，它只允许频率在 ν 到 $\nu + d\nu$ 之间的辐射通过。

因此

$$u_A(\nu) = u_B(\nu) \quad (2.5.2)$$

于是

$$u_A = u_B. \quad (2.5.3)$$

该结果与 A、B 两空腔的形状、大小、腔壁材质均无关，这就说明了 u 是 T 的普适函数。因此，热辐射的内能

$$U = U(T, V) = V u(T). \quad (2.5.4)$$

二、压强公式

根据实验结果, 辐射压强

$$p = \frac{1}{3} u. \quad (2.5.5)$$

该结果也可以通过电磁理论证明得到.

三、热力学函数

与一般的 p - V - T 系统一样, 对于热辐射, 有

$$dU = T d - p dV. \quad (2.5.6)$$

因此

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T &= T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \\ &= T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p. \end{aligned} \quad [\text{Maxwell 关系}] \quad (2.5.7)$$

代入式 (2.5.4) 和式 (2.5.5), 可得

$$u = T \left(\frac{1}{3} \frac{du}{dT} \right) - \frac{u}{3}, \quad (2.5.8)$$

即

$$\frac{du}{u} = \frac{4dT}{T}. \quad (2.5.9)$$

积分可得

$$u = aT^4, \quad (2.5.10)$$

其中的 a 是积分常数. 于是热辐射的内能

$$U = aT^4 V. \quad (2.5.11)$$

显然, $V=0$ 时也成立 $U=0$, 因此上式不含附加的常数. 同时, 还可以得到压强与温度的关系:

$$p = \frac{1}{3} u = \frac{1}{3} aT^4. \quad (2.5.12)$$

对于熵,

$$\begin{aligned} dS &= \frac{1}{T} (dU + p dV) \\ &= \frac{1}{T} \left[d(uV) + \frac{1}{3} u dV \right] \\ &= \frac{1}{T} d(aT^4 V^2) + \frac{1}{3T} aT^4 V dV \\ &= d \left(\frac{4}{3} aT^3 V \right). \end{aligned} \quad (2.5.13)$$

积分得

$$S = \frac{4}{3} aT^3 V + S_0, \quad (2.5.14)$$

这里的 S_0 是积分常数. 当 $V \rightarrow 0$ 时, 显然应该有 $S \rightarrow 0$. 因此 $S_0 = 0$, 即

$$S = \frac{4}{3}aT^3V. \quad (2.5.15)$$

利用内能和熵的表达式, 可以求出其他几个热力学函数:

$$\begin{cases} H = U + pV = \frac{4}{3}aT^4V; & (2.5.16-a) \\ F = U - TS = -\frac{1}{3}aT^4V; & (2.5.16-b) \\ G = U - TS + pV = 0. & (2.5.16-c) \end{cases}$$

这里的 $G = 0$ 有重要意义: 热辐射的化学势为零, 微观上说明光子数不守恒.

根据式 (2.5.15), 可知

$$\begin{cases} C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \cdot 4aT^2V = 3S; & (2.5.17-a) \\ C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \infty. & (2.5.17-b) \end{cases}$$

$C_p = \infty$, 说明若 p 不变, 则 T 也将保持不变.

考虑可逆绝热过程, 即 $S = \text{const.}$. 如果选取 T 和 V 作为变量, 根据式 (2.5.15), 则有

$$T^3V = \text{const.}; \quad (2.5.18)$$

若选取 p 和 V 作为变量, 利用式 (2.5.12), 便可得到

$$pV^{4/3} = \text{const.} \quad (2.5.19)$$

该式与理想气体可逆绝热过程方程 (1.4.26) 式 ($pV^\gamma = \text{const.}$) 形式上很类似, 故它也被称作“光子气体”. 但对于理想气体, $\gamma = C_p/C_V$, 而式 (2.5.19) 中的 $4/3$ 只是幂指数, 与 γ 无关. 对于热辐射, γ 实际上等于 ∞ .

第三章 相变的热力学理论

我们所研究的系统是逐渐复杂的。首先是独立子体系，如理想气体、Fermi 气体、Bose 气体等；之后是近独立子体系，如准粒子气体；本章主要探讨相互作用体系，它包含多种物态，也会有相变的发生。

3.1 热动平衡判据；开系热力学

在 §1.7 中我们已经证明，对于孤立体系（即绝热过程），熵将不断增加，直至达到极大（平衡）。因此，熵达到极大便可以作为体系达到平衡的判据。

一、平衡判据

a) 熵判据

由上，在 $\delta U = 0, \delta V = 0, \delta N = 0$ 的前提下， $\delta S = 0, \delta^2 S < 0$ 即说明（孤立）体系达到了平衡。这里的“ δ ”表示虚变化，与“ d ”代表的真实变化有所不同，它与虚功原理中的虚位移是类似的。

平衡分为三种：稳定平衡、亚稳平衡和不稳定平衡。如前所述，熵的极大值对应平衡态。稳定平衡对应其中最大的极大值，而亚稳平衡对应其他较小的极大值，即对于无限小的变动是稳定的，而对于有限的变动则是不稳定的。不稳定平衡对应极小值，虽然有 $\delta S = 0$ ，但却不满足 $\delta^2 S < 0$ 。平衡的稳定性可以用力学类比来理解。重力势能 E_p 的极小值对应平衡。其最小值对应稳定平衡；但相对极小对于大的扰动是不稳定的，所以对应亚稳平衡。而极大值则对应不稳定平衡，稍有扰动就会偏离。

对于 $\delta S = 0, \delta^2 S = 0$ 的临界态，将 S 围绕极值点 Taylor 作展开，可得

$$\tilde{\Delta} S = \delta S + \frac{1}{2!} \delta^2 S + \frac{1}{3!} \delta^3 S + \frac{1}{4!} \delta^4 S + \cdots < 0. \quad (3.1.1)$$

式中的“ $\tilde{\Delta}$ ”同样表示虚变动。由于要满足 $S \rightarrow -S$ 的对称性，因此 $\delta^3 S = 0$ 。从而

$$\delta^4 S < 0, \quad (3.1.2)$$

这就是临界态的平衡判据。

b) 自由能判据

考虑一个系统与热库（即环境）组成的复合体系，它是一个孤立系。显然，总内能

$$U_0 = U_{\text{sys}} + U_{\text{res}} = \text{const.}, \quad (3.1.3)$$

总体积

$$V_0 = V_{\text{sys}} + V_{\text{res}} = \text{const.} \quad (3.1.4)$$

设想体系发生了一个虚变动，则

$$\begin{cases} \delta U_{\text{sys}} + \delta U_{\text{res}} = 0, \\ \delta V_{\text{sys}} + \delta V_{\text{res}} = 0. \end{cases} \quad (3.1.5-a)$$

根据熵判据，

$$\begin{cases} \delta S_0 = \delta(S_{\text{sys}} + S_{\text{res}}) = 0, \\ \delta^2 S_0 = \delta^2(S_{\text{sys}} + S_{\text{res}}) < 0. \end{cases} \quad (3.1.6-a)$$

根据热力学基本微分方程 (1.6.31) 式，可得

$$\delta U_{\text{res}} = T_{\text{res}} \delta S_{\text{res}} + p_{\text{res}} \delta V_{\text{res}}. \quad (3.1.7)$$

在系统温度、体积均不变（即 $\delta T_{\text{sys}} = 0$ 、 $\delta V_{\text{sys}} = 0$ ）的情形下，根据式 (3.1.5-b) 可知 $\delta V_{\text{res}} = 0$ 。由于是平衡态，又有 $T_{\text{res}} = T_{\text{sys}}$ 。因此

$$\delta F_{\text{sys}} = \delta(U_{\text{sys}} - T_{\text{sys}} S_{\text{sys}}) \quad (3.1.8)$$

$$= \delta U_{\text{sys}} - T_{\text{sys}} \delta S_{\text{sys}} \quad (3.1.9)$$

$$= -\delta U_{\text{res}} + T_{\text{res}} \delta S_{\text{res}} \quad (3.1.10)$$

$$= -p_{\text{res}} \delta V_{\text{res}} \quad (3.1.11)$$

$$= -p_{\text{res}} \delta V_{\text{sys}} = 0, \quad (3.1.12)$$

$$\delta^2 F_{\text{sys}} = \quad (3.1.13)$$

c) Gibbs 函数判据

d) 内能判据

二、开系热力学

所谓“开系”，即开放系（open system），它指粒子数可变且有能量交换的系统。

对于封闭系，我们已经知道

$$dG = -S dT + V dp. \quad (3.1.14)$$

而对于开放系，需引进化学势 μ ，其定义为

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, p}. \quad (3.1.15)$$

因此，

$$dG = -S dT + V dp + \mu dn. \quad (3.1.16)$$

利用 Legendre 变换，可得粒子数可变系统的热力学基本方程：

$$\begin{cases} dU = T dS - p dV + \mu dn, \\ dH = T dS + V dp + \mu dn, \\ dF = -S dT - p dV + \mu dn. \end{cases} \quad (3.1.17-a)$$

$$\quad (3.1.17-b)$$

$$\quad (3.1.17-c)$$

①已经把式 (1.6.31) 中的微分“d”改成了变分“δ”的形式。

②这里的 n 指物质的量，而非粒子数。定义 $\mu \equiv (\partial G / \partial N)_{T, p}$ 当然也可以，不过我们只采用第一种定义。

于是可以得出 μ 的几个等价定义：

$$\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n} \right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n} \right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial n} \right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}. \quad (3.1.18)$$

Gibbs 函数 $G(T, p, n)$ 是广延量. 因此可定义摩尔 Gibbs 函数 G_m , 使得

$$G(T, p, n) = nG_m(T, p). \quad (3.1.19)$$

因此,

$$\mu \equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = \left[\frac{\partial}{\partial n}(nG_m) \right]_{T,p} = G_m. \quad (3.1.20)$$

对于 1 mol 物质, 有

$$d\mu = dG_m = -S_m dT + V_m dp, \quad (3.1.21)$$

这是关于 μ 的基本微分方程.

定义巨势 (grand potential) 或巨热力学势

$$\Psi \equiv F - \mu n = F - G = -p dV, \quad (3.1.22)$$

则其微分

$$\begin{aligned} d\Psi &= dF - d(\mu n) \\ &= -S dT - p dV + \mu dn - (\mu dn + n d\mu) \\ &= -S dT - p dV - n d\mu. \quad ① \end{aligned} \quad (3.1.23)$$

在统计物理中, 巨势与巨配分函数有关.

3.2 平衡条件与稳定条件

一、平衡条件

对于一个单元两相 (即一种组分, 两种状态) 的系统, 其平衡条件为

$$\delta S = \delta S_1 + \delta S_2 = 0, \quad (3.2.1)$$

其中的下标 “1” 和 “2” 分别表示两个相. 根据热力学基本方程, 有

$$\begin{cases} \delta S_1 = \frac{1}{T_1}(\delta U_1 + p_1 \delta V_1 - \mu_1 \delta n_1), \\ \delta S_2 = \frac{1}{T_2}(\delta U_2 + p_2 \delta V_2 - \mu_2 \delta n_2). \end{cases} \quad (3.2.2-a)$$

$$\quad (3.2.2-b)$$

①根据式 (3.1.22), 可知 $d\Psi = -d(pV)$. 实际上,

$$\begin{aligned} -S dT - p dV - n d\mu &= -S dT - p dV - n(-S_m dT + V_m dp) \\ &= -S dT - p dV + S dT - V dp = -d(pV), \end{aligned}$$

这是不矛盾的.

设整个系统是孤立的，则

$$\begin{cases} \delta U_1 + \delta U_2 = 0, & (3.2.3-a) \\ \delta V_1 + \delta V_2 = 0, & (3.2.3-b) \\ \delta n_1 + \delta n_2 = 0. & (3.2.3-c) \end{cases}$$

因此

$$\begin{aligned} \delta S &= \delta S_1 + \delta S_2 \\ &= \left[\frac{1}{T_1} (\delta U_1 + p_1 \delta V_1 - \mu_1 \delta n_1) \right] + \left[\frac{1}{T_2} (\delta U_2 + p_2 \delta V_2 - \mu_2 \delta n_2) \right] \\ &= \left[\frac{1}{T_1} (\delta U_1 + p_1 \delta V_1 - \mu_1 \delta n_1) \right] + \left[\frac{1}{T_2} (-\delta U_2 - p_2 \delta V_2 + \mu_2 \delta n_2) \right] \\ &= \delta U_1 \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + \delta V_1 \left(\frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) - \delta n_1 \left(\frac{\mu_1}{T_1} - \frac{\mu_2}{T_2} \right) = 0. \end{aligned} \quad (3.2.4)$$

由于 U_1 、 V_1 和 n_1 是相互独立的，所以它们的系数都应该等于零，即

$$\begin{cases} T_1 = T_2, & (\text{热平衡条件}) & (3.2.5-a) \\ p_1 = p_2, & (\text{力学平衡条件}) & (3.2.5-b) \\ \mu_1 = \mu_2. & (\text{化学平衡条件}) & (3.2.5-c) \end{cases}$$

若 T 不等，则仍有能量流动； p 不等，则两相界面可以移动； μ 不等，则每一相中的粒子数仍在变化，因此都不是平衡。

二、稳定条件

计算熵的二级变分：

$$\delta^2 S_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 S_1}{\partial U_1^2} \right) \quad (3.2.6)$$

3.3 单元系的复相平衡

一、单元系的相图

设单元系中有两个相 (α 和 β)，根据 §3.2 第一小节，其平衡条件为

$$\begin{cases} T^\alpha = T^\beta, & (3.3.1-a) \\ p^\alpha = p^\beta, & (3.3.1-b) \\ \mu^\alpha = \mu^\beta. & (3.3.1-c) \end{cases}$$

令 T 、 p 分别为两相共同的温度和压强，并取它们为独立变量，则相变的平衡条件为

$$\mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p). \quad (3.3.2)$$

这实际上就是 p - T 平面内一条曲线的方程。

图 3.1 水的相图

如果存在三个相 (α 、 β 和 γ) 并且同时达到平衡, 则有

$$\mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p) = \mu^\gamma(T, p). \quad (3.3.3)$$

这表示 p - T 平面内的一个点, 即**三相点**.

单元系的平衡性质利用**相图**可以清楚地表示. 图显示的是水的相图. 在三相点处, 水的固、液、气三相共存. 该点对应的温度为 273.16 K, 压强为 611.657 Pa. 另一个值得注意的点是**临界点**, 气液两相的平衡曲线终结于此处. 对于水, 该点对应的温度为 647 K, 压强为 22.064 MPa.

二、Clausius–Clapeyron 方程

由式 (3.3.2), 单元系中两相平衡的条件为

$$\mu^\alpha(T, p) = \mu^\beta(T, p). \quad (3.3.4)$$

设 $(T + dT, p + dp)$ 为平衡曲线上邻近 (T, p) 的一点. 当 T 和 p 沿平衡曲线变化到 $(T + dT, p + dp)$ 时, μ^α 和 μ^β 仍将满足平衡条件, 即

$$\mu^\alpha(T + dT, p + dp) = \mu^\beta(T + dT, p + dp). \quad (3.3.5)$$

两边都在点 (T, p) 处作 Taylor 展开, 可得

$$\mu^\alpha(T, p) + d\mu^\alpha = \mu^\beta(T, p) + d\mu^\beta. \quad (3.3.6)$$

因此有

$$d\mu^\alpha = d\mu^\beta. \quad (3.3.7)$$

根据关于 μ 的基本微分方程 (3.1.21) 式, 可知

$$\begin{cases} d\mu^\alpha = -S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dp, \\ d\mu^\beta = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dp. \end{cases} \quad (3.3.8-a)$$

$$(3.3.8-b)$$

将其代入式 (3.3.7), 便有

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\alpha - S_m^\beta}{V_m^\alpha - V_m^\beta}. \quad (3.3.9)$$

定义**相变潜热**

$$L_{\alpha\beta} = T(S_m^\alpha - S_m^\beta), \quad (3.3.10)$$

它表示 1 mol 物质在保持温度、压强不变的条件下由 α 相转变为 β 相所吸收的热量. 这样, (3.3.9) 就可以表述为

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_{\alpha\beta}}{T(V_m^\alpha - V_m^\beta)}, \quad (3.3.11)$$

此即 **Clausius–Clapeyron 方程**.

通常情况下, 液体到气体的相变满足 $dp/dT > 0$; 而液体到固体的相变满足 $dp/dT < 0$. 需注意, 水是一个常见的例外. 液态的水变成冰, $dp/dT > 0$.

三、相变的分类

根据 Ehrenfest 的分类方案, n 级相变对应 Gibbs 函数 n 阶导数的不连续变化. 相变点处, 化学势连续, 而化学势一阶导数不连续的相变称为一级相变; 化学势及其一阶导数均连续, 而二阶导数不连续的相变称为二级相变.

Fisher 推广了 Ehrenfest 的分类方案. 在他的方案中, 化学势及其一阶导数均连续, 而二阶导数或者不连续、或者发散的相变称为二级相变.

.....

四、Ehrenfest 方程

Clausius–Clapeyron 方程的一种形式是 (3.3.9) 式:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\gamma}{V_m^\beta - V_m^\gamma} = \frac{\Delta S_m}{\Delta V_m}. \quad (3.3.12)$$

对于二级相变 (按照 Ehrenfest 的分类方案), $\Delta S_m = 0$ 且 $\Delta V_m = 0$, 因而上式成为 $0/0$ 的不定式. 这时, 按照 l'Hôpital 法则处理, 即将分子分母同时对 T 求偏导, 可得

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \left(\frac{\partial S_m}{\partial T} \right)_p}{\Delta \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p} = \frac{\Delta (C_{m,p}/T)}{\Delta (V_m \alpha)} = \frac{\Delta C_{m,p}}{T V_m \Delta \alpha}, \quad (3.3.13)$$

其中的 α 为膨胀系数, 而 $V_m = V_m^\beta = V_m^\gamma$.

若是将式 (3.3.12) 的分子分母同时对 p 求偏导, 则将得到

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta \left(\frac{\partial S_m}{\partial p} \right)_T}{\Delta \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T} = \frac{-\Delta \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p}{\Delta \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T} = \frac{-\Delta (V_m \alpha)}{\Delta (-V_m \kappa_T)} = \frac{\alpha}{\Delta \kappa_T}, \quad (3.3.14)$$

其中的 κ_T 为等温压缩系数. 另外, 这里的推导用到了 Maxwell 关系 (2.1.25) 式.

式 (3.3.13) 和 (3.3.14) 都称为 Ehrenfest 方程. 要使其自洽, 显然应该有

$$\frac{\Delta C_{m,p}}{T V_m \Delta \alpha} = \frac{\alpha}{\Delta \kappa_T}, \quad (3.3.15)$$

即

$$\Delta C_{m,p} = T V_m \frac{(\Delta \alpha)^2}{\Delta \kappa_T}. \quad (3.3.16)$$

3.4 气液相变; 临界点行为

3.5 临界指数; 普适性

3.6 Landau 平均场理论

第四章 统计物理学基本概念

4.1 微观态的经典及量子描述

一、单粒子的经典描述

微观态的经典描述以经典力学为基础，通常采用广义坐标与广义动量的形式。

对于一个有 r 个自由度的系统，需要用 $2r$ 个变量来描述其运动状态，即 r 个广义坐标和 r 个广义动量：

$$(q_i, p_i) \quad (i = 1, 2, \dots, r). \quad (4.1.1)$$

系统的 Hamilton 量为

$$H = H(q_1, q_2, \dots, q_r; p_1, p_2, \dots, p_r; t), \quad (4.1.2)$$

正则方程为

$$\begin{cases} \dot{q}_i = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \\ \dot{p}_i = -\frac{\partial H}{\partial q_i}. \end{cases} \quad (4.1.3-a)$$

$$(4.1.3-b)$$

坐标和动量 $(q_1, q_2, \dots, q_r; p_1, p_2, \dots, p_r)$ 张成了一个 $2r$ 维空间，称为 μ 空间，每一组坐标和动量描述的点称为代表点。

例 4.1 (自由粒子) 对于一个 $r = 3$ 的自由粒子，有

$$\begin{cases} p_x = m\dot{x}, \\ p_y = m\dot{y}, \\ p_z = m\dot{z}. \end{cases} \quad (4.1.4-a)$$

$$(4.1.4-b)$$

$$(4.1.4-c)$$

其 μ 空间由 $(x, y, z; p_x, p_y, p_z)$ 张成。Hamilton 量

$$H = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2). \quad (4.1.5)$$

例 4.2 (一维谐振子) 质量为 m 的物体受力 $F = -Ax$ 的作用做简谐运动，其角频率

$$\omega = \sqrt{\frac{A}{m}}, \quad (4.1.6)$$

则其 Hamilton 量

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{A}{2}x^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2. \quad (4.1.7)$$

若总能量一定, 即 $H = E$, 则

$$\frac{p^2}{2mE} + \frac{x^2}{2E/m\omega^2} = 1, \quad (4.1.8)$$

这在 μ 空间中表示一个椭圆 (见图), 其面积

$$S_{\text{椭圆}} = \pi ab = \pi \cdot \sqrt{\frac{2E}{m\omega^2}} \cdot \sqrt{2mE} = \frac{2\pi E}{\omega}. \quad (4.1.9)$$

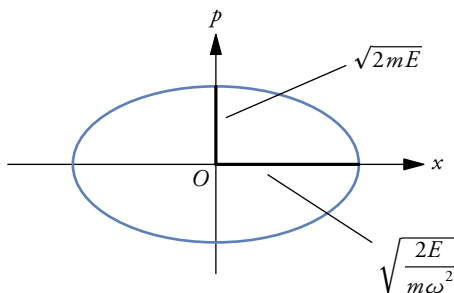


图 4.1 μ 空间中的一维谐振子

例 4.3 (转子) 如图 4.2 所示, 质量为 m 的物体被轻杆连接在 O 点处, 可绕 O 点运动. 其 Hamilton 量为

$$H = \frac{m}{2}(\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2). \quad (4.1.10)$$

取球坐标系, 则

$$\begin{cases} x = r \sin \theta \cos \varphi, & (4.1.11-a) \\ y = r \sin \theta \sin \varphi, & (4.1.11-b) \\ z = r \cos \theta. & (4.1.11-c) \end{cases}$$

求导, 则有

$$\begin{cases} \dot{x} = \dot{r} \sin \theta \cos \varphi + r \dot{\theta} \cos \theta \cos \varphi - r \dot{\varphi} \sin \theta \sin \varphi & (4.1.12-a) \\ \dot{y} = \dot{r} \sin \theta \sin \varphi + r \dot{\theta} \cos \theta \sin \varphi + r \dot{\varphi} \sin \theta \cos \varphi & (4.1.12-b) \\ \dot{z} = \dot{r} \cos \theta - r \dot{\theta} \sin \theta. & (4.1.12-c) \end{cases}$$

因此

$$\begin{aligned} \dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2 &= \left[\dot{r}^2 \sin^2 \theta + (r \dot{\theta})^2 \cos^2 \theta + (r \dot{\varphi})^2 \sin^2 \theta \right] & [\dot{x}^2, \dot{y}^2 \text{ 平方项}] \\ &+ \left[2r \dot{r} \dot{\theta} \sin \theta \cos \theta \cos^2 \varphi - 2r \dot{r} \dot{\varphi} \sin^2 \theta \sin \varphi \cos \varphi - 2r^2 \dot{\theta} \dot{\varphi} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi \cos \varphi \right] & [\dot{x}^2 \text{ 交叉项}] \\ &+ \left[2r \dot{r} \dot{\theta} \sin \theta \cos \theta \sin^2 \varphi + 2r \dot{r} \dot{\varphi} \sin^2 \theta \sin \varphi \cos \varphi + 2r^2 \dot{\theta} \dot{\varphi} \sin \theta \cos \theta \sin \varphi \cos \varphi \right] & [\dot{y}^2 \text{ 交叉项}] \\ &+ \left[\dot{r}^2 \cos^2 \theta - 2r \dot{r} \dot{\theta} \sin \theta \cos \theta + (r \dot{\theta})^2 \sin^2 \theta \right] & [\dot{z}^2] \\ &= \dot{r}^2 + (r \dot{\theta})^2 + (r \dot{\varphi})^2 \sin^2 \theta. & (4.1.13) \end{aligned}$$

代入 (4.1.10) 式, 得

$$H = \frac{m}{2} \left(\dot{r}^2 + r^2 \dot{\theta}^2 + r^2 \dot{\varphi}^2 \sin^2 \theta \right) \quad (4.1.14)$$

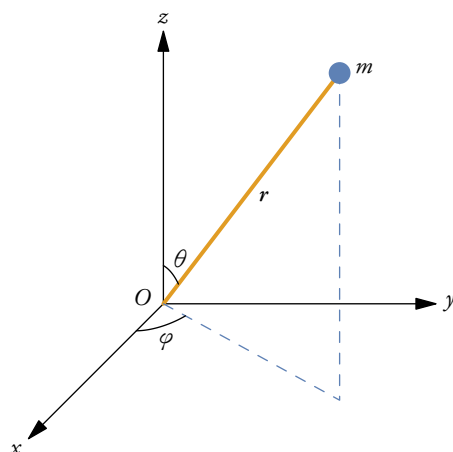


图 4.2 转子的示意图

由于物体已被轻杆连接在了 O 点，因而 r 不变， $\dot{r} = 0$ 。

引入共轲动量

$$\begin{cases} p_\theta = m r^2 \dot{\theta}, \\ p_\varphi = m r^2 \dot{\varphi} \sin^2 \theta, \end{cases} \quad \begin{matrix} (4.1.15-a) \\ (4.1.15-b) \end{matrix}$$

则系统的 Hamilton 量可写为

$$H = \frac{1}{2I} \left(p_\theta^2 + \frac{1}{\sin^2 \theta} p_\varphi^2 \right), \quad (4.1.16)$$

其中的 $I = m r^2$ 是物体对 O 点的转动惯量。

在本例中， μ 空间由广义坐标和广义动量 $(\theta, \varphi; p_\theta, p_\varphi)$ 张成，它是四维的。

二、单粒子的量子描述

微观态的量子描述以量子力学为基础。粒子的动量 \mathbf{p} 、能量 E 满足 de Broglie 关系：

$$\begin{cases} \mathbf{p} = \hbar \mathbf{k}, \\ E = \hbar \omega, \end{cases} \quad \begin{matrix} (4.1.17-a) \\ (4.1.17-b) \end{matrix}$$

其中的 \hbar 称为（约化）Planck 常数，其值为

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1.0545718 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}. \quad (4.1.18)$$

式中的 h 也是 Planck 常数。

de Broglie 关系说明微观粒子具有波粒二象性。这就引出了另一个重要结果——不确定关系^①：

$$\Delta p \Delta q \gtrsim \hbar. \quad (4.1.19)$$

由此，粒子的动量和坐标不可能被同时精确测量，因而其运动也就无法用经典的轨道概念描述，必须改用波函数来描述。

^①更精确的表述为 $\Delta p \Delta q \geq \hbar/2$ 。

粒子波函数 ψ 满足的方程即 Schrödinger 方程:

$$i\frac{\partial}{\partial t}\psi = \hat{H}\psi, \quad (4.1.20)$$

式中的 \hat{H} 是 Hamilton 算符. 在定态情况 (即将时间变量分离后), Schrödinger 方程化为

$$\hat{H}\psi = E\psi. \quad (4.1.21)$$

例 4.4 (立方体容器内的自由粒子) 设粒子在边长为 L 的立方体容器内运动, 则其量子态 (即波函数) 有平面波的形式:

$$\psi_{n_1, n_2, n_3}(\mathbf{r}) \sim e^{i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r} / \hbar}, \quad n_i = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots \quad (4.1.22)$$

求解 Schrödinger 方程, 可以发现动量与能量的本征值都是量子化的:

$$\begin{cases} \mathbf{p} = p_x \mathbf{i} + p_y \mathbf{j} + p_z \mathbf{k} = \frac{2\pi\hbar}{L} n_1 \mathbf{i} + n_2 \mathbf{j} + n_3 \mathbf{k}, \\ E = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{mL^2} (n_1^2 + n_2^2 + n_3^2). \end{cases} \quad (4.1.23-a)$$

$$(4.1.23-b)$$

量子化的能量也成为**能级**. 对于能级

$$E = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{mL^2}, \quad (4.1.24)$$

它对应 6 种量子态:

$$(\pm 1, 0, 0), (0, \pm 1, 0), (0, 0, \pm 1). \quad (4.1.25)$$

这种现象称为**能级简并**. 同一能级对应量子态的数目称为**简并度**. 显然, 这里的简并度为 6. 而能量更高的一个能级

$$E = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{mL^2} \times 3 = \frac{2\pi^2 \hbar^2}{mL^2} \times (1 + 1 + 1) \quad (4.1.26)$$

则对应 $2^3 = 8$ 个量子态, 它的简并度为 8.

例 4.5 (一维谐振子) 频率为 ν 的谐振子, 其能量为

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.1.27)$$

可见该系统的简并度 $g = 1$.

根据式 (4.1.9), μ 空间中的椭圆面积为

$$S_n = \frac{2\pi E_n}{\omega} = \frac{E_n}{\nu} = \left(n + \frac{1}{2}\right) h. \quad (4.1.28)$$

例 4.6 (转子) blablabla

三、多粒子体系的描述

对于 N 个粒子组成的体系, 设每个粒子的自由度为 r , 则每个粒子可用 $2r$ 个变量 $(q_1, q_2, \dots, q_r; p_1, p_2, \dots, p_r)$ 来描述. 此时, 系统的总自由度

$$f = Nr, \quad (4.1.29)$$

因而系统的运动需要用 $2f$ 个变量来刻画. 它们张成了一个 $2f$ 维空间, 称为 Γ 空间, 也叫**相空间**.