

1 热力学势

1.1 定义

1.1.1 内能 U

内能的自然变量为 S 和 V ,

$$U = U(S, V), \quad dU = TdS - pdV.$$

对于可逆等容过程, 有

$$dU = TdS = dQ_{\text{rev}} = C_V dT.$$

1.1.2 焓 H

焓的自然变量为 S 和 p ,

$$H = H(S, p) = U + PV, \quad dH = TdS + Vdp.$$

对于可逆等压过程, 有

$$dH = TdS = dQ_{\text{rev}} = C_p dT.$$

1.1.3 Helmholtz 自由能 F

Helmholtz 自由能的自然变量为 T 和 V ,

$$F = F(T, V) = U - TS, \quad dF = -SdT - pdV.$$

对于等温过程, 有

$$dF = -pdV. \quad (1)$$

对于等温等容过程, F 守恒.

1.1.4 Gibbs 自由能 G

Gibbs 自由能的自然变量为 T 和 p ,

$$G = G(T, p) = H - TS, \quad dF = -SdT + Vdp.$$

对于等温等压过程, G 守恒.

例 1.1. 相变发生时, 等温等压下二态共存, 故 $\Delta G = 0$.

例 1.2 (Gibbs-Helmholtz 方程). 直接展开定义 $F = U - TS$ 与 $G = H - TS$ 并注意到等容条件下 $dU = TdS$, 等压条件下 $dH = TdS$, 立刻有

$$U = -T^2 \left(\frac{\partial F}{\partial T} \frac{1}{T} \right)_V, \quad (2)$$

$$H = -T^2 \left(\frac{\partial G}{\partial T} \frac{1}{T} \right)_p. \quad (3)$$

1.2 应用

1.2.1 约束与资用能

由(1), 可逆过程等温下系统对外做功的量即为其 Helmholtz 自由能的减小量. 更一般的情形下 dW 不一定为体积功, 此时

$$dW \geq dU - dQ_{\text{rev}} = dU - TdS = dF.$$

如果系统是孤立的, 外界不对系统做功, 则 $dF \leq 0$, F 下降至极小值时系统达到平衡.

例 1.3. 在固定体积的封闭容器内发生的燃烧适用之.

如果去除体积不变的约束, 并假设环境具有温度 T_0 和压强 p_0 , 对于体积功以外的功 dW 有相应的

$$dW \geq dU + p_0 dV - T_0 dS.$$

定义资用能 $A = U + p_0 V - T_0 S$, 有

$$dW \geq dA.$$

如果系统是孤立的, $dA \leq 0$, A 不断减小直到平衡达到为止.

例 1.4. 恒容的热孤立系统的 dU 和 dV 皆为零, 平衡时熵 S 取得最大值.

例 1.5 (等温等容过程). 此时 A 为 Helmholtz 自由能, 平衡时 F 取最小值.

例 1.6 (等温等压过程). 此时 A 为 Gibbs 自由能, 平衡时 G 取最小值.

推论 1.1. ΔF 标志着系统在等温等容过程中做非体积功的能力, ΔG 标志着系统在等温等压过程中做非体积功的能力.

例 1.7. 恒温恒压条件下进行的化学反应会使系统的资用能取最小值, 故 $\Delta G < 0$ 时化学反应可以发生.

1.2.2 Maxwell 关系

通过 dU , dH , dF , dG 的表达式以及恰当微分条件, 可以得到

推论 1.2 (Maxwell 关系).

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.\end{aligned}$$

例 1.8. 应用 *Maxwell* 关系并注意 $C = \partial S / \partial T$ 可以得到

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

对于理想气体, 两者皆为零.

Maxwell 关系将「神秘的」各种 ∂S 转化为各种 ∂V 或者 ∂p 来表示, 因此有必要给这些量特殊的地位.

定义 1.1 (等压膨胀率和绝热膨胀率). 等压膨胀率和绝热膨胀率分别为

$$\beta_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \beta_S = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S.$$

定义 1.2 (等温压缩率和绝热压缩率). 等压膨胀率和绝热膨胀率分别为

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad \kappa_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_S.$$

附注 1.1. 体积的微小变化可以写作 $dV/V = \beta_p dT - \kappa_T dp$, 若维持 $dV = 0$ 则 $dp = \beta_p/\kappa_T dT$, 由于两个系数的数量级悬殊, 很小的温度改变若维持体积不变需要很大压强.

例 1.9. 考虑 $S = S(T, V)$ 可得

$$C_p - C_V = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right] = T \left[\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right].$$

应用 *Maxwell* 关系与互反定理后有

$$C_p - C_V = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{TV\beta_p^2}{\kappa_T}.$$

例 1.10 (理想气体的熵). 考虑 $S = S(T, V)$ 且 C_V 对于理想气体固定, 有

$$S = \int dS = \int \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV + \int \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT = \int \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV + \int \frac{C_V}{T} dT$$

注意 $\partial p/\partial T = nR/V$, 有

$$S = C_V \ln T + nR \ln V + \text{const.} \quad (4)$$

例 1.11. 等温压缩率与绝热压缩率之比, 对定义应用互反定理并整理可得

$$\frac{\kappa_T}{\kappa_S} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V}{\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p}{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V} = \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V} = \frac{C_p}{C_V} = \gamma.$$

对于理想气体, 等压过程和绝热过程分别对应

$$\frac{dp}{p} = -\frac{dV}{V}, \quad \frac{dp}{p} = -\gamma \frac{dV}{V}.$$

可知前开结论成立.

2 更多热力学系统

2.1 弹性杆

定义 2.1 (等温 Youngs 模量). 胁强谓 $\sigma = df/A$, 胁变谓 $\epsilon = dL/L$, 等温 Youngs 模量谓

$$E_T = \frac{\sigma}{\epsilon} = \frac{L}{A} \left(\frac{\partial f}{\partial L} \right)_T.$$

Youngs 模量衡量了等温情形下拉伸一根杆需要施加的力. Youngs 模量总是正数.

定义 2.2 (等张力线胀率). 等张力线胀率谓

$$\alpha_f = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_f.$$

等张力线胀率衡量了在杆末端悬挂一定质量的重物的情形下, 加热之产生的形变量大小. 等张力线胀率对金属是正数, 但对于橡胶是负数.

例 2.1. 保持恒定长度的金属丝, 张力随温度变化

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_L = - \left(\frac{\partial f}{\partial L} \right)_T \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_f = -AE_T \alpha_f.$$

从而如果单纯提高温度, 吉他弦的张力变小因而音调变低, 但实际情况比这复杂得多.

对于弹性杆, 相应的

$$dU = TdS + fdL, \quad dF = -SdT + fdL.$$

由恰当微分条件可以导出 Maxwell 关系

$$\left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_T = - \left(\frac{\partial f}{\partial T} \right)_L = AE_T \alpha_f.$$

$\alpha > 0$ 意味着拉伸杆导致熵增, 这与理想气体的情形相同, 系统将吸收热量. 但对于橡胶, 由于橡胶分子最初盘绕在一起, 拉伸后熵反而减小并释放热量.

例 2.2. 弹性杆等温伸长时, 内能的变化

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L} \right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial L} \right)_T + f = f + AE_T \alpha_f.$$

第一项表示做功而进入杆的能量, 第二项表示杆的吸热量. 对于理想气体, 这两者抵消.

2.2 液滴

液滴具有表面张力, 改变表面积需要做功

$$dW = \gamma dA.$$

如果通过注射器构造气泡且液体的压强为 p , 则

$$dW = \gamma dA = 8\pi r \gamma dr = F dx = p \cdot 4\pi r^2 dr.$$

$$p = \frac{2\gamma}{r}.$$

例 2.3. 球形液膜有内外两层表面, 因此相应的的压强差为

$$p_{\text{内}} - p_0 = \frac{4\gamma}{r}.$$

附注 2.1. 表面张力可视为表面液体分子受到表面法向内侧分子吸引的结果. γ 是形成单位面积的表面需要的能量, 可以间接衡量表面张力的大小.

对于气泡, 相应的

$$dU = TdS + \gamma dA, \quad dF = -SdT + \gamma dA.$$

由恰当微分条件可以导出 Maxwell 关系

$$\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T = -\left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_A.$$

例 2.4. 气泡等温扩大时, 内能的变化

$$\left(\frac{\partial U}{\partial A}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)_T + \gamma = \gamma - T \left(\frac{\partial \gamma}{\partial T}\right)_A.$$

第一项表示做功而传入表面的能量, 第二项表示面积变化而流入的热量.

通常 γ 和温度相关并且随温度增加而减少, 因此相应的吸热量大于零, 故导致熵增.

2.3 磁偶极子

磁偶极子在磁场中的受力为 $\nabla(\mathbf{m} \cdot \mathbf{B})$, 因此相应的能量为 $-\mathbf{m} \cdot \mathbf{B}$, 改变磁场所做的功为

$$dW = -\mathbf{m} \cdot d\mathbf{B}.$$

对于一般的顺磁性物质,

$$m = MV, \quad M \approx \chi H, \quad B = \mu_0 (H + M) \approx \mu_0 H,$$

因此

$$\chi \approx \frac{\mu_0 M}{B}.$$

磁化率 χ 满足 Curie 定律, 即

$$\chi \propto \frac{1}{T}.$$

特别地, 温度上升导致 χ 下降.

在顺磁性的情形, 施加磁场引起磁矩的同向排列, 相应的

$$dU = TdS - mdB, \quad dF = -SdT - mdB.$$

由恰当微分条件可以导出 Maxwell 关系

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T = \left(\frac{\partial m}{\partial T} \right)_B \approx \frac{VB}{\mu_0} \left(\frac{\partial \chi}{\partial T} \right)_B. \quad (5)$$

例 2.5. B 等温增加时, 热量的变化

$$dQ = T \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T dB \approx \frac{TVB}{\mu_0} \left(\frac{\partial \chi}{\partial T} \right)_B dB < 0.$$

因此等温增加磁场会导致放热. 绝热减小 B 时,

$$\left(\frac{\partial T}{\partial B} \right)_S = - \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_B \left(\frac{\partial S}{\partial B} \right)_T = - \frac{TVB}{\mu_0 C_B} \left(\frac{\partial \chi}{\partial T} \right)_B.$$

其中 C_B 为固定磁场时的热容. 此时温度会下降.

绝热去磁的过程可以从微观的角度理解, 温度高时磁偶极子的指向随机, 低温时磁偶极子指向较为规则. 减小磁场也会导致指向随机化, 熵不变则热运动本身的熵减小, 因此温度减小.

磁冷却的步骤为, 首先将样品放在液氮浴中, 增加外磁场, 谓等温磁化. 随后将样品与液氮浴热孤立并缓慢 (可逆且绝热地) 减小磁场.

磁冷却的另外解释谓, 等温磁化后能级间隔增大, 但 Boltzmann 分布的曲线仍然不变, 因此粒子的倾向于下降到低能级. 绝热去磁时由于系统被热孤立, 粒子无法改变能级, 但能级间隔减小, 粒子的能量一致下降, 变为低温的 Boltzmann 分布.

3 热力学第三定律

Nernst 发现, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 中 $T \rightarrow 0$ 时 $\Delta G \rightarrow \Delta H$, 但它们之间的差距却比线性减小更快, 因此推断 $T \rightarrow 0$ 时 $\Delta S \rightarrow 0$.

公理 3.1 (热力学第三定律). 接近绝对零度时, 内平衡系统发生任何反应的熵皆不变.

推论 3.1 (热力学第三定律). 处于内平衡的所有系统的熵在绝对零度时皆相等, 可取为零.

Plank 最初的表示仅针对理想晶体, 但它实际上对任何系统都是正确的, 包括低温液体 ^4He , 低温气体金属内电子. 玻璃可能并非处于内平衡, 但它最终会弛豫成为理想晶体.

附注 3.1. 虽然原子核具有 $2I + 1$ 的自旋简并度, 但极度低温下相互作用可能令简并消失, 可以处于唯一的状态.

类似的思想可以说明

推论 3.2 (热力学第三定律). 处于内平衡的系统各个方面对熵的贡献在 $T \rightarrow 0$ 时趋于零.

例 3.1. $T \rightarrow 0$ 时热容趋于零, 因为

$$C = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right) \rightarrow 0.$$

例 3.2. 低温时热膨胀停止, 因为

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T \rightarrow 0.$$

例 3.3. 低温时没有气体保持为理想气体, 这可以从前开二例得到, 也可以从例 1.10 得到.

例 3.4. 低温时 *Curie* 定律失效. 由(5)可得 $\partial\chi/\partial T \rightarrow 0$, 这与 $\chi \propto 1/T$ 矛盾. χ 衡量的是外磁场对磁矩的影响, 但是当 T 足够小时, 磁矩本身的相互作用足以让磁矩排列整齐. 低温下, 相互作用变得重要, 因此不能将各个磁矩分开考虑.

推论 3.3 (热力学第三定律). 在有限步骤内无法达到绝对零度.

例 3.5. 如果在某个磁场下, 系统在 $T = 0$ 时 $S > 0$, 则存在横竖折线 (分别对应等温磁化和绝热去磁) 达到绝对零度. 反之横竖折线需要无限次变向以达到绝对零度.

附注 3.2. *Carnot* 定理与热力学第二定律无法推出热力学第三定律, 因为在绝对零度下是无法运行热机的——绝对零度的系统无法在不加热的条件下改变状态.