

物理学 06 级热力学统计复习材料
(不含计算和证明)

授课老师: 姜良萍

周吕文
zhou.lv.wen@gmail.com

大连大学物理学院
2008 年 01 月 02 日

目 录

1	热力学的基本规律	2
1.1	平衡态	2
1.2	什么样的系统是简单系统	2
1.3	热平衡定律 (第零定律) 及意义	2
1.4	三种系数	2
1.5	物态方程	2
1.6	广延量和强度量	2
1.7	功的表达式	3
1.8	热力学三定律	3
1.9	热容量与焓	3
1.10	理想气体的定义	3
1.11	理想气体的四种过程	4
1.12	克劳修斯等式和不等式	4
1.13	熵	4
1.14	自由能和吉布斯函数	5
2	均匀物质的热力学性质	5
2.1	四个特性函数的全微分	5
2.2	麦氏关系	5
2.3	气体的节流过程和绝热膨胀过程	5
2.4	能态函数	5
2.5	平衡辐射场与温度体积的关系	5
2.6	磁介质系统的热力学基本方程	6
2.7	绝热去磁效应	6
3	单元系的相变	6
3.1	热动平衡判据	6
3.2	吉布斯函数与摩尔 G 函数的关系	6
3.3	化学势和巨热力学势	7
3.4	单元系的复相平衡条件	7
3.5	克拉珀龙方程	7
3.6	液滴的形成	8
3.7	液滴半径的讨论 P127	9
3.8	一级, 二级相变	9
4	多元系的复相平衡的化学平衡	9
4.1	偏摩尔量	9
4.2	多元系的复相平衡条件	10
4.3	吉布斯相律	10
4.4	三定律的两种表达形式成立的条件 p170	10
4.5	绝对熵的表达式 P172	10
5	近独立粒子的最概然分布	10
5.1	μ 空间及代表点和轨道	10
5.2	自由粒子和线性谐振子	11
5.3	什么叫系统的微观运动状态—气体的力学运动状态	11
5.4	玻色子和费米子	11
5.5	等概率原理	11
5.6	玻色和费米系统的与分布 $\{a_l\}$ 相应的微观状态数	11
5.7	三种分布的关系	11

第 1 章 热力学的基本规律

1.1 平衡态

系统的各种宏观性质在长时间内不发生变化, 这样的状态称为热力学平衡态.

1.2 什么样的系统是简单系统

只需要体积和压强两个状态参量便可以确定系统的状态, 我们称这样的系统为简单系统.

1.3 热平衡定律 (第零定律) 及意义

- 热平衡定律 (第零定律): 如果两个物体各自与第三个物体达到热平衡, 它们彼此也必处在热平衡.
- 意义: 根据热平衡定律可以证明处在平衡态下的系统态函数温度的存在. 热平衡定律不仅给出了温度的概念, 而且指明了比较温度的方法.

1.4 三种系数

体胀系数 α

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

压强系数 β

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

等温压缩系数 κ_T

$$\kappa_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

三种系数的关系: 由于 p, V, T 三个变是之间存在函数关系 $f(p, V, T) = 0$ (简单系统的物态方程), 其偏导数之间将存在下述关系

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = -1$$

因此 α, β, κ_T 满足

$$\alpha = \kappa_T \beta p$$

1.5 物态方程

简单系统的物态方程的一般形式

$$f(p, V, T) = 0$$

理想气体的物态方程

$$pV = nRT$$

范氏方程

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

1.6 广延量和强度量

- 广延量: 与系统的质量或物质的量成正比的热力学量.
- 强度量: 与系统的质量或物质的量无关的热力学量.

1.7 功的表达式

1. 在准静态过程¹中, 外界对系统所作的功可以表示为

$$\mathrm{d}W = -V\mathrm{d}V$$

如果系统由 V_A 变到 V_B , 则外界对系统所作的功等于上式积分

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} p\mathrm{d}V$$

2. 磁化过程功的形式²:

$$\mathrm{d}W = V\mathrm{d}\left(\frac{\mu_0\mathcal{H}^2}{2}\right) + \mu_0 V\mathcal{H}\mathrm{d}\mathcal{M}$$

3. 准静态过程中功的一般表达式

$$\mathrm{d}W = \sum_i Y_i \mathrm{d}y_i$$

1.8 热力学三定律

1. 热力学第一定律 (能量守恒定律): 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. 另一个表述形式: 第一类永动机是不可能造成的. 数学形式为:

$$\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q + \mathrm{d}W$$

2. 热力学第二定律 (两种表述形)

- 克氏表述: 不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其它变化.
- 开氏表述: 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它变化. (第二类永动机是不可能造成的)

数学表达形式:

$$\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} \leq 0$$

3. 热力学第三定律

1.9 热容量与焓

等压过程中有:

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

引进态函数 H , 名为焓:

$$H = U + pV \quad \Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

则 C_p 可表示为

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

1.10 理想气体的定义

- 宏观: 内能只是温度的函数, 与体积无关的气体.
- 微观: 气体足够稀薄, 分子间的平均距离足够大, 相互作用能量可以忽略, 内能就与体积无关.

对于理想气体有

$$C_V = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} \quad C_p = \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T}$$

并且可以证明 (证明过程见课本 P31): $C_p - C_V = nR$

¹什么是准静态见课本 P18

²推导见课本 p23

1.11 理想气体的四种过程

- 等温膨胀过程: 气体从状态 (p_1, V_1, T_1) 等温膨胀而达到状态 (p_2, V_2, T_1) , 在这过程中外界做功

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -C \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

由于理想气体的等温膨胀过程中内能不变, 所以气体从外界吸收的热量为

$$Q = -W = RT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- 绝热膨胀过程: 气体从状态 (p_1, V_1, T) 等温膨胀而达到状态 (p_2, V_2, T) , 在这过程中外界做功

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -C \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V^r} = \frac{C}{r-1} \left(\frac{1}{V_2^{r-1}} - \frac{1}{V_1^{r-1}} \right)$$

但 $p_1 V_1^r = p_2 V_2^r = C$, 所以上式可以化为

$$W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{r-1} = \frac{R(T_2 - T_1)}{r-1} = C_V(T_2 - T_1)$$

由于是绝热过程, 故从外界收热 $Q = 0$.

- 等温压缩过程: 与等温膨胀过程类似.
- 绝热压缩过程: 与绝热膨胀过程类似.

1.12 克劳修斯等式和不等式

一个系统在一个循环过程中分别从 T_1 和 T_2 热源吸收的热量分别为 Q_1 和 Q_2 , 则有以下关系

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

上述称之为克劳修斯等式和不等式. 可推广为 n 个热源的情形: $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$

1.13 熵

A 和 B 是系统的两个平衡态. 则熵由下式定义

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

微分形式

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

由 $dU = dQ + dW$, 在可逆过程中, 如果只有体积变化功, 则有 $dW = -pdV$ 所以有

$$dS = \frac{dU + pdV}{T} \quad \text{或} \quad dU = TdS - pdV$$

- 理想气体熵变: 对于 $nmol$ 理想气体, 熵可表示为

$$S = nC_{V,m} \ln T + nR \ln V + S_0 \quad \text{或} \quad S = nC_{p,m} \ln T + nR \ln p + S'_0$$

其中 $S_0 = n(S_{m0} - R \ln n)$, 注意 $S_0 \neq S'_0$

- 熵增加原理: 系统经一过程由初态 A 变为终态 B , 则有 (推导见课本 P55)

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T} \Rightarrow S_B - S_A \geq 0$$

上式指出, 经过绝热过程后, 系统的熵永不减少, 等号适用于可逆过程, 不等号适用于不可逆过程. 因此系统在绝热条件下熵减少的过程是不可能实现的. 这个结论称为熵增加原理.

1.14 自由能和吉布斯函数

系统由等温过程由初态 A 到达终态 B , 两态熵满足: $S_B - S_A \leq \frac{Q}{T}$. 又根据热力学第一定律, $U_B - U_A = Q + W$ 有

$$S_B - S_A \leq \frac{U_B - U_A - W}{T}$$

为简化上式, 我们引进一个新的态函数:

$$F = U - TS$$

称为自由能, 则前式可简化为

$$F_A - F_B \leq -W$$

上式表明, 在等温过程中, 系统对外界所作的功 $-W$ 不大于其自由能的减少. 换句话说, 系统自由能的减少是在等温过程中从系统所能获得的最大功. 这个结论称为最大功定理.

第 2 章 均匀物质的热力学性质

2.1 四个特性函数的全微分

- 热力学的基本方程, 即内能的全微分: $dU = TdS - pdV$
- 由焓的定义 $H = U + pV$, 可得焓的全微分: $dH = TdS + Vdp$
- 由自由能定义 $F = U - TS$, 可得自由能的全微分: $dF = -ST - pdV$
- 由吉布斯函数定义 $G = U - Ts + pV$, 可得其全微分: $dG = -SdT + Vdp$

2.2 麦氏关系

麦氏关系的四个表达式:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V'}, & \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S &= -\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V'}, & \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{aligned}$$

2.3 气体的节流过程和绝热膨胀过程

p77

2.4 能态函数

2.5 平衡辐射场与温度体积的关系

将空腔辐射看作热力学系统, 选温度 T 与体积 V 为状态参量, 空腔辐射的内能 $U(T, V)$ 可以表示为

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

利用热力学公式

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

可得

$$u = \frac{T}{3} \frac{du}{dT} - \frac{u}{3} \quad \text{即} \quad T \frac{du}{dT} = 4u$$

积分得

$$u = aT^4$$

其中 a 是积分常数, 上式指出空腔辐射的能量密度与绝对温度 T 的四次方成正比.

现求空腔辐射的熵, 将上式的 u 和 $p = \frac{1}{3}u$ (由列别节夫的实验可证明得到) 代入热力学基本方程 $dS = \frac{du+pdv}{T}$ 可有

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

积分可得

$$S = \frac{4}{3}aT^3V$$

积分中没有常数, 因为 $V = 0$ 时就不存在辐射场了. 在可逆绝热过程中辐射场的熵不变, 这时有

$$T^3V = \text{常量}$$

2.6 磁介质系统的热力学基本方程

当热力学系统中只包括介质而不包括磁场时, 功的表达式为

$$dW = \mu_0 \mathcal{H} dm$$

其中 $m = \mathcal{M}V$ 是介质的总磁矩, 如果忽略磁介质的体积变化, 磁介质的热力学基本方程为

$$dU = TdS + \mu_0 \mathcal{H} dm$$

由吉布斯函数 $G = U - TS - \mu_0 \mathcal{H} m$, 微分可得

$$dG = -SdT - \mu_0 md\mathcal{H}$$

2.7 绝热去磁效应

在绝热条件下减小磁场时, 磁介质的温度将降低, 这个效应称为绝热去磁致冷效应. 理论证明见 P93-p94.

第 3 章 单元系的相变

3.1 热动平衡判据

- 孤立系统在稳定平衡状态的必要和充分条件为:

$$\Delta S < 0$$

泰勒展开, 准确到二级: $\Delta S = \delta S + \frac{1}{2}\delta^2 S$, 当熵函数的一级微分 $\delta S = 0$, 熵有极值; 当熵函数的一级微分 $\delta S = 0$, 二级微分 $\delta^2 S < 0$, 熵有极大值. 由 $\delta S = 0$ 可以得到平衡条件, 由 $\delta^2 S < 0$ 可以得到平衡的稳定性条件.

- 等温等容的系统处在稳定平衡状态的必要和充分条件为

$$\Delta F < 0$$

对于 $\Delta F = \delta F + \frac{1}{2}\delta^2 F$, 由 $\delta F = 0$ 和 $\delta^2 F > 0$ 可以确定平衡条件和平衡的稳定性条件.

- 等温等压的系统处在稳定平衡状态的必要和充分条件为

$$\Delta G > 0$$

对于 $\Delta G = \delta G + \frac{1}{2}\delta^2 G$, 由 $\delta G = 0$ 和 $\delta^2 G > 0$ 可以确定平衡条件和平衡的稳定性条件.

3.2 吉布斯函数与摩尔 G 函数的关系

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

$$G(T, p, n) = nG_m(T, p)$$

3.3 化学势和巨热力势

μ 称为化学势, 它等于在温度和压强保持不变的条件下, 增加 1mol 物质时吉布斯函数的改变. 化学势等于摩尔吉布斯函数

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

定义 J 为巨热力势:

$$J = F - \mu n \quad \text{也可表示为: } J = F - G = -pV$$

它的全微分为

$$dJ = -SdT - pdV - nd\mu$$

3.4 单元系的复相平衡条件

考虑一个单元两相系, 构成一个孤立系统. 用 α 和 β 表示两相, 它的总内能, 总体积和总物质的量应是恒定的, 即

$$U^\alpha + U^\beta = \text{常量}; \quad V^\alpha + V^\beta = \text{常量}; \quad n^\alpha + n^\beta = \text{常量}$$

设想一虚变动, α 和 β 相的内能, 体积和物质的量分别发生虚变动 $\delta U^\alpha, \delta V^\alpha, \delta n^\alpha$ 和 $\delta U^\beta, \delta V^\beta, \delta n^\beta$, 孤立系条件要求

$$\delta U^\alpha + \delta U^\beta = 0; \quad \delta V^\alpha + \delta V^\beta = 0; \quad \delta n^\alpha + \delta n^\beta = 0$$

可得两相的熵变³分别为

$$\delta S^\alpha = \frac{\delta U^\alpha + p^\alpha \delta V^\alpha - \mu^\alpha \delta n^\alpha}{T^\alpha} = 0; \quad \delta S^\beta = \frac{\delta U^\beta + p^\beta \delta V^\beta - \mu^\beta \delta n^\beta}{T^\beta} = 0;$$

根据熵的广延性质, 整个系统的熵变是

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

整个系统达到平衡时, 总熵有极大值, 必有

$$\delta S = 0$$

因为整个系统的熵变中 $\delta U^\alpha, \delta V^\alpha, \delta n^\alpha$ 是可以独立改变的, $\delta S = 0$ 要求

$$\frac{1}{T^\alpha} - \frac{1}{T^\beta} = 0; \quad \frac{p^\alpha}{T^\alpha} - \frac{p^\beta}{T^\beta} = 0; \quad \frac{\mu^\alpha}{T^\alpha} - \frac{\mu^\beta}{T^\beta} = 0;$$

即

$$T^\alpha = T^\beta; \quad p^\alpha = p^\beta; \quad \mu^\alpha = \mu^\beta;$$

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.

3.5 克拉珀龙方程

单元系三相共享时, 三相的温度, 压强和化学势都必须相等, 即

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

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

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

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:

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

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

³对于开系有 $dG = -SdT + Vdp + \mu dn$, 见课本 P108

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, 化学势的全微分为 $d\mu = -S_m dT + V_m dp$. 其中 S_m 和 V_m 分别是摩尔熵和摩尔体积, 代入上式得

$$-S_m^\alpha dT + V_m^\alpha dp = -S_m^\beta dT + V_m^\beta dp$$

或

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m^\beta - S_m^\alpha}{V_m^\beta - V_m^\alpha}$$

以 L 表示 1mol 物质由 α 相转到 β 相时所吸收的相变潜热, 因为相变时物质的温度不变, 有 $L = T(S_m^\beta - S_m^\alpha)$, 代入上式, 得

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

上式称为克拉珀龙方程, 它给出了两相平衡曲线的斜率.

3.6 液滴的形成

设液滴为 α 相, 蒸气为 β 相, 表面为 γ 相. 三相的热力学基本方程分别为

$$dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - p^\alpha dV^\alpha + \mu^\alpha dn^\alpha$$

$$dU^\beta = T^\beta dS^\beta - p^\beta dV^\beta + \mu^\beta dn^\beta$$

$$dU^\gamma = T^\gamma dS^\gamma + \sigma dA$$

热力学中, 把表面理想为几何面, 因此表面相的物质的量 $n^\gamma = 0$. 系统热平衡条件:

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

设想在温度和总体积不变的条件下, 系统发生一个虚变动. 三相的物质的量, 体积和面积分别有 $\delta n^\alpha, \delta V^\alpha; \delta n^\beta, \delta V^\beta; \delta A$ 的变化, 由于在虚变动中系统的总物质的量和总体积保持不变, 因此有

$$\delta n^\alpha + \delta n^\beta = 0; \quad \delta V^\alpha + \delta V^\beta = 0$$

在这虚变动中, 三相自由能的变化为

$$\delta F^\alpha = -p^\alpha \delta V^\alpha + \mu^\alpha \delta n^\alpha$$

$$\delta F^\beta = -p^\beta \delta V^\beta + \mu^\beta \delta n^\beta$$

$$\delta F^\gamma = \sigma \delta A$$

在三相温度相等的条件下, 整个系统的自由能是三相的自由能之和, 整个系统自由能变化

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

如果假定液滴是球形的, 有

$$V^\alpha = \frac{4\pi}{3} r^3, \quad A = 4\pi r^2$$

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

则整个系统自由能变化可化为

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

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 $\delta F = 0$. 因为 δV^α 和 δn^α 是任意的, 所以有

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

上式是力学平衡条件, 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.

3.7 液滴半径的讨论 P127

在一定的蒸气压强下 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 称为中肯半径. 由上式可以看出, 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 $\mu^\alpha > \mu^\beta$, 因而液滴将气化而消失.

3.8 一级, 二级相变

- 一级相变: 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:

$$\begin{aligned}\mu^{(1)}(T, p) &= \mu^{(2)}(T, p) \\ \frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial T} &\neq \frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial T}, \quad \frac{\partial \mu^{(1)}}{\partial p} \neq \frac{\partial \mu^{(2)}}{\partial p}\end{aligned}$$

- 二级相变: 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, 称为二级相变. 因为

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

第 4 章 多元系的复相平衡的化学平衡

4.1 偏摩尔量

- 选 T, p, n_1, \dots, n_k 为状态参量, 系统的三个基本热力学函数体积, 内能, 熵分别为

$$V = V(T, p, n_1 \dots n_k); \quad U = U(T, p, n_1 \dots n_k); \quad S = S(T, p, n_1 \dots n_k)$$

如果保持系统的温度和压强不变, 令系统中各组份都增为 λ 倍, 则有

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

由欧勒定理可知:

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

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. 它们的物理意义是, 在保持温度, 压强和其它组元物质的量不变的条件下, 增加 1mol 的 i 组元物质时, 系统的体积 (内能, 熵) 增量.

- 同样, 对于广延量熵有

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

其中 μ_i 是 i 组元的偏摩尔吉布斯函数.

- 对于多元复相系, 每一个相各有其热力学函数和热力学基本方程, 如 α 相有

$$dU^\alpha = T^\alpha dS^\alpha - p^\alpha dV^\alpha + \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha$$

- 根据体积, 内能, 熵和物质的量的广延性质, 整个复相系统的体积, 内能, 熵和 i 组元的物质的量为

$$V = \sum_\alpha V^\alpha, \quad U = \sum_\alpha U^\alpha$$

$$S = \sum_\alpha S^\alpha, \quad n_i = \sum_\alpha n_i^\alpha$$

4.2 多元系的复相平衡条件

设两相 α 和 β 都含 k 个组元, 并设热平衡和力学平衡条件已满足, 则多元系的两相平衡条件为

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

它指出整个系统达到平衡时, 两相中各组元的化学势必须分别相等.

4.3 吉布斯相律

多元复相系有 φ 个相, 每个相有 k 个组元, 则总数为 $(k+1)\varphi$ 个的强度量中可以独立改变的只有 f 个 (证明见: 课本 P150):

$$f = (k+1)\varphi - (k+2)(\varphi-1) \quad \text{即: } f = k+2-\varphi$$

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

4.4 三定律的两种表达形式成立的条件 p170

通常认为, 能氏定理和绝对零度不能达到原理是热力学第三定律的两种表述:

1. 能氏定理: 凝聚系的熵在等温过程中的改变随绝对温度趋于零, 即

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

其中 $(\Delta S)_T$ 指在等温过程中熵的改变

2. 绝对零度不能达到原理: 不可能使一个物体冷却到绝对温度的零度.

4.5 绝对熵的表达式 P172

以绝对零度为参考态, 熵 $S(T, V)$ 可表为

$$S(T, V) = \int_0^T \frac{C_V}{T} dT$$

第 5 章 近独立粒子的最概然分布

5.1 μ 空间及代表点和轨道

为了形象地描述粒子的力学运动状态, 用 $q_1, \dots, q_r; p_1, \dots, p_r$ 共 $2r$ 个变量为直角坐标, 构成一个 $2r$ 维空间, 称为 μ 空间.

粒子在某一时刻的力学运动状态 $(q_1, \dots, q_r; p_1, \dots, p_r)$ 可以用 μ 空间中的一点表示, 称为粒子力学运动状态的代表点.

当粒子的运动状态随时间改变时, 代表点相应地在 μ 空间中移动, 描画出一条轨道.

5.2 自由粒子和线性谐振子

- 自由粒子是不受力的作用而作自由运动的粒子. 不存在外场时, 理想气体的分子或金属的自由电子都可近似看作自由粒子.

当粒子在三维空间运动时, 它的自由度为 3. 粒子任一时刻位置可由 x, y, z 确定, 动量为

$$p_x = m \cdot \dot{x}, \quad p_y = m \cdot \dot{y}, \quad p_z = m \cdot \dot{z}$$

自由粒子的能量是其本身的动能

$$\varepsilon = \frac{1}{2m}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)$$

- 对于自由度为 1 的一维线性谐振子, 在任一时刻, 粒子的位置由它的位移 x 确定, 动量为 $p = m \cdot \dot{x}$. 它的能量是其动能和势能之和:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m} + \frac{A}{2}x^2 = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

代表点在 μ 空间中轨道是上式确定的一个椭圆, 其标准形式:

$$\frac{p^2}{2m\varepsilon} + \frac{x^2}{\frac{2\varepsilon}{m\omega^2}} = 1$$

5.3 什么叫系统的微观运动状态—气体的力学运动状态

5.4 玻色子和费米子

自然界中微观粒子可分为两类:

- 玻色子: 自旋量子数为半整数的“基本”粒子. 如电子, μ 子, 质子, 中子等.
- 费米子: 自旋量子数为整数的“基本”粒子. 如光子, π 介子等.

5.5 等概率原理

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. 等概率原理是平衡态统计物理的基本假设.

5.6 玻色和费米系统的与分布 $\{a_l\}$ 相应的微观状态数

- 玻色系统与分布 $\{a_l\}$ 相应的微观状态数为

$$\Omega_{B.F.} = \prod_l \frac{(\omega_l + a_l - 1)!}{a_l!(\omega_l - 1)!}$$

- 费米系统与分布 $\{a_l\}$ 相应的微观状态数为

$$\Omega_{F.D.} = \prod_l \frac{\omega_l!}{a_l!(\omega_l - a_l)!}$$

5.7 三种分布的关系

- 玻耳兹曼分布

$$a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$$

- 玻色分布

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1}$$

- 费米分布

$$a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1}$$

其中参数 α 和 β 由下述条件确定:

$$\sum_l a_l = N, \quad \sum_l \varepsilon_l a_l = E$$

三种分布的关系: 如果参数 α 满足条件: $e^\alpha \gg 1$ 时, 玻色和费米分布中分母中的 ± 1 就可以忽略, 这时玻色分布式和费米分布式都过渡到玻耳兹曼分布.

当以下关系

$$\frac{a_l}{\omega_l} \ll 1 \quad (\text{对所有 } l)$$

得到满足时, 有

$$\Omega_{B.E.} \approx \frac{\Omega_{M.B.}}{N!} \approx \Omega_{F.D.}$$