

(4) 熵及热力学第二定律的统计意义

微观熵

前面在克劳修斯等式基础上引入的态函数熵称为**克劳修斯熵，或热力学熵，或宏观熵**。

前面讲过每个宏观态包含多个微观态，微观态出现的概率相等，系统自发进行的过程总是从包含微观态少的宏观态（即出现概率小的宏观态）向包含微观态多的宏观态（即出现概率大的宏观态）转变。把宏观态对应的微观状态的数目称为该宏观状态的热力学几率，用 Ω 表示，可以定义 $S = k \ln \Omega$ 来描述热力学系统的微观熵及其性质，上式叫做玻尔兹曼关系，由玻尔兹曼引入，称为**微观熵或玻尔兹曼熵**。统计物理中证明当 k 为玻尔兹曼常数时宏观熵和微观熵等价。

克劳修斯熵和玻尔兹曼熵是完全等价的。热力学系统的熵与系统的微观状态数目一一对应。所以（刘书 184 页下面）熵是宏观的热力学状态对应的微观状态数目的多少即无序程度的度量，也就是宏观态出现概率大小的标志。是微观粒子热运动引起的无序性的定量量度。

熵增加原理的微观实质是：孤立系统内部发生的过程总是从热力学几率小的状态向热力学几率大的状态过渡。

刘书 185 页：宏观状态的不可逆性与微观状态的数目直接相关，孤立系统的自发过程总是从有序向无序过渡，从出现概率较小的宏观状态向出现概率较大的宏观状态过渡，这就是**热力学第二定律的统计意义或微观本质**。

(3) 自由能与吉布斯函数

一个热力学系统有五个态函数和三个典型的状态参量（压强，体积和温度）。态函数已经介绍了内能，焓和熵，还有两个重要的态函数：自由能 F 和自由焓 G 。

自由能 又称亥姆霍兹自由能或亥姆霍兹函数， $F=U-TS$ 。它反应的是系统对外做功能力的大小。

由熵增加原理 $TdS \geq dQ$ ，代入热力学第一定律系统吸收的热量 $dQ = dU - dW = dU + dW'$ ，其中前一等式中是外界对系统做功，后一等式中的功是系统对外做功。得到 $dW' \leq TdS - dU$ ，对等温过程 $dW' \leq d(TS - U)$ 。即等温过程中系统对外做功的能力有一个限度。不等式右边的 T, S, U 都是状态参量和态函数，由状态决定。定义 $F=U-TS$ 为亥姆霍兹自由能，简称自由能。它也是态函数。 $dW' \leq -dF$ ，对有限过程 $W' \leq -(F_2 - F_1)$ 。

也就是说，在等温过程中系统对外界所作的功不可能大于系统自由能的减小。（最大功原理）刘书 192 页最下面。

改写自由能的定义，得 $U=F+TS$ 。即系统的内能包含两部分，一部分是可以对外作功的自由能，另一部分是不能对外输出的能量，乘积 TS 称为系统的束缚能。

在等温等体条件下，系统中所发生的不可逆过程总是朝着自由能减小的方向进行；达到平衡时，系统的自由能最小。刘书 193 页中.对很多过程很重要，如化学反应很多是在等温等体条件下进行的，通过研究初、末态的自由能可以判断反应是否能发生。

自由焓又称吉布斯自由焓、吉布斯自由能或吉布斯函数， $G=F+pV$ 。

做功的形式除体积功还有其它形式的功，系统对外做功

$dW'=pdV+dW''$ ，代入最大功原理 $pdV+dW''\leq -dF$ 。如果过程又是等温

又是等压过程（如有些化学反应，如相变过程），则有：非体积功

$$dW''\leq -dF - pdV = -d(F + pV)$$

定义 $G=F+pV$ 为吉布斯自由焓，它也是态函数。由 $F=U-TS$, $U+pV=H$,

又可定义 $G=H-TS$ 。 $H=G+TS$ ，吉布斯自由焓是等温等压过程中热力

学系统可以用来对外做功的那一部分焓。

在等温等压条件下，系统的不可逆过程总是朝着吉布斯函数减小的方

向进行；当达到平衡态时，系统的吉布斯函数最小。刘书 194 页。

几个关系： U $H=U+pV$ $G=F+pV$

$$F=U-TS \quad G=H-TS$$

热力学方程

$dW'\leq TdS - dU$ 对可逆过程 $dW'=TdS - dU$ ，是普适的。如果只有体积功：

$dU = TdS - pdV$ 是热力学第一定律和第二定律用于只有体积功的系统的

结果，表示热力学系统的不同形式的能量之间满足的基本关系，称

为热力学基本方程。

用焓表示的热力学方程 $dH = TdS + Vdp$

用自由能表示的热力学方程 $dF = -SdT - pdV$

用自由焓表示的热力学方程 $dG = -SdT + Vdp$

五个态函数，三个状态参量，四个热力学方程。

关于热力学第二定律的小结：

语言表述：克劳修斯表述，开尔文表述

实质：指明了一切涉及热现象的实际过程中，能量的传递或转化具有一定的方向和限度。

数学表述：热力学第二定律熵表述的积分形式： $S_f - S_i \geq \int_i^f \frac{dQ}{T}$

热力学第二定律熵表述的微分形式： $dS \geq \frac{dQ}{T}$

克劳修斯不等式： $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$

热力学第二定律的统计意义或微观解释：刘书 185 页，宏观状态的不可逆与微观状态的数目直接相关。孤立系统中的自发过程总是从有序向无序过渡，从出现概率较小的宏观状态向出现概率较大的宏观状态过渡。

热力学第二定律是建筑在有限空间和时间范围内所观察的现象上的。不可能把无限宇宙看成是一个有限的孤立系统。要注意热力学第二定律的**适用范围和成立条件**：对有限范围内的宏观过程，不一定适用于少量分子的微观体系，也不能盲目推广到无限宇宙。

熵：

定义：宏观熵或克劳修斯熵，熵是态函数，广延量。单位。

微观熵或玻尔兹曼熵。

熵的意义：熵是微观粒子热运动所引起的无序性的定量量度。刘书 184 页下面。熵是宏观的热力学状态对应的微观状态数目的多少，即无序程度的度量。

熵与热力学第二定律的关系： $S_f - S_i \geq \int_i^f \frac{dQ}{T}$ ， $dS \geq \frac{dQ}{T}$ 是热力学第二定律

数学表述的积分形式和微分形式。熵增加原理是对绝热过程和孤立系统。热力学第二定律是对各种过程，熵表述中的 dQ 可以是负的。

计算熵差一定要用可逆过程。

理想气体的熵的表达式。

(6) 热力学第三定律

能斯特定理：任何凝聚物质系统在绝对零度附近进行的任何热力学过程中，系统的熵不变， $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$

普朗克熵，普朗克根据能斯特定理假设在绝对零度附近任何凝聚物质系统的熵为零， $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ 。据此确定的热力学系统的熵称为普朗克熵或普朗克绝对熵。

热力学第三定律：不可能施行有限的过程把一个物体冷却到绝对零度。

第六章 物质聚集态 （李书第七章，刘书第六章）（共 2-3 周）

第一节 物质的状态

一般气、液、固大家已知道，书上也讲了一些。

三者密度的差别：

液体密度的数量级为 $1\text{g/cm}^3=1000\text{kg/m}^3$ 。

气体密度的数量级为 1kg/m^3 。

晶体的原子间距约 2Å

理想气体是不考虑分子之间相互作用力的，而我们前面讲到实际气体分子之间是有相互作用的，而液体和固体内分子之间的距离比气体中更小，分子之间是有相互作用的。日常生活中也有很多反映分子间有相互作用力的实例。而且是有吸引力和排斥力的。分子之间存在相互作用力，通称为分子力。分子力由吸引力和排斥力两部分构成。Lenard-Jones 提出分子间的相互作用势可近似表示为刘玉鑫书 p7 图 1-2，横坐标是分子间距离，纵坐标是相互作用势能。解析表达为：

刘书第 6 页： $\varphi(r)=\frac{\sigma}{r^s}-\frac{\mu}{r^t}$ ，多数情况下 $s=12, t=6$ 。

第一项表示斥力，第二项（包括负号）表示引力。 E_B 称为势阱深度或结合能(binding energy)。 r_0 称为平衡距离， d 为分子有效直径。当分子的平均动能远小于 E_B 时，分子被束缚在势阱中形成稳定的束缚态，即形成固态。当动能远大于 E_B 时，所有分子将尽可能均匀地充满其能占有的空间，形成气体。当动能与 E_B 相当时，形成液体。

分子力是通称，是分子和分子间的。具体到固体中使原子和原子、或分子和分子结合起来的力又称**化学键**。不一定是分子间，可以是原子，离子间的力。

化学键的强弱以结合能的大小来衡量，强的（离子键、共价键和金属键）为几电子伏特，弱的（范德瓦耳斯键） $1\text{E}-1\text{—}1\text{E}-2\text{ eV}$ 。

离子键是将正、负离子结合起来的静电力。

共价键是因两个原子共享它们的价电子而形成的。

金属中原子的结合通过**金属键**。电子是共用的，不属于哪个固定的原子，原子失去电子形成势场。

范德瓦耳斯键是由于分子或原子内正、负电荷的微小分离而产生的偶极力。

氢键

对于大多数晶体，结合力不是单纯的，而是综合性的，如石墨层内原子间是共价键，层间是范德瓦耳斯键。

强调固体大部分是晶态，但还有非晶态和准晶态等。

液体中还有液晶态。

物质的一个**相**（刘书 203 页）：在没有外界影响下，被一定边界包围的，是具有确定并且均匀的物理和化学性质的一个系统或系统的一部分。“相”的概念的要点在于“物质性质的均匀性”。与固态、液态说法的区别。

第二节 固体

晶体是由原子（或离子、分子）在空间周期地排列构成的固体。
它的最显著特征是原子（或离子、分子）排列的周期性和对称性。
简要解释一下周期性和对称性。

单晶，多晶。晶界

固体表面，性质与内部不同。纳米材料表面性质影响巨大。

非晶态：短程有序、长程无序的固体。也有称玻璃态。

固体中的热运动：由于晶体中粒子间相互作用能比平均热运动能大得多，因此，在一般温度下大多数粒子只能做热振动，只有少数粒子能够脱离结点形成空格子和填隙粒子（晶体中的点缺陷）。

对大多数晶体，热振动的振幅量级在 0.1\AA ，不到粒子间距的十分之一。振动十分复杂。声子热振动引起电阻，金属中的电阻很大一部分来自声子散射。温度低，热振动小，电阻小，电导大。半导体的导电性主要在于载流子。温度低，载流子少，电导小。

热膨胀、扩散、导热、导电等性质都和热运动直接相关。

第三节 液体

液体与固体相似，有比较确定的体积，液体分子间通过分子力结合凝聚在一起，不会像气体那样充满整个空间。但液体有流动性，分子排列无序。

液体中分子热运动的主要形式也是热振动。液体的热容量与固体相似，比气体中小很多。液体的热膨胀系数比固体的大很多。液体的热传导主要靠热振动之间的相互联系，热传导系数很小。液

体中扩散系数比固体中稍大。

重点谈几个问题

(1)表面张力（液体的表面能），(2)球形液面内外的压强差（也是液体的表面能引起的），(3)液固界面（润湿问题），(4)毛细现象（球形液面加液固界面）。

实践经验，钢针放在水面上不会下沉而只是压弯，荷叶上的水珠的表面能把水包住不流出来。说明液体表面有一种力，表面张力。

表面张力（李书 315 页）：在表面上想象地画一根直线，直线两旁的液膜之间一定存在着相互作用的拉力，拉力的方向和所画的线段垂直，液体表面上出现的这种张力称为表面张力。这种力是存在于极薄的表面层内，是表面内分子力作用的结果。表面张力的大小可以用表面张力系数 α 来描述。设想在液面上作一长为 L 的线段，则张力的作用表现在，线段两边液面以一定的拉力 f 相互作用，力的方向与线段垂直，大小与线段长 L 成正比。

$f=\alpha L$, α 是表面张力系数,是单位长度直线两旁液面的相互拉力。

这是从力的角度。下面从外力做功的角度看表面张力的意义。举例李书 315 页图 8-4。由于是上下两个表面， $F=2\alpha L$ 。移动 Δx 距离做的功 $\Delta W=F\Delta x=2\alpha L*\Delta x= \alpha\Delta s$ 。因此，表面张力系数等于增加单位表面积时外力所需做的功。

在移动的过程中，外力始终是和表面的张力大小相等方向相反，外力所做的功全部转化为表面增加而增加的表面能了。

$\Delta E = \Delta W = \alpha \Delta s$ 从表面能的角度，表面张力系数在数值上等于增加单位表面积时所增加的表面能（严格讲是表面自由能）。或者说表面张力系数就是单位表面的表面自由能。

由于有表面张力，在没有外力或合外力为零时液体应采用表面最小的形状即球形。能使表面张力系数减小的物质称为表面活性物质，或表面活性剂，如肥皂，洗涤灵。

表面张力的由来：在平衡状态下液体表面层内的分子略为稀疏，分子间距比平衡位置稍大，在它们之间存在切向的吸引力。（赵凯华书 57 页，不讲。）

如果液面外是它的饱和蒸气，当温度逐步上升到临界点时，饱和蒸气的密度增到与液态的密度相等，液面两侧的不对称性消失，表面张力也就消失了。

球形液面内外的压强差

李书 322 页图 8-9。由于表面张力的存在，对球形液面，液体内和液体外有一个压强差，称为**附加压强**。

来研究半径为 R 的球形液面下的附加压强。考虑球形液体部分所受力，有表面张力，通过底面施加的液体内部压力，还有重力（与前面的力比很小，忽略不计）。表面张力分为垂直底面和平行底面的力。

垂直底面的： $df_1 = df \sin \varphi = \alpha dl \sin \varphi$ 。

平行底面的： $df_2=df\cos\varphi=\alpha dl\cos\varphi$ ，沿边线各个分力合力抵消为零。

垂直底面的合力 $f_l=\alpha\sin\varphi\cdot 2\pi r$ ，应与底面的液体压力相等，为 $p\pi r^2$ 。因为 $\sin\varphi=r/R$ 。所以 $\alpha r/R\cdot 2\pi r=p\pi r^2$ 根据平衡条件：对凸液面，附加压强为 $p=2\alpha/R$ 。注意 p 是球面底部平面处的液体压强。对凸液面球形液面是使液体内部压强增大，是正号。对凹液面， $p=-2\alpha/R$ ，是使液体的压强比平液面时减小。

液固界面---润湿和不润湿的问题。

润湿和不润湿现象是液体和固体接触处的表面现象，决定于液体和固体的性质。是由固、液分子间相互吸引力（又称为附着力）大于或小于液、液分子间相互吸引力（又称内聚力）决定的。李书 330 页图 8-16。在液体与固体接触处作液体表面的切线与固体表面的切线，两切线通过液体内部所成的角度称为接触角 θ 。 θ 为锐角时液体润湿固体， θ 等于 0 为完全润湿， θ 钝角时为不润湿， θ 等于 180 度为完全不润湿。

李书 330 页图 8-17，具体情况取决于三个力的平衡关系：固体给小液块的力 A ，通过区域 I 作用在小液块上的使液体沿表面延展的压力 C ，通过区域 III 作用在小液块上的张力 T 。（通过区域 II 作用在小液块上的力可以忽略不计）。 $T\cos\theta=C$, $T\sin\theta=A$ 。

毛细现象：润湿管壁的液体在细管里升高，而不润湿管壁的液体在细管里降低的现象。需要用球形液面的内外压强差计算。推导

见李书 332-333 页。李书 332 页图 8-18。

$$p_A = p_0 - 2\alpha/R, \text{ 又 } p_B = p_A + \rho gh = p_c = p_0$$

$$\text{故 } p_0 - 2\alpha/R + \rho gh = p_0$$

$$\text{故 } h = 2\alpha/(\rho g R), \text{ 又因 } R = r/\cos\theta$$

结果: $h = 2\alpha\cos\theta/\rho gr$. 这个关系可用来测定液体的表面张力系数。

作业: 李书 337 页 3, 7。

第四节 相变

所谓相是在没有外界影响下, 被一定边界包围的, 具有确定并且均匀的物理和化学性质的一个系统或系统的一部分。(刘书 203 页)

相和物态不完全相同, 态仅考虑表观状态, 相考虑物理和化学性质的均匀性, 也就是考虑物质的内部结构。同一物质的固态(有些液态也是)可以有多个相。相与相之间有分界面隔离开。

相变是一个相向另一个相的转变。通常是在压强、温度不变的条件下, 即一定压强一定温度下发生的。(但刘书 203 页上把相变定义在压强、温度等外界条件不变的情况下, 不确切。也有外界条件变化时发生相变的, 重要的相发生了变化。)相变不仅可以是状态(固、液、气)之间的变化, 也可以是同一状态中结构或组成的变化(如固体内不同晶体结构间的变化, 超导转变等)。

日常接触到的水气化, 水结冰等都是相变。对于单元系固、液、气三相的相互转变相变时体积要发生变化(三相的摩尔体积是不

同的), 还要吸收或放出大量的热量, 这种热量称为相变潜热。凡是具有这两个特点的相变称为**一级相变**。更严格地说, 一级相变: 热力学态函数(U, S, H, F, G)连续, 但其关于温度的一阶导数不连续, (有体积跃变和潜热)。

另一类相变, 相变时体积没有变化, 也没有相变潜热。这类相变多数是**二级相变**。这类相变热容量、热膨胀系数、等温压缩系数有突变。例如铁磁向顺磁的转变, 金属材料中的马氏体相变, 超导转变等。更严格地说, 二级相变: 热力学态函数及其关于温度的一阶导数都连续, 二阶导数不连续。

还有其它高级相变。

相平衡时各相及其物质的量不再变化。但注意是动态平衡。

相平衡时不同相的物质的压强和温度相同, 可在 p - T 图上表示为一个点。我们知道不同压强下水的沸点不同, 其它相变也是在不同压强下相变温度不同, 把它们都画在 p - T 图上构成一条曲线, 曲线上的每一点是一个相平衡点。 p - T 图又称为**相图**(讲李书 p376 图 9-19)。OK: 汽化曲线; OS: 升华曲线; OL: 溶解曲线
O 点为三相点。K 点为临界点, 对应的温度称为临界温度, 临界温度以上不存在液气共存区, 临界温度以下可以通过等温压缩使气体液化。(后面还要细讲)

相图不都是 p - T 图, 相图是能反映相、相变、相平衡等条件的。

二元相图是表示两种元素不同比例时在不同温度下的平衡相。

气液相变

凝结、汽化都是大家熟悉的。汽化热：一千克液体汽化时所需吸收的热量。汽化热与汽化时的温度有关，温度升高时汽化热减小。汽化有蒸发和沸腾两种形式。蒸发发生在液体表面，在任何温度下都有（这时没有达到相平衡），沸腾是在整个液体内部发生，只在沸点下进行。但从相变机制上没有根本区别。

蒸发过程分子需在表面层克服液体分子的引力做功，只有热运动动能较大的分子才能跑出来。如不从外界补充能量，蒸发的结果将使留在液体中的分子的平均热运动动能变小，液体变冷。（热天洒水降温的原理。）注意，蒸发的同时也有气体分子凝结。

对同一种液体，影响蒸发的因素很多。主要有（1）表面积，表面积大蒸发快；（2）温度，温度高蒸发快；（3）通风，可促使液体中跑出的分子更快地扩散，减少它返回的机会。

上述是对敞开的情况。在密闭容器里，最终单位时间跑出的分子数等于返回液体的分子数时达到平衡，绝对蒸发量为零，达到饱和，称为**饱和蒸气**，有饱和蒸气压。容易蒸发的液体饱和蒸气压大。饱和蒸气压随温度的升高而增大，与蒸气所占体积无关，也和这体积中有无其它气体无关。饱和蒸气压与液面的形状有关。

凸液面内液体压强大于平液面，分子逸出凸液面所需做功比平液面时小，饱和蒸气压比平液面时的大。过饱和，过饱和蒸气，需

要凝结核。人工降雨。凹液面的液体分子逸出要做更多的功，饱和蒸气压小。

沸腾

沸点与液面上的压强有关，压强越大沸点越高，与液体种类也有关。

沸腾时外界供给的热量全部用于液体的气化，沸腾时的温度不再升高，直到液体全部变为气体。

沸腾过程：一般液体内部和器壁上有很多小气泡。气泡内处于饱和状态。有饱和蒸气压 P_0 。当温度升高， P_0 也升高，气泡不断胀大，但只要 P_0 小于外界压强，就能维持平衡（注意有表面张力引起的附加压强，这里是凹液面。）当 $P_0=P$ ，气泡将骤然胀大，并在浮力作用下上升，到液面时破裂，发出蒸气。所以，沸腾的条件是饱和蒸气压和外界压强相等。

注意蒸发和沸腾只是汽化的方式不同，相变的机制是相同的，都是在气液分界面处以蒸发形式进行。

液体内部和器壁上的小气泡起的作用是汽化核的作用，如因缺乏气泡使加热到沸点以上还不沸腾的液体称为过热液体。气泡是凹液面，气泡越小附加压强越大（与 R 成反比），饱和蒸气压越小。过热液体中因涨落引起的微小气泡内的蒸气压很小，不能沸腾。当温度大大高于沸点，极小气泡中的饱和蒸汽压超过外界压强时气泡胀大，随气泡尺寸增大其饱和蒸气压也迅速增大——出现暴

沸。为防止，锅炉中要加有空气的新水或附有空气的陶瓷块等。

等温相变

讨论等温压缩使气体液化的过程。

李书 350 页图 9-2，9-3。在等温压缩过程中压强和体积的关系称为等温线。9-2 中 AB:气体等温压缩，体积下降压强增大。BC:液化，过程中每一状态都是气液两相平衡共存的状态，对应的压强是饱和蒸气压。CD:液体等温压缩。实验表明：温度越高饱和蒸气压越大，同时液体的比容越接近气体的比容，水平线越短。到温度 T_k 处水平线消失（图 9-3），达到**临界温度**，这时的等温线称为**临界等温线**。

要用压缩方法使气体液化，首先需使气体温度降到 T_k 以下。图中 I 区为气体，III 为液体，II 中每一点都是气液两相共存状态。K 点称为**临界点**。临界点处压强为临界压强，温度为临界温度。一定质量液体的体积最大不能超过临界体积。临界压强是饱和蒸气压的最高限度。临界点处，液体及其饱和蒸气间的一切差别都消失，表面张力系数等于零，汽化热等于零，气液之间的分界面也不见了。液面逐渐模糊进而消失。

气液二相图

上面用 P-V 图。用 P-T 图表示两相存在区更方便。李书 353 页图 9-5。BC 线变为一个点，不同温度对应不同点。P-V 图上两相共存整个区域在 P-T 图上对应一条曲线。OK 称为汽化曲线，左边

是液相存在区，右边是气相存在区，汽化曲线上两相平衡共存区。
OK 是两相分界线。这种表示气液两相存在区域的 P-T 图称气液二相图。

克拉珀龙方程

由热力学第二定律可以求出相平衡曲线的斜率 dp/dT 。李书 355 页图 9-7。李书 355-356。 $\frac{dp}{dT} = \frac{l}{T(v_2 - v_1)}$ 。注意如果分子上是单位

质量的潜热下面就是单位质量的体积。这里没有要求是什么相变，所以是广泛适用的。式中各量都可实验测量，实验验证了是正确的，从而验证了热力学第二定律。刘书用的是 1 摩尔的潜热和体积。刘书是从熵的概念推导的。

固液相变

从固相到液相称为溶解。从液相到固相称为结晶或凝固。

熔点：一定压强下固体溶解的温度。溶解要吸收热量，溶解 1 千克固体所需热量称为溶解热。

溶解曲线 OL，是熔点与压强的关系曲线。

O 点称为三相点，是三相平衡共存点。三相点对应一个确定不变的压强和确定不变的温度。是固、液、气三相平衡共存的唯一状态。对水，三相点 $t=273.16K$, $p=4.581mmHg$ 。

一般溶解时体积膨胀，水和铋等除外。根据克拉珀龙方程，水和铋的溶解曲线斜率与其它材料不同。

固气相变

固到气：升华；气到固：凝华。

在压强比三相点压强低时将固体加热就会发生升华，如干冰，樟脑。升华要吸热，升华热等于溶解热与汽化热之和。升华曲线是固相与气相的分界线，是升华时饱和蒸气压与温度的关系。三相图李书 376 页图 9-19。（刘书 21 页 1-8 图，中间改为 O）

注意：平衡是动态平衡，各相及其物质的量不再变化，但微观上分子运动仍存在。