

## 第二章

- ❖ 热力学系统的宏观描述
- ❖ 温度
- ❖ 温标
- ❖ 状态方程
- ❖ 热力学系统的微观描述

# 状态方程

- ❖ 平衡态下的一均匀热力学系统，其状态参量与温度之间的函数关系，就是状态方程。
- ❖ 非均匀系个均匀部分有各自的状态方程
- ❖ 近平衡的非平衡系统可以有局域状态方程，但某些参数随时间变化。

# 状态方程的一般形式

- ❖ 状态方程的具体函数形式与所用的温标有关。所以不可不明确温标。
- ❖ 不可由热力学理论推导出来。宏观上，只能以温标的定义以及实验定律为基础来建立。
- ❖ 微观上，理论上经由一定的简化模型可以推导。但是一些参数需要试验测定



## 几个参数

❖ 为了试验测定一个具体系统的状态方程，往往不能让多个因素同时变化。

› 体胀系数：压强不变的条件下，单位温度变化引起的物体体积的相对改变  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

› 压强系数：体积不变的情况下，单位温度变化所引起的压强的相对改变  $\beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$

› 等温压缩系数：等温条件下压缩时增加单位压强引起的体积的相对改变  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$

❖ 可以证明三者存在如下关系：  $\alpha = \kappa_T \beta p$

- ❖ 对于固体和液体，在升温过程中保持等容很难做到。所以  $\beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$  难测。

- ❖ 由实验得到几个参数与温度、压力的关系后，可以积分得到状态方程。

$$\text{由于 } dV = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = \alpha V dT - \kappa_T V dp$$

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \kappa_T dp$$

# 理想气体状态方程的建立

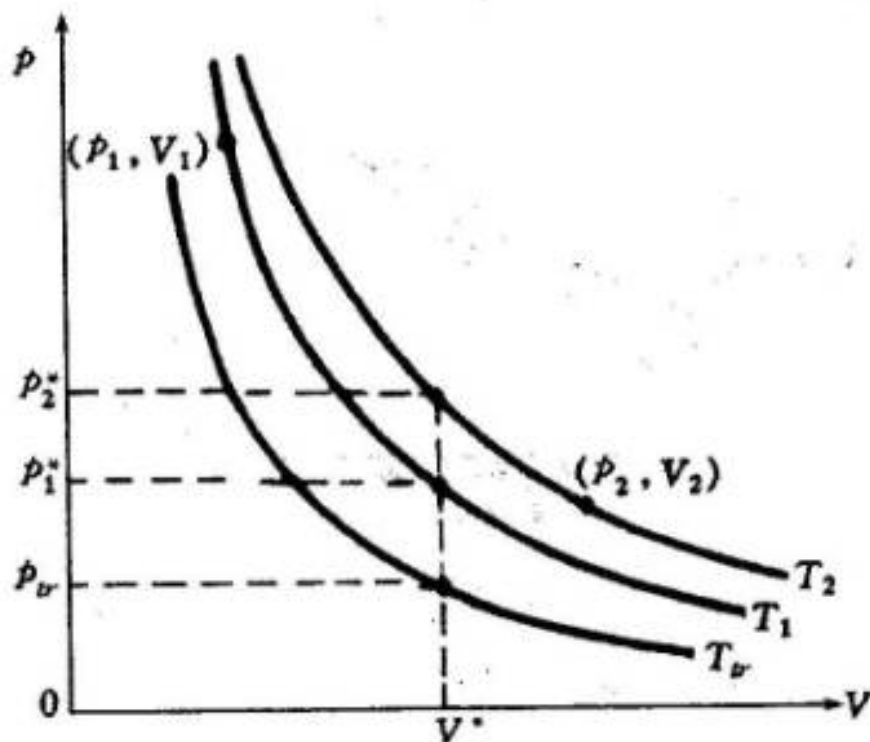
- ❖ 从实验定律：玻意尔-马略特定律出发：对于一定质量的气体，在温度不变时， $PV=\text{Const.}$
- ❖ 采用定容气体开尔文温标。假设测温泡容积

为 $V^*$

$$\begin{aligned} T_1 &= 273.16 \frac{p_1^*}{p_{tr}} \\ T_2 &= 273.16 \frac{p_2^*}{p_{tr}} \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \frac{T_1}{T_2} = \frac{p_1^*}{p_2^*}$$

$$\begin{aligned} p_2 V_2 &= p_2^* V^* \\ p_1 V_1 &= p_1^* V^* \end{aligned} \quad \Rightarrow \quad \frac{p_1^*}{p_2^*} = \frac{p_1 V_1}{p_2 V_2}$$

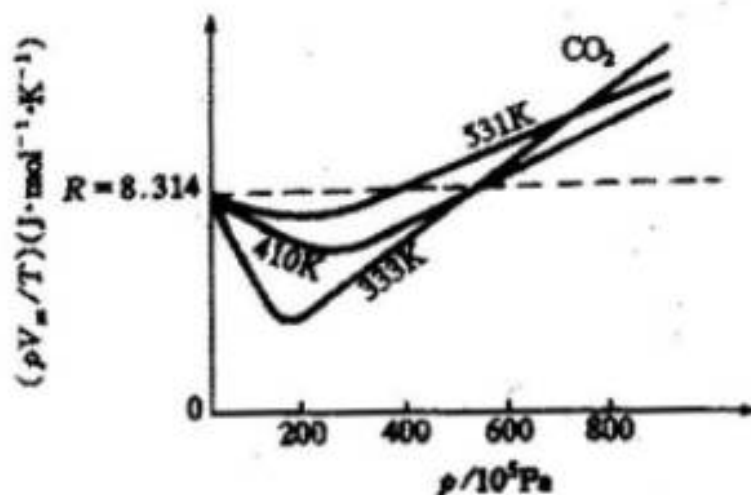
$$\Rightarrow \quad \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2}$$



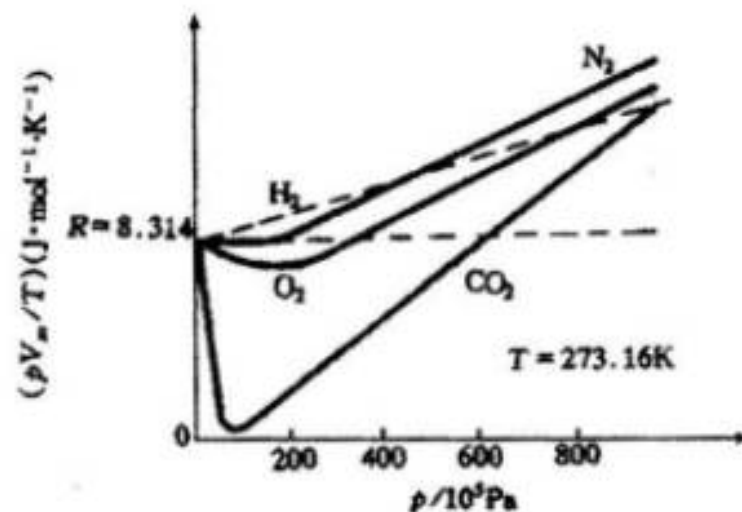


# 理想气体状态方程的建立

- ❖ 实际气体并不严格遵守上述关系。但在气体压强趋于零的极限下，不同温度、不同种类的一摩尔气体 $pV_m/T$ 趋向于同一个值。



(a)  $\text{CO}_2$  气体在不同温度下  
 $pV_m/T$  随压强的变化



(b) 不同气体在  $T = 273.16 \text{K}$  时  
 $pV_m/T$  随压强的变化

- ❖ 定义这个极限为摩尔气体常量  $R$
- ❖ 根据阿伏伽德罗定律可得：

$$R = \frac{pV_m}{T} = \frac{p_0 V_{m0}}{T_0} = \frac{1.01325 \times 10^5 \times 22.41410 \times 10^{-3}}{273.15}$$
$$= 8.31451 (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

- ❖ 对于质量为  $M$ ，摩尔质量为  $\mu$  的气体，其状态方程为：

$$pV = \frac{M}{\mu} RT = \nu RT$$



## 玻耳兹曼常数

- ❖ 定义玻耳兹曼常数如下，（ $N_A$ 为阿伏伽德罗常数）

$$k \equiv \frac{R}{N_A} = \frac{8.31451}{6.02214 \times 10^{23}}$$

$$= 1.380\,66 \times 10^{-23} \text{ (J/K)}$$

- ❖ 令  $n=N/V$  为分子数密度，则理想气体方程也可以写为：

$$pV = NkT$$

$$p = nkT$$

## 例：低温气体定容温度计

- ❖ 低温工程中常用的定容气体温度计：  
容积为 $V_b$ 的测温泡B和容积为 $V_m$ 的弹簧管压力计M用导热性很差的德银毛细管连接起来，充进适量气体后密封。毛细管体积与 $V_b$ 、 $V_m$ 相比可忽略不计。现将测温质看成理想气体，求其定标方程，并讨论其低温灵敏度。



❖ 气体总摩尔数为:

$$\frac{pV_b}{RT_b} + \frac{pV_m}{RT_m} = \nu \quad a \doteq \nu R/V_b, b = V_m/V_b$$

$$\frac{1}{T_b} = \frac{a}{p} - \frac{b}{T_m} \quad \text{或} \quad T_b = \frac{pT_m}{aT_m - bp}$$

❖ 常数 $a, b$ 可以用实验确定。

❖ 气体分配在测温泡和压力计里的摩尔数之比为:  $V_b T_m / V_m T_b$ 。当待测温度低时, 绝大部分气体在测温泡里。

❖ 也可以增加 $b$ , 以增加灵敏度。所以, 可在压力表下附加贮气室。





# 混合理想气体状态方程

- ❖ 道尔顿分压定律：混合气体的总压强等于各组分分压之和
- ❖ 由此可以导出混合理想气体状态方程，形式上相当于平均摩尔质量的单一化学成分的理想气体。

$$\mu = \frac{M}{\nu} = \frac{M}{\sum_{i=1}^n \frac{M_i}{\mu_i}}$$

$$pV = \frac{M}{\mu}RT$$

# 实际气体状态方程

- ❖ 理想气体的模型假设气体分子不占容积、气体分子之间没有相互作用。但实际气体并非如此。
- ❖ 实际分子间有相互作用力
- ❖ 一些分子量很小的气体低温时有显著量子效应，称为量子气体。
- ❖ 实际流体（包括气体与液体）的状态方程很多。通常先从理论上提供方程所采用的模型，再根据 $p$ - $V$ - $T$ 实验数据拟合方程中的经验常数。


❖ 维里方程  $pV_m = ZRT$

$$Z = 1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \frac{D}{V_m^3} + \dots$$

$$Z = 1 + B'p + C'p^2 + D'p^3 + \dots$$

❖ 范德瓦尔斯方程，考虑了分子间引力和分子本身占有一定容积： $P = RT/(V_m - b) - a/V_m^2$ ，其中  $a, b$  是两个与气体种类有关的常数。



- 
- ❖ 热力学系统的宏观描述
  - ❖ 温度
  - ❖ 温标
  - ❖ 状态方程
  - ❖ 热力学系统的微观描述

## 微观状态的经典描述

- ❖ 在经典力学中，每一粒子都有自己的运动轨道。假设现讨论的系统是由相同粒子组成，粒子只有平动，并且几乎没有相互作用。
- ❖ 只要给出系统内所有粒子各自的位置和速度，就全然了解了粒子系统的运动状态。假设粒子自由度数为 $f$ ，则确定一个粒子的运动状态需要 $2f$ 个变量，其中 $f$ 个为广义坐标， $f$ 个为共轭的广义动量。
- ❖ 以这 $2f$ 个变量为坐标轴，构成 $\mu$ 空间，一个粒子的运动状态就对应 $\mu$ 空间的一个点。

# 微观粒子的量子规律

- ❖ 在量子力学里，微观粒子具有波动性与粒子性双重性。全同粒子不可分辨。
- ❖ 不确定性关系： $\Delta q_i \Delta p_i \sim h$  ( $i=1,2,\dots,f$ )
- ❖  $h=6.6260755E-34$  J.s

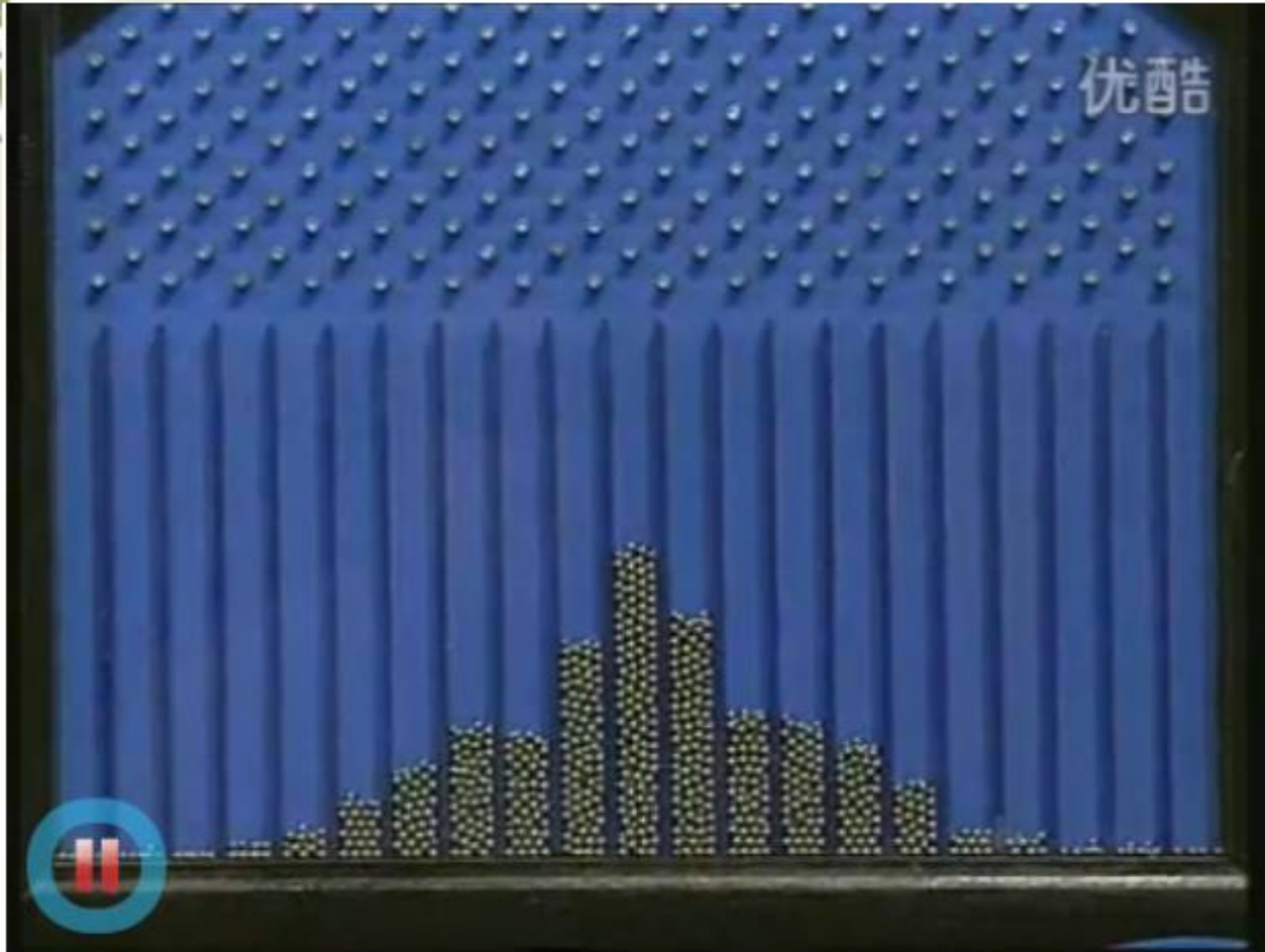


# 经典与量子的折中——半经典描述

- ❖ 仍认为粒子可辨；
- ❖ 不再用  $\mu$  空间的点来描述微观粒子的运动状态，代之以  $\mu$  空间中体积为  $h^f$  的抽象小体元，称为**相格**。

## 半经典描述的几个要点

- ❖ 每个粒子的运动状态对应一个相格。
- ❖ 某一确定能量可能有多种运动状态，也即相应于多个相格。
- ❖ 在经典物理中，允许多个粒子占据同一相格。
- ❖ 在经典物理中，不同相格中的粒子对调，相当于系统不同的微观状态。
- ❖ 最主要关心的是 $N$ 个粒子如何在 $\mu$ 空间众多相格中分配。





# 量子描述中的玻色子、费米子

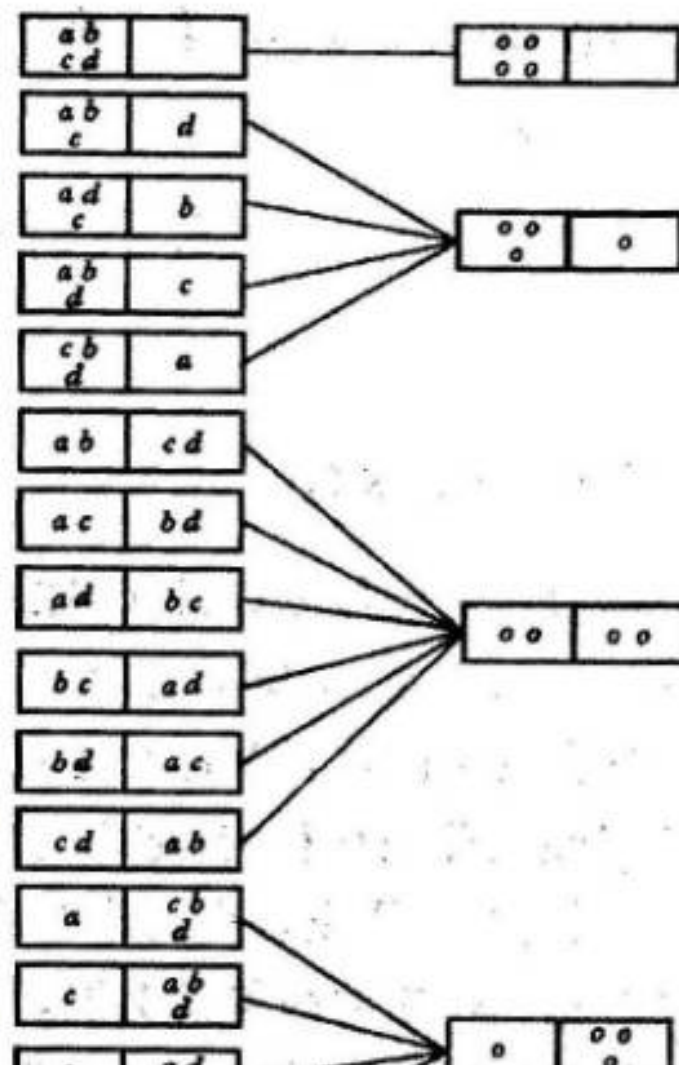
- ❖ 允许多个粒子处于完全同一状态→玻色子
- ❖ 不允许两个或两个以上粒子处于完全同一状态→费米子

# 定域系统和非定域系统

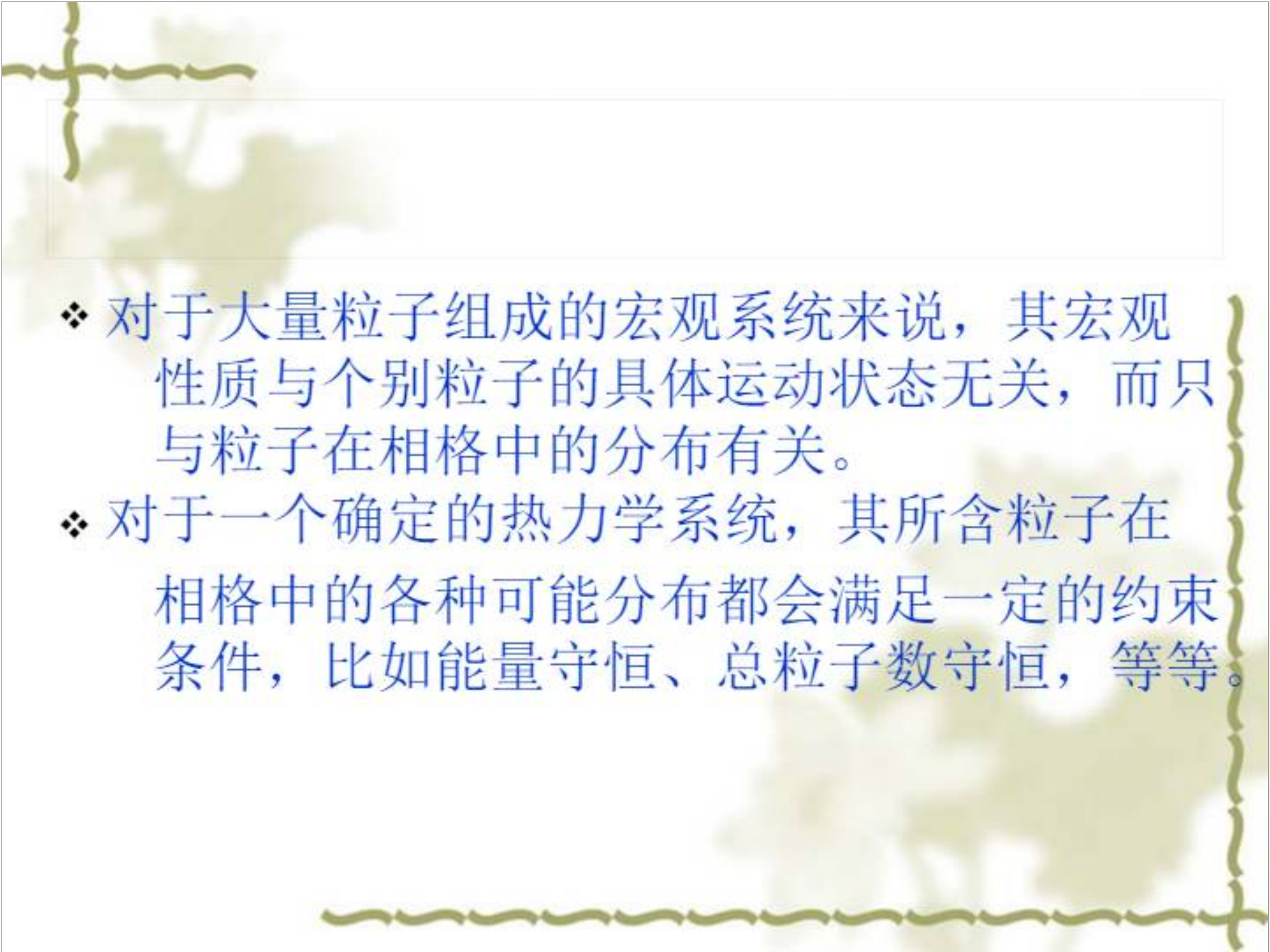
- ❖ 定域系统中的粒子运动在其平衡位置附近，例如晶体中的原子和离子。
- ❖ 非定域系统中的粒子运动范围可以遍及整个系统，例如晶体中的非局域电子。

# 微观配容与宏观分布

- ❖ 例：将四个小球在两个小盒中随机放置，每一种放法称为一个“配容”。但只有5种“分布”。
- ❖ 小盒对应于“相格”。  
这里认为两个小盒对应不同的能量状态。则不同的“分布”导致不同的系统能量。





- 
- ❖ 对于大量粒子组成的宏观系统来说，其宏观性质与个别粒子的具体运动状态无关，而只与粒子在相格中的分布有关。
  - ❖ 对于一个确定的热力学系统，其所含粒子在相格中的各种可能分布都会满足一定的约束条件，比如能量守恒、总粒子数守恒，等等。

## 等概率原理（假说）

- ❖ 19世纪70年代，玻耳兹曼提出等概率原理：  
处在平衡态的孤立系统，其各个可能的微观状态出现的概率是相等的。

# 热力学概率

- ❖ 以 $W_i$ 表示第 $i$ 种分布所对应的微观状态数。
- ❖ 把所有可能的分布各自所对应的所有可能的微观状态（配容）加起来，设为 $\Omega$ ，则第 $i$ 种宏观分布出现的几率为 $W_i/\Omega$
- ❖ 定义 $W_i$ 为热力学概率。注意和一般意义的概率区分。



# 宏观量是相应微观量的统计平均

- ❖ 测宏观量时，常在某些规定宏观条件下测。  
这对相应的微观配容有一定约束。但符合条件的仍然很多。
- ❖ 系统在可能的微观状态之间快速跃迁。宏观测量即使很快，与微观跃迁相比也很漫长。所以可以认为一切可能的微观状态都经历多次了。
- ❖ 设想同一时刻，有巨大数目与原来系统具有相同宏观条件的系统，各以一定概率处于原系统可能的微观状态上。称为“统计系综”。

# 热动平衡的统计解说

- ❖ 在一定约束条件下，系统可以出现多种分布，每种分布对应一种宏观态。
- ❖ 实际观察到的宏观态，是各种可能出现的宏观态的平均效果。
- ❖ 以气体分子在空间位置上的分布为例：



❖ 假设容积为 $V$ 的容器被假想截面分为A、B两部分，体积分别为 $V_A$ ， $V_B$ 。

❖ 两边概率为：

$$p = \frac{V_A}{V}, \quad q = \frac{V_B}{V}$$

❖ 共有 $N+1$ 种分布，每种分布配容数为  $\frac{N!}{N_1! N_2!}$

❖ 某种分布所对应的概率为：

$$P_N(N_1) = \frac{N!}{N_1! N_2!} p^{N_1} q^{N-N_1}$$

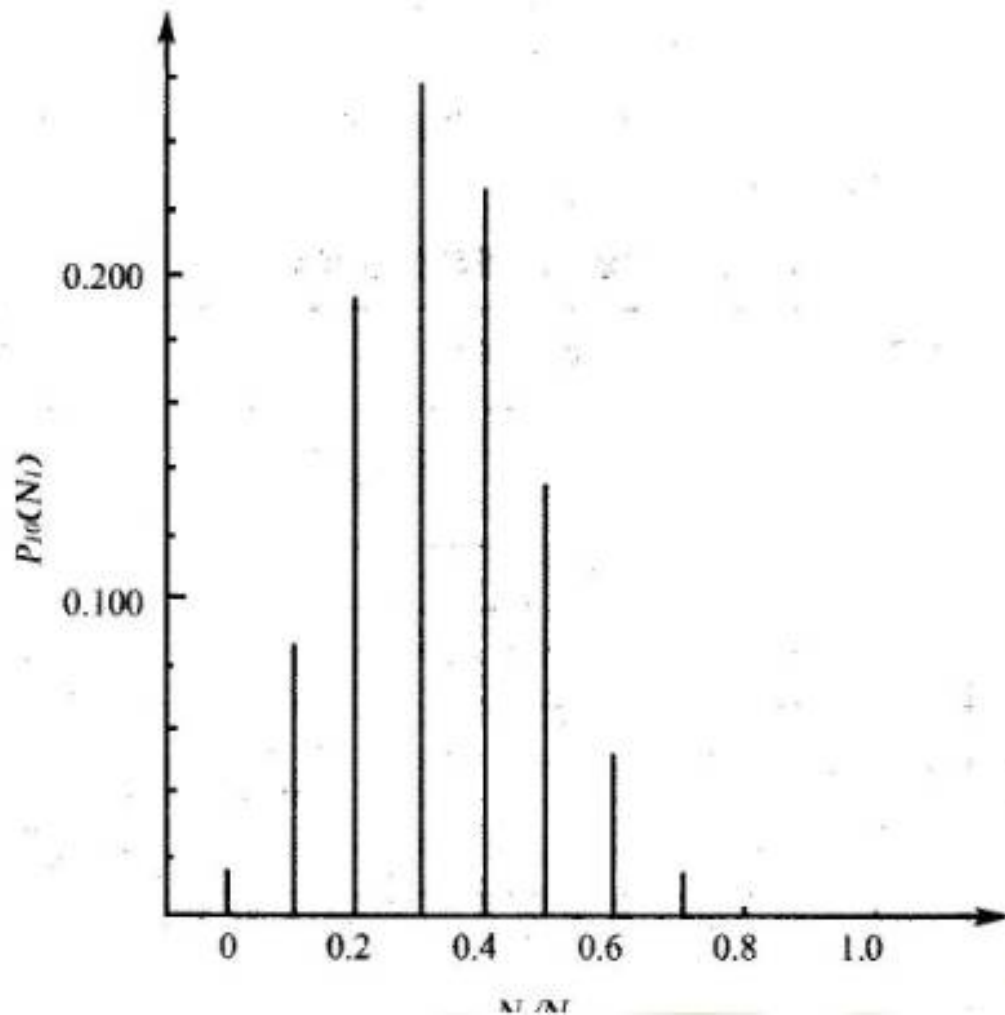
❖  $N_1$ 的平均值为 $Np$



表 2.5.1  $N=10, p=1/3$  时的二项式概率分布表

$N_1$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$P_{10}(N_1)$	0.017	0.087	0.195	0.260	0.228	0.137	0.057	0.016	0.003	$\sim 0$	$\sim 0$

❖ 取  $N=10$ ,  
 $p=1/3$  为例:



# 最概然分布（最可几分布）

## ❖ 概率最大的分布：

$$\ln P_N(N_1) = \ln N! - \ln N_1! - \ln(N - N_1)! + N_1 \ln p + (N - N_1) \ln q$$

利用斯特令公式：

$$\ln x! \approx x(\ln x - 1)$$

其中  $x$  是远大于 1 的整数,  $\ln P_N(N_1)$  在  $N_1$  和  $N_2$  都很大时便可近似为：

$$\begin{aligned} \ln P_N(N_1) &= \ln N! - N_1(\ln N_1 - 1) - (N - N_1)[\ln(N - N_1) - 1] + N_1 \ln p \\ &\quad + (N - N_1) \ln q \end{aligned}$$

由极值条件  $\frac{d \ln P_N(N_1)}{d N_1} = 0$ , 可得：

$$-\ln N_1 + \ln(N - N_1) + \ln p - \ln q = 0$$

即： 
$$\frac{N_1}{N - N_1} = \frac{p}{q}.$$

# 最概然分布与平均值

- ❖ 一般来说，最概然分布的值并不等同于平均值。
- ❖ 但是在热力学系统中，由于最概然分布所对应的微观配容数远远大于其他分布的配容数，所以最概然分布的值与平均值很接近。
- ❖ 可以认为给定外界条件下的最概然分布就作为热力学系统平衡态的分布
- ❖ 而其他分布是对平衡态的偏离，或平衡态附近的涨落。