

普通物理 (II)

Contents

I	热学笔记	7
0	预备知识和数学工具	9
0.1	数学工具	9
1	热力学系统的平衡态及状态方程	11
1.1	热力学系统及其状态参量	11
1.1.1	热力学系统分类	11
1.1.2	热力学系统的状态参量	12
1.2	平衡态	12
1.3	温度与温标	12
1.4	状态方程的一般讨论	15
1.4.1	描述物质状态变化性质的物理量	16
1.4.2	确定物质状态方程的一般方法	17
1.5	气体状态方程	17
1.5.1	理想气体状态方程	18
1.5.2	理想气体压强和温度初级微观理论	19
1.5.3	实际气体状态方程简介	22
2	热平衡态的统计分布律	25
2.1	统计规律和分布函数	25
2.2	麦克斯韦分布律	26
2.2.1	速度空间	26
2.2.2	速度分布律	27
2.2.3	麦克斯韦速度分布律	28
2.2.4	麦克斯韦速率分布律	29

2.2.5	麦克斯韦速度、速率分布律的性质和特征	29
2.2.6	麦克斯韦速度分布律的实验检验	29
2.2.7	麦克斯韦分布律的应用	32
2.3	麦克斯韦-玻尔兹曼分布律	33
2.3.1	重力场微粒密度随高度等温分布	33
2.3.2	玻尔兹曼密度按位置分布律	34
2.3.3	麦克斯韦-玻尔兹曼分布律	34
2.4	能量均分定理和热容	35
2.4.1	分子自由度	35
2.4.2	能量均分定理	35
2.4.3	理想气体的内能和热容	36
2.5	微观粒子运动状态分布规律	37
3	热力学第二定律和第三定律	39
3.1	可逆过程与不可逆过程	39
3.2	热力学第二定律表述	39
3.2.1	克劳修斯表述	39
3.2.2	开尔文表述	40
3.2.3	数学表述——克劳修斯不等式	40
3.3	态函数——熵及其计算	40
3.3.1	宏观熵的定义	40
3.3.2	宏观熵变的计算	41
3.3.3	熵增原理	43
3.4	熵及热力学第二定律的统计意义	43
3.4.1	微观熵的定义	43
3.4.2	克劳修斯熵和玻尔兹曼熵的关系	44
3.4.3	熵及热力学第二定律的统计意义	44
3.5	热力学第二定律的应用	44
3.5.1	卡诺定理及其证明	44
3.5.2	热力学温标的建立	45
3.5.3	自由能与吉布斯函数	46
3.5.4	热力学方程与化学势	47
3.6	热力学第三定律	48

3.6.1	规定化学反应熵标准参考点的必要性	48
3.6.2	能斯特定理	48
3.6.3	热力学第三定律	49
4	单元系的相变与复相平衡	51
4.1	相、相变和相平衡	51
4.2	常见相变	52
4.2.1	液气相变	52
4.2.2	固液相变	53
4.2.3	固气相变	54
4.2.4	连续相变	54
4.3	单元系的复相平衡	55
4.3.1	单元系复相平衡的条件	55
4.3.2	单元系复相平衡的性质	56
4.3.3	单元两相平衡系统的状态参量间的关系——克拉珀龙方程	56
II	热学习题	57
5	热力学系统的平衡态及状态方程	59
5.1	例题	59
5.2	习题	59

Part I

热学笔记

Chapter 0

预备知识和数学工具

0.1 数学工具

命题 0.1.1 (高斯积分).

$$\begin{aligned} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2} dx \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-y^2} dy &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-(x^2+y^2)} dx dy \\ &= \int_0^{2\pi} \int_0^\infty e^{-r^2} \frac{1}{2} dr^2 d\theta = \pi \end{aligned}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-x^2} dx = \sqrt{\frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-u} u^2 du \int \cos^2 \theta \sin^2 \theta d\theta} = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{x^2}{2}} dx = 1$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} x^2 e^{-\frac{x^2}{2}} dx = 1$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\sqrt{2\pi}} x^4 e^{-\frac{x^2}{2}} dx = 3$$

Chapter 1

热力学系统的平衡态及状态方程

- 热力学系统及其状态参量
- 平衡态
- 温度与温标
- 状态方程的一般讨论
- 气体状态方程

1.1 热力学系统及其状态参量

- 热力学系统分类
- 热力学系统的状态参量

1.1.1 热力学系统分类

热力学系统可以分为

1. 开放系统：和外界既可以有物质交换，也可以有能量交换
2. 封闭系统：和外界不可能有物质交换，但可能有能量交换
3. 绝热系统：和外界仅有物质交换或仅由机械、电磁作用引起的能量交换
4. 孤立系统：和和外界既没有物质交换，也没有能量交换

本书主要讨论绝热、封闭和孤立系统。

1.1.2 热力学系统的状态参量

热力学系统有下列状态参量

1. 几何状态参量，体积、长度或面积，取决于空间维度
2. 力的参量，主要是压强
3. 电磁参量，如 \mathbf{P}, \mathbf{M}
4. 化学状态参量，如 N_A ，1mol 物质的质量称为物质的**摩尔质量**，常用 μ 表示。
5. 冷热程度参量，温度，在后面讨论

1.2 平衡态

定义 1.2.1 (平衡态和稳定态). 严格地，在没有外界影响的情况下，系统各部分的宏观性质可以自发地发生变化的状态称为**非平衡态**。

在没有外界影响的情况下，系统各部分的宏观性质长时间不发生变化的状态称**平衡态**

在外界的影响下，系统的宏观性质长时间不发生变化的状态称为**稳定态**

很显然，稳定态与平衡态不同，其区别在于是否存在外界影响。

研究表明，经过适当时间，偏离平衡态不太远的系统可以转变为平衡态，需要经历的时间称为系统的**弛豫时间**，受到系统和初始状态影响。

1.3 温度与温标

温度是标记物体冷热程度的物理量。温度的本质见后面讨论。

定理 1.3.1 (热力学第零定律). 在不受外界影响的情况下，若系统 A, B 分别与 C 处于热平衡，则 A, B 也处于热平衡。

根据热力学第零定律，物体的温度构成偏序集，为了进一步具体确定温度的数值，需要数值标定的方法，温度的数值表示法称为**温标**。

根据热力学第零定律，制定温标需要

1. 作为标准的第三个物体，称为**测温物质**

2. 测温物质的某个物理量作为标定温度的属性，称为**测温属性**。测温属性和温度之间的函数关系曲线称为测温曲线，由实验测定（但是起初常常被人为给出）
3. 仅有测温物质和测温属性只能得到温度相对高低和差值，因此还需要规定标准点和相应的温度值，根据测温属性相对于其在标准点处的数值变化标定温度的数值。

综上，测温物质、测温属性、固定标准点称为**温标三要素**，其中测温属性不仅包括选定的物理量，还包括测温曲线；固定标准点还包括指定标准点的温度值。

下面是常见的温标

1. 经验温标

主要有华氏温标、摄氏温标。

华氏温标：冰和盐水的混合物为 0 度，水的沸点为 212 度，以水银的体积（长度）为测温属性，线性关系标定温度。

摄氏温标：冰与被空气饱和的水在一个标准大气压下达到平衡的温度（水的冰点）为 0 度，水和水蒸气在一个标准大气压下达到平衡的温度（水的沸点）为 100 度，以水银的体积（长度）为测温属性，线性关系标定温度。

二者的关系为

$$t_F/^{\circ}\text{F} = 32 + \frac{9}{5}t/^{\circ}\text{C}$$

经验温标下，测温物质和测温属性可能千差万别，不同测温物质、测温属性的温度计测量同一个系统的温度会得到不同的结果，因此需要建立统一的温标作为标准。实验表明，不同的气体温度计测量结果比较接近，，因此可以选择气体作为测温物质建立统一的温标。

2. 理想气体温标

实验表明有

定理 1.3.2 (查理定律). 对定量气体，体积固定时，压强和摄氏温标下温度 t 的关系为

$$p = p_0(1 + \alpha_p t)$$

p, p_0 为 $t, 0^{\circ}\text{C}$ 时气体压强， α_p 为气体的**等体压强系数**。

实验还表明，当 $p_0 \rightarrow 0$ 时，任何气体的 α_p 都趋于同一个常量 $\frac{1}{T_0}$ ，即

$$\lim_{p_0 \rightarrow 0} \alpha_p = \alpha_0 = \frac{1}{T_0} \implies p = p_0 \frac{T_0 + t}{T_0}$$

令 $T = T_0 + t$ (称为**热力学温度**), 则

$$T = \frac{p}{p_0} T_0$$

因此在体积固定的时候, 温度和气体压强 p 成正比, 要让这个关系称为实际可用的温标, 需要选定标准点和相应的温度值。

规定水在**三相点** (此时温度和压强是固定的数值) 的温度为 $T_{\text{tr}} = 273.16\text{K}$, 并记其压强为 p_{tr} , 则

$$T = T_{\text{tr}} \frac{p}{p_{\text{tr}}} = 273.16 \frac{p}{p_{\text{tr}}}$$

对上式取 $p_{\text{tr}} \rightarrow 0$ 的极限得到

$$T_V(p) = 273.16 \lim_{p_{\text{tr}} \rightarrow 0} \frac{p}{p_{\text{tr}}}$$

即把温度计放入三相点温度 273.16K 环境下, 此时压强为 p_{tr} , 再把温度计放入待测量的温度环境下, 此时压强为 p , 则就根据上式得到待测的温度, 进一步, 为了让温度计的测量结果不受气体种类的影响, 控制 $p_{\text{tr}} \rightarrow 0$ 。

于是, 在规定一个固定点的情况下, 就建立了不依赖具体化学组分的**定体气体温标**, 据此可以做成定体气体温度计。

实验还表明

定理 1.3.3 (盖-吕萨克定律). 在压强保持为 p_0 时, 气体体积和摄氏温标表示的温度 t 之间

$$V = V_0(1 + \alpha_V t)$$

其中 V, V_0 为 $t, 0^\circ\text{C}$ 时的体积, α_V 是气体的**体膨胀系数**

实验还表明 $p_0 \rightarrow 0$ 时, 对**任何气体**, α_V 都趋于常量, 即

$$\lim_{p_0 \rightarrow 0} \alpha_V = \alpha_0 = \frac{1}{T_0} \implies V = \frac{V_0}{T_0} T, T = T_0 + t$$

则同理可以建立**定压理想气体温标**

$$T_p(V) = 273.16 \lim_{p_{\text{tr}} \rightarrow 0} \frac{V}{V_{\text{tr}}}$$

据此可以做成定压气体温度计。由于结构、操作复杂, 该类别温度计实际中较少使用。

实验还表明

定理 1.3.4 (玻意耳定律). 温度保持不变时, 一定量气体的压强、体积乘积为常量。

严格遵循上述三个定理的气体称为**理想气体**, 实验表明, 当气体压强趋于 0, 实际气体很好地近似为理想气体。

上述从定体和定压两种角度定义的气体温标统称为**理想气体温标**, 通常记为 T , 单位为 Kelvin, 记为 K。

实验表明, 热力学温标下, 水的冰点为 273.15K, 则由 $T = T_0 + t$ 得到, 理想气体温标和摄氏温标之间的关系为

$$T/\text{K} = 273.15 + t/^{\circ}\text{C}$$

实验表明, 以理想气体温标为基础制造的理想气体温度计确实和工作物质组分无关。

3. 热力学温标

热力学理论研究表明, 在热力学第二定律的基础上 3.5.2, 可以不依赖任何物质的具体测温属性温标, 这种不依赖任何测温物质的具体测温属性的温标称为**热力学温标**或**绝对温标**, 由之确定或标记的温度称为**热力学温度**或**绝对温度**。

在热力学温标中, 规定热力学温度是基本的物理量, 单位为 K, 定义 1K 为水的三相点的热力学温度的 $\frac{1}{273.16}$, 可以证明, 在理想气体温标适用的温度范围, 理想气体温标是热力学温标的具体实现方式。

4. 国际实用温标

因为理想气体温标为基础的气体温度计的结构和使用都很复杂, 因此国际上约定一系列物质的温度的固定点、特殊温区作为标准测量的内插仪器及其测温属性形成了**国际实用温标**, 简记为 ITS。

1.4 状态方程的一般讨论

- 状态方程基本概念
- 描述物质状态变化性质的物理量
- 确定物质状态方程的一般方法

p, V, T 是常见的描述系统宏观状态和形状的状态参量, 称为 $p - V - T$ 系统。

实验表明三个参量并不完全独立, 即存在函数关系 $f(p, V, T) = 0$, 则存在三个曲面

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

在 p, V, T 为轴的坐标系中, 上述三个曲面称为 $p - V - T$ 曲面。

处于平衡态的热力学系统的状态参量之间满足的一定函数关系称为该热力学系统的状态方程。

对 $f(p, V, T) = 0$, 表明三个状态参量中只有两个是独立的. 可以由独立变化的状态参量完全确定的状态参量或其它物理量称为热力学的状态函数, 简称态函数。

1.4.1 描述物质状态变化性质的物理量

引入下列系数描述热力学系统状态变化的基本性质

定义 1.4.1 (体膨胀系数-等温压缩系数-等体压强系数). 1. 体膨胀系数

在压强保持不变的条件下, 温度升高 1K 引起的系统体积变化的比率称为系统的体膨胀系数, 或等压膨胀系数, 记为 α , 即

$$\alpha = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

因此, 只要实验上测定了系统的体膨胀系数 α 随温度变化的关系, 就得到了系统体积随温度变化的规律。即前述的盖-吕萨克定理中的体膨胀系数就是一个实例。

2. 等温压缩系数

在温度保持不变的条件下, 增加单位压强引起的系统体积减小的比率称为系统的等温压缩系数, 记作 κ , 即

$$\kappa = \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \left[-\frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta p} \right)_T \right] = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

为了明确条件, 经常把等温压缩系数记为 κ_T 。

3. 等体压强系数

在体积保持不变的情况下, 温度升高 1K 引起的系统压强变化的比率称为该系统的等体压强系数, 或相对压力系数, 记作 β , 即

$$\beta = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{p} \left(\frac{\Delta p}{\Delta T} \right)_V = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

定理 1.4.1. 上述三个系数满足关系

$$\alpha = p\beta\kappa$$

证明 对状态方程 $p = p(V, T)$ 取全微分, 即

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT$$

在等压条件, 令 $dp = 0$, 得到

$$0 = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

于是

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

两边除以 V , 代入定义就得到

$$\alpha = p\beta\kappa$$

1.4.2 确定物质状态方程的一般方法

以 $V = V(p, T)$ 为例, 取全微分

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

代入 α, κ_T 就得到

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

若通过一系列实验得到等压膨胀系数随温度变化的行为 $\alpha(T)$ 和等温压缩系数随压强变化的行为 $\kappa_T(p)$, 就可以直接积分上述微分方程, 得到 $V = V(p, T)$.

对 $p = p(V, T)$ 也同理, 取全微分

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T dV$$

代入得到

$$\frac{dp}{p} = \beta dT - \frac{1}{pV\kappa_T} dV$$

通过实验确定 β, κ_T 和状态参量的函数关系, 即可解上述微分方程。

1.5 气体状态方程

- 理想气体状态方程
- 理想气体压强和温度初级微观理论
- 实际气体状态方程简介

1.5.1 理想气体状态方程

当温度较高，压强趋于零时，气体的宏观状态遵循前面所述的三个定律，且有相同的 α_p, α_V ，这样的气体称为理想气体。

定理 1.5.1 (理想气体状态方程). 对 $\nu(\text{mol})$ 理想气体，其状态参量满足

$$pV = \nu RT$$

其中 R 是普适气体常量。

证明 首先，我们可以从玻意耳定律的角度推导理想气体的状态方程。

由玻意耳定律，理想气体满足 $pV = C(T)$ ，其中 $C(T)$ 是 T 决定的常量，则体积保持在三相点处的体积、温度和压强可变化的气体，有

$$pV_{\text{tr}} = C(T)$$

下面我们来确定 $C(T)$ 和 T 的函数关系：根据前面定体温度计的原理，有

$$\begin{aligned} T &= 273.16 \lim_{p_{\text{tr}} \rightarrow 0} \frac{p}{p_{\text{tr}}} = 273.16 \lim_{p_{\text{tr}} \rightarrow 0} \frac{pV_{\text{tr}}}{p_{\text{tr}}V_{\text{tr}}} \\ &= 273.16 \lim_{p_{\text{tr}} \rightarrow 0} \frac{C(T)}{C(T_{\text{tr}})} = 273.16 \frac{C(T)}{C(T_{\text{tr}})} \end{aligned}$$

于是

$$C(T) = \frac{p_{\text{tr}}V_{\text{tr}}}{273.16} T$$

因为实验表明在温度 273.16K，压强 1atm 时任何 1mol 气体体积 V_{m} 都为 22.4144L，于是由玻意耳定律，对 1mol 任何气体

$$p_{\text{tr}}V_{\text{m, tr}} = 22.4144\text{atm} \cdot \text{L/mol}$$

是一个常量，则此时上式 T 的系数

$$\frac{p_{\text{tr}}V_{\text{tr}}}{273.16} = 8.314510\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

是对任何气体都相同的常量，称之为普适气体常量，记为 R ，则 1mol 理想气体的压强 p ，体积 V_{m} 和温度 T 之间的关系可以表示为

$$pV_{\text{m}} = RT$$

因为体积是广延量，对 $\nu(\text{mol})$ 理想气体，有 $V = \nu V_{\text{m}}$ ，则

$$pV = \nu RT$$

是 $\nu(\text{mol})$ 理想气体的状态方程, 又因为 $\nu = \frac{M}{\mu}$, 因此质量为 M 的理想气体的状态方程

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

下面我们从查理定律和盖-吕萨克定理的角度推导理想气体的状态方程。

由查理定律得到 $\frac{p}{T} = D(V)$, 其中 $D(V)$ 是 V 决定的产生的常数, 则

$$\ln p = \ln T + \ln D(V) \implies \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T} \implies \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{1}{T}$$

因此理想气体的等体压强系数 $\beta = \frac{1}{T}$, 同理, 盖-吕萨克定律表明理想气体的体膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{T}$, 于是

$$p\beta\kappa_T = \alpha \implies \kappa_T = \frac{1}{p}$$

把这些实验测量结果代入基本方程 $\frac{dV}{V} = \alpha dT - \kappa_T dp$, 得到

$$\frac{dV}{V} = \frac{dT}{T} - \frac{dp}{p}$$

积分得到

$$\ln V - \ln V_0 = \ln T - \ln T_0 - (\ln p - \ln p_0)$$

其中 V_0, p_0, T_0 为取作参考状态的状态参量, 得到

$$\ln(pV) = \ln \left(\frac{p_0 V_0}{T_0} T \right) \implies pV = \nu RT \quad \nu R = \frac{p_0 V_0}{T_0}$$

显然两种方法得到的结果完全相同。

定理 1.5.2 (道尔顿分压定律). 对混合理想气体, 组分气体的压强和体积分别为 p_i, V_i , 若 $V_i \equiv V$, 则

$$\sum_i p_i V = \sum_i \nu_i RT \implies pV = \nu RT$$

其中 p, ν 是总压和总物质的量。

1.5.2 理想气体压强和温度初级微观理论

微观模型上, 理想气体满足

1. 组成气体的微粒是质点, 遵循牛顿力学规律
2. 粒子之间除了碰撞的瞬间外无相互作用

3. 粒子之间、粒子和器壁的碰撞是完全弹性碰撞

定理 1.5.3 (气体压强和平均动能). 对非相对论气体, 压强

$$p = \frac{2}{3} n \overline{\varepsilon_k}$$

对相对论性例子, 压强

$$p = \frac{1}{3} n \overline{\varepsilon_k}$$

这里 n 是气体的数密度, ε_k 是气体的热运动动能。

证明 我们用单位时间内气体分子通过单位截面传递的动量的平均值来推导确定气体的压强。

取面元 ΔS , 把粒子的速度分组, 第 i 组的速度为 \mathbf{v}_i , 则在 Δt 时间内, 只有处于以 ΔS 为底、以 $v_{ix}\Delta t$ 为高的柱体内分子才能和 ΔS 碰撞, 设气体中 $v_{ix} > 0$ 的分子数密度为 $n_i^{(+)}$, 则柱体中可以和面元 ΔS 碰撞的分子数为数密度乘体积, 即

$$N_i = n_i^{(+)} \Delta S v_{ix} \Delta t$$

设这组分子每个分子沿 x 方向的动力为 P_{ix} , 则 Δt 时间内该组分子给 ΔS 的冲量为

$$\Delta P_i = \Delta P_{ix} N_i = 2P_{ix} n_i^{(+)} \Delta S v_{ix} \Delta t$$

因为分子运动各向同性, 即 $2n_i^{(+)} = n_i$, 于是这组分子给 ΔS 的冲击力

$$\Delta F_i = \frac{\Delta P_i}{\Delta t} = P_{ix} n_i \Delta S v_{ix}$$

该组分子引起的压强

$$p_i = n_i P_{ix} v_{ix}$$

于是总压强

$$p = \sum_i p_i = \sum_i n_i P_{ix} v_{ix} = \frac{\sum_j n_j \cdot \sum_i n_i P_{ix} v_{ix}}{\sum_j n_j}$$

此处 $\sum_j n_j = n$ 是所有气体分子的数密度, 而 $\sum_i n_i P_{ix} v_{ix} / n$ 是所有气体分子 $P_x v_x$ 的平均值, 于是

$$p = n \overline{P_x v_x}$$

因为分子运动各向同性, 则

$$\overline{P_x v_x} = \overline{P_y v_y} = \overline{P_z v_z}$$

于是

$$\overline{\mathbf{P} \cdot \mathbf{v}} = \overline{P_x v_x} + \overline{P_y v_y} + \overline{P_z v_z} = 3\overline{P_x v_x}$$

于是

$$p = \frac{1}{3}n\overline{\mathbf{P} \cdot \mathbf{v}}$$

对常见的非相对论气体，分子质量 m ，动力 $\mathbf{P} = m\mathbf{v}$ ，则 $\mathbf{P} \cdot \mathbf{v} = mv^2$ ，因此

$$p = \frac{1}{3}nm\overline{v^2}$$

且对非相对论粒子，动能 $\varepsilon_k = \frac{1}{2}mv^2$ ，于是上式可以改写为

$$p = \frac{2}{3}n\overline{\varepsilon_k}$$

而对相对论性例子，有 $P = mc, \varepsilon_k = mc^2$ ，于是

$$p = \frac{1}{3}n\overline{\varepsilon_k}$$

上述系统的压强和能量密度的关系 $p(\varepsilon)$ 也称为系统的状态方程。

定义 1.5.1 (玻尔兹曼常量). 已知对理想气体

$$p = \frac{\nu}{V}RT$$

记 $R = N_A k_B$ ，因为 $\nu N_A/V$ 即气体的分子数密度 n ，于是理想气体状态方程又可以表示为

$$p = nk_B T$$

其中

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1.380658 \times 10^{-23} \text{J/K}$$

称为玻尔兹曼常量。

对 $p = nk_B T$ 代入 $p = \frac{2}{3}n\overline{\varepsilon_k}$ ，得到

$$T = \frac{2}{3} \frac{\overline{\varepsilon_k}}{k_B}$$

因此理想气体的温度是组成气体的分子的无规则运动剧烈程度的度量。

1.5.3 实际气体状态方程简介

理想气体和实际气体产生差别主要来自以下因素

1. 记 1mol 气体所处容器体积为 V_m ，则实际气体分子能活动的空间为 $V_m - b$
2. 分子之间有吸引力，实际气体压强还有分子相互作用引起的压强，引入修正量

$$p \rightarrow p + \frac{a}{V_m^2}$$

于是 1mol 实际气体的状态方程应为

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

即范德瓦尔斯方程，其中 a, b 称为范德瓦尔斯修正量。

当 T 为常量，令 $p \rightarrow \infty$ ，得到 $V_{m,\min} = b$ ，因此 b 为 1mol 气体压缩到极限占据的体积，计算表明若一个气体分子体积为 v_0 ，则

$$b \approx 4N_A v_0$$

分子无规则热运动引起的压强成为动理压强，记为 p_k ，比较范德瓦尔斯方程和理想气体状态方程，得到 $p + \frac{a}{V_m^2}$ 相当于 p_k ，于是

$$p = p_k - \frac{a}{V_m^2}$$

这是由于分子之间存在吸引力，导致分子对任意面元的冲量发生变化。计算表明

$$a = 4N_A^2 E_B v_0$$

其中 E_B 是分子结合能， v_0 是分子体积。

定义 1.5.2 (位力展开和昂内斯方程). 把宏观参量 p, T 的关系按密度的幂次展开，得到

$$pV_m = A + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \cdots$$

或

$$pV_m = A' + B'p + C'p^2 + \cdots$$

这种表示实际气体的宏观状态参量之间的关系的方法称为位力展开，得到的方程称为卡末林-昂内斯方程，其中 A, B, C 和 A', B', C' 分别称为第一、第二、第三位力系数。

可以证明

$$A' = A = RT \quad B' = \frac{B}{A} \quad C' = \frac{AC - B^2}{A^3} \quad \dots$$

并且可以证明范德瓦尔斯方程是

$$A = RT \quad B = bRT - a \quad C = b^2RT \quad D = b^3RT \quad \dots$$

情况下的昂内斯方程。

Chapter 2

热平衡态的统计分布律

1. 统计规律和分布函数
2. 麦克斯韦分布律
3. 麦克斯韦-玻尔兹曼分布律
4. 能量均分定理和热容
5. 微观粒子运动状态分布规律

2.1 统计规律和分布函数

定义 2.1.1 (概率分布函数). 函数

$$f(x) = \frac{dP}{dx} = \frac{1}{N} \frac{dN}{dx}$$

称为 x 的概率分布函数, 即 $f(x)$ 表示 x 随机变量出现在 x 单位区间的概率, 因此分布函数又称为概率密度。

因为概率归一, 即 $\sum dP = 1$, 因此分布函数也有归一性, 即

$$\int f(x) dx = 1$$

因为 $dP = f(x)dx$ 为随机变量取 $x \sim x + dx$ 区间内的数值的概率, 因此随机变量 x 的平均值为

$$\bar{x} = \int x f(x) dx$$

而对任意物理量 $G = G(x)$, 其平均值为

$$\overline{G} = \int G(x) f(x) dx$$

例如对微观粒子，速度分布函数为

$$f(\mathbf{v}) = \frac{1}{N} \frac{dN}{d\mathbf{v}}$$

表示这些微观粒子按速度分布的概率密度，即速度 \mathbf{v} 附近单位区间内粒子数占粒子总数的概率。

显然，只要有速度分布函数等，就可以得到速度的平均值或者根据 $\bar{G} = \int G(x)f(x)dx$ 得到以速度为自变量的物理量的平均值，从而确定这些宏观物理量。

2.2 麦克斯韦分布律

- 速度空间
- 速度分布律
- 麦克斯韦速度分布律
- 麦克斯韦速率分布律
- 麦克斯韦速度、速率分布律的性质和特征
- 麦克斯韦速度分布律的实验检验
- 麦克斯韦分布律的应用

2.2.1 速度空间

仿照三维空间的球坐标和直角坐标之间的关系，对速度 \mathbf{v} ，其球坐标表示 (v, θ, φ) 和直角坐标 (v_x, v_y, v_z) 之间的关系可以表示为

$$v_x = v \sin \theta \cos \varphi \quad v_y = v \sin \theta \sin \varphi \quad v_z = v \cos \theta$$

类似三维空间中 \mathbf{r} 的微小变化形成体积元

$$d^3\mathbf{r} = dx dy dz$$

速度空间中 \mathbf{v} 的微小变化 $d\mathbf{v}$ 也形成一个体积元，在直角坐标系中，体积元表示为

$$d^3\mathbf{v} = dv_x dv_y dv_z$$

在球坐标中，体积元表示为

$$d^3\mathbf{v} = v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi$$

2.2.2 速度分布律

若 N 个粒子组成的系统有 $dN(v_x, v_y, v_z)$ 个粒子的速度处于

$$v_x \sim v_x + dv_x \quad v_y \sim v_y + dv_y \quad v_z \sim v_z + dv_z$$

的区间中，则这种粒子占总粒子的概率为

$$f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z = \frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N}$$

因此速度处于 v_x, v_y, v_z 附近的粒子的概率密度，即粒子按速度分布的分布函数为

$$f(v_x, v_y, v_z) = \frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N dv_x dv_y dv_z}$$

不受外界影响下，三个速度分量完全独立，因此可以分别考察三个方向的速度分量的分布函数 $f(v_x), f(v_y), f(v_z)$.

例如对 x 方向，若速度分量处于 $v_x \sim v_x + dv_x$ 区间内的粒子数为 $dN(v_x)$ ，则粒子按 v_x 的分布函数为

$$f(v_x) = \frac{dN(v_x)}{N dv_x}$$

而 $f(v_x)dv_x = \frac{dN(v_x)}{N}$ 表示在所有粒子中 x 方向速度处于 $v_x \sim v_x + dv_x$ 的区间的粒子占总粒子数的概率。

同理对 y, z 方向，物理意义完全类似，根据独立事件概率乘法法则得到

$$f(v_x)dv_x \cdot f(v_y)dv_y = \frac{dN(v_x, v_y)}{N}$$

表示 x, y 方向速度分别处于 $v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y$ 区间的粒子占总粒子数的比例，又因为

$$\frac{dN(v_x, v_y)}{N} = f(v_x, v_y)dv_x dv_y$$

则速度分布函数之间满足关系

$$f(v_x, v_y) = f(v_x)f(v_y)$$

同理对三维空间

$$f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x)f(v_y)f(v_z)$$

2.2.3 麦克斯韦速度分布律

定理 2.2.1 (麦克斯韦速度分布律). 在 T 温度下, 微观粒子关于速度 \mathbf{v} 的分布函数

$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

证明 由上小节的讨论

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = f(v_x) dv_x f(v_y) dv_y f(v_z) dv_z$$

又因为微观粒子速度各向同性, 分布函数仅和速度 \mathbf{v} 的大小有关, 和方向无关, 即 $f(v_i) = f(v_i^2)$, 于是

$$f(\mathbf{v}) = f(v_x, v_y, v_z) = f(v^2) = f(v_x^2) f(v_y^2) f(v_z^2)$$

显然

$$\ln f(v^2) = \ln f(v_x^2) + \ln f(v_y^2) + \ln f(v_z^2)$$

因为 $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$, 因此线性函数是上述方程的一个充分小件, 于是作试探解

$$\ln f(v_i^2) = A - Bv_i^2 \quad i = x, y, z$$

则

$$f(v_i^2) = e^A e^{-Bv_i^2} = C_i e^{-Bv_i^2}$$

$$f(v^2) = C e^{-B(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} = C e^{-Bv^2}$$

其中 B, C 是待定参量, 根据分布函数归一和能量守恒 (即对分布函数与能量之积的积分等于粒子的平均能量) 得到

$$\begin{aligned} \int f(\mathbf{v}) d^3v &= \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi C e^{-Bv^2} v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi = 1 \\ \int f(\mathbf{v}) \varepsilon(\mathbf{v}) d^3v &= \frac{m}{2} \int_0^\infty \int_0^{2\pi} \int_0^\pi v^2 C e^{-Bv^2} v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi = \frac{3}{2} k_B T \end{aligned}$$

利用高斯积分公式, 得到

$$4\pi C \frac{\sqrt{\pi}}{4B^{3/2}} = 1 \quad 2\pi m C \frac{3\sqrt{\pi}}{8B^{5/2}} = \frac{3}{2} k_B T$$

整理得到

$$B = \frac{m}{2k_B T} \quad C = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2}$$

代入即证。

我们把麦克斯韦速度分布律记为

$$f_M(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

2.2.4 麦克斯韦速率分布律

因为 $f(\mathbf{v})d^3v = f(\mathbf{v})v^2 \sin\theta dv d\theta d\varphi$ ，对角度 θ, φ 积分，则

$$\int_{\Omega} f_{\mathbf{M}}(\mathbf{v})v^2 \sin\theta dv d\theta d\varphi = 4\pi v^2 f_{\mathbf{M}}(\mathbf{v})dv$$

此即包含各种方向的速率分布在 $v \sim v + dv$ 区间的粒子占总粒子数的概率，于是得到麦克斯韦速率分布律

$$F_{\mathbf{M}}(v) = 4\pi v^2 f_{\mathbf{M}}(\mathbf{v})$$

2.2.5 麦克斯韦速度、速率分布律的性质和特征

麦克斯韦速度分布律和速率分布律分别为不考虑粒子相互作用和外界作用情形下，平衡态中微观粒子按速度、速率的最概然分布函数。

考察 $f_{\mathbf{M}}(\mathbf{v})$ 可知，粒子随速度分布的概率密度和系统的维度以及粒子质量有关，温度上升，概率密度呈现扁平；质量增加，概率密度呈现瘦高。

由于 $F_{\mathbf{M}}(v)$ 包含 $f_{\mathbf{M}}(\mathbf{v})$ 和 v^2 ，因此其随 v 变化的曲线在 $v = 0$ 处等于 0，且在 $v \neq 0$ 处有一个极大值。对应于速率分布函数 $F_{\mathbf{M}}(v)$ 的极大值的速率称为粒子的**最概然速率**，记为 v_p 。计算表明，温度升高， $F_{\mathbf{M}}(v)$ 的极大值减小，对应的最概然速率增大。

温度升高， $F_{\mathbf{M}}(v)$ 曲线提早出现最高峰，峰值变大；粒子质量变大， $F_{\mathbf{M}}(v)$ 延后出现最高峰，峰值变小。

由分布函数一般性质，任意一个可以表示为速度的函数的物理量 $Q = Q(\mathbf{v})$ 的平均值为

$$\overline{Q} = \int Q(\mathbf{v})f_{\mathbf{M}}(\mathbf{v}) d^3v$$

类似地，任意一个可以表示为速率的函数的物理量 $Q = Q(v)$ 的平均值为

$$\overline{Q} = \int Q(v)F_{\mathbf{M}}(v) dv$$

2.2.6 麦克斯韦速度分布律的实验检验

在前面，我们推导麦克斯韦速度分布律的时候采用了试探解，也就是假设。因此需要实验验证分布律的正确性。

在圆柱 R （长度为 L ）上刻很多斜槽，圆柱一段的蒸气通过狭缝 S 进入，经过斜槽之后离开圆柱，打到探测器 D 上。

由于圆柱转动，角速度 ω ，分子进入圆柱处和穿出圆柱处对应半径间的夹角为 ϕ ，则这些分子的速率满足

$$\frac{L}{v} = \frac{\phi}{\omega}$$

则根据 D 记录 ϕ 方向、不同 ω 下的分子数目（束流强度）分布就得到由 S 溢出的速率为 v 的分子的分布律。

但是狭缝 S 溢出的速率为 v 的分子的分布律并不是蒸气源中无规则运动的分子的速率分布律（需要检验的麦克斯韦速率分布律）因此，我们需要确定麦克斯韦速率分布律和上述 S 溢出的速率为 v 的分布律之间的关系。

为此，我们先确定从 S 溢出的分子数率（泻流数率），再确定溢出分子中速率分布律和麦克斯韦速率分布律的关系。

1. 泻流速率

单位时间内碰到单位面积容器壁上的分子数称为气体分子的碰壁数率，记为 Γ ，则无穷小时间 dt 内碰到面元 dS 的分子数 dN_c 和相应的碰壁数率 $d\Gamma$ 满足

$$dN_c = d\Gamma dt dS$$

又因为 dt 时间内碰到 dS 的分子数就是高为 $v_x dt$ ，底面积 dS 的柱体内的分子数，于是

$$dN_c = n f_M(v_x) dv_x \cdot v_x dt dS$$

比较两个表达式得到

$$d\Gamma = n f_M(v_x) v_x dv_x$$

于是

$$\begin{aligned} \Gamma &= \int_0^\infty n f_M(v_x) v_x dv_x \\ &= \int_0^\infty n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} v_x dv_x \\ &= n \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{1/2} \frac{k_B T}{m} = \frac{1}{4} n \bar{v} \end{aligned}$$

其中 \bar{v} 为容器中所有分子的平均速率。

如果容器壁有孔洞，则上述和器壁碰撞的粒子可以从孔洞逸出。当孔洞面积 dS 线度小于气体中所有分子在连续两次碰撞之间自由运动的距离的平均值时，分子从小孔 dS 中逸出现象称为**泻流现象**。如器壁很薄，则射出小孔的分子数目和碰撞到器壁小孔处的气体分子数目相等，于是泻流数率为

$$\Gamma_{\text{effu}} = \frac{1}{4} n \bar{v}$$

2. 溢出的分子束中的分子速率分布律和麦克斯韦速率分布律间的关系

记蒸气源各种速度分子总数密度为 n ，小孔面积 dS ，则蒸气源单位体积中速度介于 $v_i \sim v_i + dv_i, i = x, y, z$ 的分子数

$$dn = n f(\mathbf{v}) dv_x dv_y dv_z$$

时间 dt 内，这些分子中可与小孔相碰的，也就是可以从小孔穿出形成分子束的分子数为

$$dn_c = n f(\mathbf{v}) dv_x dv_y dv_z \cdot v_x dt dS$$

其中 $v_x > 0$ ， $f(\mathbf{v})$ 为麦克斯韦速度分布函数，以球坐标表示，得到

$$dn_c = n f(\mathbf{v}) v^2 \sin \theta dv d\theta d\varphi \cdot v \sin \theta \cos \varphi dt dS$$

显然， $\theta \in (0, \pi), \varphi \in \left(-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}\right)$ 区间内的分子都可以在 dt 时间内由小孔穿出，因此 dt 时间内，蒸气源中速率介于 $v \sim v + dv$ 区间内的分子形成的分子束的分子数为

$$\begin{aligned} n_c &= \int_0^\pi \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} n f(\mathbf{v}) v^3 \sin^2 \theta \cos \varphi d\theta d\varphi dv dt dS \\ &= \pi \cdot n f(\mathbf{v}) v^3 dv dt dS = \frac{n}{4} \cdot 4\pi v^2 f(\mathbf{v}) v dv dt dS \\ &= \frac{n}{4} F_M(v) v dv dt dS \end{aligned}$$

其中 $F_M(v)$ 为麦克斯韦速率分布函数，于是 dt 时间内形成的分子束中速率介于 $v \sim v + dv$ 区间内的分子数为

$$dn_B = \frac{n}{4} F_M(v) v dv dt dS$$

而这段时间内形成的分子束的总分子数为

$$n_B = \frac{n}{4} \bar{v} dt dS$$

其中 \bar{v} 为蒸气源中所有分子的平均速率，即 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$ ，所以分子束中分子按速率的分布律为

$$F_B(v) = \frac{dn_B}{n_B dv} = \frac{v}{\bar{v}} F_M(v) = \frac{m^2}{2k_B^2 T^2} v^3 e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$

因此，只要测定了溢出的分子束的分子的速率分布律，就得到了蒸气源中气体分子无规则运动的速率分布律，从而可以检验麦克斯韦速率分布律。

2.2.7 麦克斯韦分布律的应用

1. 平衡态下微观粒子的最概然速率、平均速率和方均根速率

最概然速率就是出现概率最大的速率，记为 v_p ，求极值方程

$$\left. \frac{d}{dv} F_M(v) \right|_{v=v_p} = 0$$

解得（舍弃 $v_p = 0$ 的解）

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$$

由麦克斯韦速率分布律直接可以得到平均速率为

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$$

方均根速率即 $\sqrt{\overline{v^2}}$ ，因为

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 F_M(v) dv = \frac{3k_B T}{m}$$

因此

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

显然这个结果和前面温度的统计解释

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$$

得到的结果一致。

2. 泻流同位素分离法

前面的讨论得到，当器壁很薄，泻流数为

$$\Gamma_{\text{effu}} = \frac{1}{4} n \bar{v}$$

因为 $\bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}$ ，得到泻流数和 $\frac{1}{\sqrt{m}}$ 成正比，据此可以分离同位数

3. 星体周围大气稳定性

物体逃逸半径 R_s ，质量 M_s 的星球的速率为

$$v_{\text{es}} = \sqrt{\frac{2GM_s}{R_s}}$$

当

$$v_{\text{es}} \gg \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{\mu}}$$

时，气体分子无规则热运动不能逃脱星球束缚，因此

$$K = \frac{v_{\text{es}}}{\sqrt{v^2}} = \sqrt{\frac{2GM_s\mu}{3R_sRT}}$$

与 $\sqrt{\frac{\mu}{T}}$ 成正比。

2.3 麦克斯韦-玻尔兹曼分布律

- 重力场微粒密度随高度等温分布
- 玻尔兹曼密度按位置分布律
- 麦克斯韦-玻尔兹曼分布律

2.3.1 重力场微粒密度随高度等温分布

定理 2.3.1. 重力场中微粒随高度等温分布律为

$$f(z) = \frac{dN(z)}{Ndz} = \frac{mg}{k_B T} e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$$

证明 重力场中高度 z 处面积 dS 厚度 dz 的小区间内数密度 n ，每个微粒质量 m ，则

$$(p + dp)dS + nmgdSdz = pdS$$

化简得到

$$dp = -nmgdz$$

近似为理想气体，即 $p = nk_B T$ ，对等温状态，两边取微分，得到

$$dp = k_B T dn$$

于是

$$k_B T dn = -nmgdz \implies \frac{dn}{n} = -\frac{mg}{k_B T} dz$$

解得

$$n = n_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$$

其中 n_0 为 $z = 0$ 处微粒数密度。代入 $p = nk_B T$ 得到

$$p = p_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$$

其中 p_0 为 $z = 0$ 处的压强。该关系称为等温气压公式。

所取小区间的粒子数为 $dN(z) = n dz dS$ ，代入 $n = n_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$ 得到

$$dN(z) = n_0 e^{-\frac{mgz}{k_B T}} dz dS$$

则底面积 dS 的柱体（高度无限延伸）中微粒总数

$$N = \int dN(z) = \frac{n_0 k_B T}{mg} dS$$

由分布函数定义，重力场中微粒随高度等温分布律为

$$f(z) = \frac{dN(z)}{N dz} = \frac{mg}{k_B T} e^{-\frac{mgz}{k_B T}}$$

2.3.2 玻尔兹曼密度按位置分布律

考察上面的等温分布，随高度分布的衰减因子 mgz 就是重力场势能 $U(z)$ ，推广到任意外场，粒子在外场势能 $U(r)$ ，则外场中粒子数密度按位置的分布律为

$$n(r) = n_B(r) = n_0 e^{-\frac{U(r)}{k_B T}}$$

称为玻尔兹曼密度按位置分布律。

例 2.3.1 (回转体微粒系统). 回转体中质量为 m 的粒子势能

$$U(r) = -\frac{1}{2} I \omega^2 = -\frac{1}{2} m \omega^2 r^2$$

则

$$n(r) = n_0 e^{m \omega^2 r^2 / 2 k_B T} \quad p(r) = p_0 e^{m \omega^2 r^2 / 2 k_B T}$$

其中 n_0, p_0 为转轴处系统粒子数密度和压强。

2.3.3 麦克斯韦-玻尔兹曼分布律

微观粒子按速度的分布律

$$f_M(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-\varepsilon_k / k_B T}$$

其中 $\varepsilon_k = \frac{1}{2} m \mathbf{v}^2$ 为粒子动能，外场中粒子按位置的分布律

$$f_B(r) = f_0 e^{-u(r)/k_B} = f_0 e^{-\varepsilon_p / k_B T}$$

$\varepsilon_p = U(r)$ 为粒子在外场的势能。

经典力学中微观粒子的位置和动量相互独立，于是粒子按速度及位置的分布律为

$$f(\mathbf{v}, r) = f_M(\mathbf{v}) f_B(r) = f_0 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} e^{-(\varepsilon_k + \varepsilon_p) / k_B T}$$

即麦克斯韦-玻尔兹曼分布律。

2.4 能量均分定理和热容

- 分子自由度
- 能量均分定理
- 理想气体内能和热容

2.4.1 分子自由度

定义 2.4.1 (自由度). 决定物体位置所需要的独立坐标的数目称为物体的自由度, 分子的自由度不仅包括决定其质心的自由度, 还包括确定空间取向及各原子相对位置的自由度。

具体的

1. 单原子分子, 如果可以近似为质点, 则有 3 个自由度; 否则, 近似为刚球, 则单原子分子有 6 个自由度, 剩余 3 个决定其转动性质
2. 双原子分子一般而言有 6 个自由度, 其中 3 个平动自由度, 2 个转动自由度和 1 个振动自由度
3. 三原子分子有 9 个自由度, 平动、转动、振动各 3 个。
4. n 原子分子, 可能得自由度数 $3n$, 其中 3 个平动自由度和 3 个转动自由度, 其余 $(3n - 6)$ 个为振动自由度。

原子之间的相对位置可以变化, 具有振动自由度的分子称为**非刚性分子**, 否则称为**刚性分子**。

2.4.2 能量均分定理

每个平动自由度上都有平动动能, 表示为 $\frac{1}{2}mv_i^2$, 总的平动动能为

$$\epsilon_t = \sum_i \frac{1}{2}mv_i^2 = \frac{1}{2}mv^2$$

对每个转动自由度都有转动能

$$\epsilon_r = \frac{1}{2}I\omega^2$$

对振动自由度, 除了动能 $\frac{1}{2}mv^2$ 外还有势能

$$\frac{1}{2}kr^2 = \frac{1}{2}m\omega^2r^2$$

其中 k 为劲度系数, 则对分子, 每个自由度都有能量, 且能量都可以表示为沿该自由度运动的特征量的平方和一个常量的乘积的一半的形式。

对平动自由度, 由对理想气温度的讨论得到, 每个分子的平均平动能

$$\overline{\varepsilon_t} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} k_B T$$

因为 $v^2 = \sum v_i^2$ 且 $\overline{v_i^2} \equiv \frac{1}{3} \overline{v^2}$, 于是每个平动自由度的动能平均值为

$$\overline{\varepsilon_{t,i}} = \frac{1}{2} m \overline{v_i^2} = \frac{1}{2} k_B T$$

对不同的自由度, 当达到平衡时, 不同气体分子的各个自由度经过弹性碰撞充分交换, 于是总的能量平均分配到各个自由度上, 因此, 在热平衡态, 物质分子的每个自由度都具有平均能量 $\frac{1}{2} k_B T$, 称为**能量按自由度均分定理**, 或**能量均分定理**。

于是对平动、转动、振动自由度分别为 t, r, s 的分子组成的处于平衡态的系统, 每个分子的平均热运动能量为

$$\overline{\varepsilon} = \frac{1}{2} (t + r + 2s) k_B T$$

这里 $2s$ 是因为振动自由度不仅有振动动能, 还有振动势能。

2.4.3 理想气体的内能和热容

定义 2.4.2 (内能). 把组成热力学系统的所有微观粒子的无规则热运动的能量和微观粒子之间相互作用势能之和称为热力学系统的**内能**。

对理想气体, 不存在相互作用势能, 对质量 M 的理想气体系统, 物质的量 $\nu = M/\mu$, 包含微观粒子总数 $N = \nu N_A$, 则内能

$$U = \frac{M}{\mu} N_A \cdot \frac{1}{2} (t + r + 2s) k_B T = \frac{1}{2} \frac{M}{\mu} (t + r + 2s) R T$$

定义 2.4.3 (热容). 一个系统温度升高或降低 1K 吸收或放出的热量称为系统在该条件下的**热容**, 记为 C , 即

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

系统在体积不变时的热容称为系统的**定体热容**, 记为 C_V , 即

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V$$

可以证明定体热容可以表示为

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

即等于在体积保持不变条件下系统内能随温度的变化率。于是对理想气体

$$C_V = \frac{1}{2} \frac{M}{\mu} (t + r + 2s) R$$

对单位质量的热力学系统，其定体热容称为**比定体热容**，记为 c_V ，则对理想气体

$$c_V = \frac{1}{\mu} C_{V,m}$$

其中 $C_{V,m} = \frac{1}{2} (t + r + 2s) R$ 是 1mol 理想气体的定体热容，称为**摩尔定体热容**。

于是理想气体的定体热容可以用能量均分定理确定。

在考虑量子效应下，在不同温度，自由度 t, r, s 取不同的值，理想气体的摩尔定体热容就可以由上式确定。

2.5 微观粒子运动状态分布规律

本节把气体分子推广到任意微观粒子，速度推广到一般的运动状态，并说明麦克斯韦分布律就是粒子按速度的最概然分布律。

1. 等概率原理

对平衡态的孤立系统，各个可能得微观态出现的概率都相等。是平衡态统计理论的基础。

2. 最概然分布的概念

对一个全同近独立粒子系统，记 ε_i 为粒子的第 i 个能级的能量， g_i 为能级 ε_i 的简并度， N_i 为具有能量 ε_i 的粒子数目，则

$$\{N_1, N_2, \dots, N_i, \dots\}$$

称为系统**按微观态的一个分布**，显然一个微观态对应一个确定的分布，但能级的顺序未知，因此一个分布 $\{N_i\}$ 可能对应多个微观态，且对应的微观态数目 Ω 随 $\{N_i\}$ 的不同而不同。

在各种分布中，相应于微观态数目最多的分布称为**系统的最概然分布**。

对玻尔兹曼系统，微观态总数为 Ω_{tot} ，最概然分布对应的微观态数目为 Ω_p ，则由等概率原理得到该分部出现的概率为

$$P_p = \sum_{i=1}^{\Omega_p} \frac{1}{\Omega_{\text{tot}}} = \frac{\Omega_p}{\Omega_{\text{tot}}}$$

处于最概然分布的微观态对应的宏观态为平衡态，平衡态对应的微观分布为最概然分布

3. 玻尔兹曼系统的最概然分布

Chapter 3

热力学第二定律和第三定律

- 可逆过程与不可逆过程
- 热力学第二定律表述
- 态函数——熵及其计算
- 熵及热力学第二定律的统计意义
- 热力学第二定律的应用
- 热力学第三定律

3.1 可逆过程与不可逆过程

一个热力学系统从一个状态出发经过一个过程到达另一个状态，若存在另一个过程使得状态回到一开始，则称为可逆过程，否则，称为不可逆过程。

例 3.1.1. 无摩擦准静态等温过程是一个可逆过程。

压强不均匀气体向真空自由膨胀是不可逆过程。

3.2 热力学第二定律表述

- 克劳修斯表述
- 开尔文表述
- 数学表述——克劳修斯不等式

3.2.1 克劳修斯表述

不可能使热量从低温物体自发传递到高温物体而不产生任何其他影响。

3.2.2 开尔文表述

不可能从单一热源吸收热量使之完全转化为有用功而不产生其他影响。

从单一热源吸收热量使之完全转化为有用功而不产生其他影响的机械称为**第二类永动机**。

上述两个表述是等价的。

3.2.3 数学表述——克劳修斯不等式

定理 3.2.1 (克劳修斯不等式). 对热力学系统经历的任意循环过程, 吸收的热量和相应热源温度 T 的比值沿循环回路的积分满足

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

等号适用于可逆循环, 不等号适用于不可逆循环。

这个不等式被认为是热力学第二定律的数学表述形式。

3.3 态函数——熵及其计算

- 宏观熵的定义
- 宏观熵变的计算
- 熵增原理

3.3.1 宏观熵的定义

对循环过程, 可以分解成来回两个过程, 于是

$$\oint \frac{dQ}{T} = \int_{(I)}^f \frac{dQ}{T} + \int_f^i \frac{dQ}{T} \leq 0$$

则

$$\int_{(I)}^f \frac{dQ}{T} \leq \int_{(II)}^f \frac{dQ}{T}$$

若路径 I, II 都可逆, 则上述两个积分相等。这表明对连接 i, f 两个状态的所有可逆过程, 吸收热量与温度的比值的积分和路径无关, 由数学原理, 此时必然存在只和状态有关的函数 S 使得

$$\int_i^f \frac{dQ}{T} = S_f - S_i$$

这个函数称为熵，单位 J/K。对无穷小过程则

$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_R$$

上述的熵称为克劳修斯熵，或宏观熵。

对联系 i, f 的不可逆过程，在二者之间连接一个可逆过程，则组成一个不可逆循环，此时

$$\int_{iR}^f \frac{dQ}{T} + \int_f^i \frac{dQ}{T} < 0$$

于是

$$\int_{iR}^f \frac{dQ}{T} < S_f - S_i$$

综上，对任意 $i \rightarrow f$ 的过程

$$\int_i^f \frac{dQ}{T} \leq S_f - S_i \quad dS \geq \frac{dQ}{T}$$

称为热力学第二定律的数学表述的积分形式和微分形式。

3.3.2 宏观熵变的计算

确定可逆过程的熵变是熵变计算的基础和关键。

$i \rightarrow f$ 的可逆路径过程中熵变

$$\Delta S = S_f - S_i = \int_{iR}^f \frac{dQ}{T}$$

由于 S 是态函数，则 $p-V-T$ 系统的熵可以表示为 $S(T, V)$ 或 $S(T, p)$ 。

若 dQ 可以表示为 T 的函数，如 $dQ = C(T)dT$ ，则直接积分就得到熵变。

否则，代入热力学第一定律

$$dQ = dU - dW = dU + pdV$$

和内能与系统的状态方程的关系，得到对 T, V 为状态参量的系统

$$\Delta S = \int_{iR}^f \frac{C_V}{T} dT + \int_{iR}^f \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV$$

其中 C_V 为定体热容， $p = p(T, V)$ 为状态方程。对 T, p 为状态参量的可逆过程，熵变

$$\Delta S = \int_{iR}^f \frac{C_p}{T} dT - \int_{iR}^f \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

其中 C_p 为定压热容， $V = V(T, p)$ 为状态方程。

1. 纯理想气体系统熵及其在可逆过程的变换理想气体是典型的 $p - V - T$, 若以 T, V 为状态参量, 则

$$p = \frac{\nu RT}{V} \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{\nu R}{V} \Rightarrow \Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_V}{T} dT + \nu R \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

以 (T_0, V_0) 为参考点, 熵为 S_0 , 则

$$S(T, V) = \int_{T_0}^T C_V \frac{dT}{T} + \nu R \ln \frac{V}{V_0} + S_0$$

若在一定温区内 C_V 可近似为常量, 则

$$S(T, V) = C_V \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0} + S_0$$

若以 T, p 为状态参量, 则

$$V = \frac{\nu RT}{p} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{\nu R}{p} \Rightarrow \Delta S = \int_{T_i}^{T_f} \frac{C_p}{T} dT - \nu R \ln \frac{p_f}{p_i}$$

同理可以取参考点, 或在温区内将 C_p 近似为常量。

对可逆等温过程, 显然

$$\Delta S_T = \nu R \ln \frac{V_f}{V_i} = -\nu R \ln \frac{p_f}{p_i}$$

即等温膨胀 $\Delta S_T > 0$, 等温压缩 $\Delta S_T < 0$.

对可逆等体过程

$$\Delta S_V = C_V \ln \frac{T_f}{T_i}$$

即等体加热 $\Delta S_V > 0$, 等体降温 $\Delta S_V < 0$.

对可逆等压过程

$$\Delta S_p = C_p \ln \frac{T_f}{T_i}$$

即等压膨胀 $\Delta S_p > 0$, 等压压缩 $\Delta S_p < 0$.

对可逆绝热, $dQ \equiv 0 \Rightarrow \Delta S_a = 0$.

对可逆多方过程

$$\Delta S_n = C_V \ln \frac{T_f}{T_i} + \nu R \ln \frac{V_f}{V_i} = C_n \ln \frac{T_f}{T_i}$$

2. 相变过程的熵变

记相变过程系统热量变化 Q_{pt} , 则

$$\Delta S_{pt} = \int_i^f \frac{dQ}{T} = \frac{Q_{pt}}{T}$$

3. 化学反应熵变

化学物质有标准规定熵 S^\ominus .

3.3.3 熵增原理

由前面的讨论，对任意路径 $L: i \rightarrow f$

$$\Delta S \geq \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

考虑绝热过程，则

$$\Delta S_{\text{ad}} \geq \int_{i, \text{ad}}^f \frac{dQ}{T}$$

因为绝热过程中 $dQ \equiv 0$ ，于是

$$\Delta S_{\text{ad}} \geq 0$$

可逆为等号，不可逆为不等号。

定理 3.3.1 (熵增原理). 热力学系统从一个平衡态经绝热过程到另一个平衡态时，熵不减少。若是可逆过程，则熵不变，否则熵增。

3.4 熵及热力学第二定律的统计意义

- 微观熵的定义
- 克劳修斯熵和玻尔兹曼熵的关系
- 熵及热力学第二定律的统计意义

3.4.1 微观熵的定义

考虑热力学系统的微观状态的数目 Ω ，对两个系统 A, B 和它们形成的大系统 $A+B$ ，微观态数目之间的关系为

$$\Omega_{A+B} = \Omega_A \Omega_B \implies \ln \Omega_{A+B} = \ln \Omega_A + \ln \Omega_B$$

即 $\ln \Omega$ 是广延量，定义

$$S = k \ln \Omega$$

来描述热力学系统的微观熵。若 k 的单位为 J/K ，则这样定义的 S 和克劳修斯熵有相同的量纲。

上述熵称为玻尔兹曼熵或微观熵，记为 S_B 。

3.4.2 克劳修斯熵和玻尔兹曼熵的关系

考虑微观态数目和微观态按能量分布的规律可以证明，当 k 为玻尔兹曼常量 k_B 时两个熵完全等价。

3.4.3 熵及热力学第二定律的统计意义

因为孤立系统的绝热过程中

$$\Delta S \geq \int_i^f \frac{dQ}{T} \quad dS \geq \frac{dQ}{T} = 0$$

且

$$S = k_B \ln \Omega \quad dS = k_B \ln \frac{\Omega_f}{\Omega_i}$$

于是

$$\frac{\Omega_f}{\Omega_i} \geq 1$$

即孤立系统重实际发生的自发的不可逆的过程总是 $\Omega_f \geq \Omega_i$ ，即宏观状态的不可逆性和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，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，即热力学第二定律的统计意义或微观本质。

3.5 热力学第二定律的应用

- 卡诺定理及其证明
- 热力学温标的建立
- 自由能与吉布斯函数
- 热力学方程与化学势

3.5.1 卡诺定理及其证明

对任意一个工作在两个热源之间的热机的工作循环过程，工作物质从高温 T_1 吸收 Q_1 ，在低温 T_2 释放 Q_2 ，经过一个循环回到原状态，则过程中高温物质、低温物质和工作物质的熵变

$$\Delta S_H = -\frac{Q_1}{T_1} \quad \Delta S_L = \frac{Q_2}{T_2} \quad \Delta S_M = 0$$

三者组成的系统是孤立系统，由熵增加原理

$$\Delta S = \Delta S_H + \Delta S_L + \Delta S_M = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \geq 0$$

于是

$$\frac{Q_2}{T_2} \geq \frac{Q_1}{T_1}$$

由热力学第一定律

$$\Delta U = \Delta Q + W = Q_1 - Q_2 + W = 0$$

得到热机在一个循环过程对外做功

$$W' = -W = Q_1 - Q_2 \implies Q_2 = Q_1 - W'$$

于是

$$\frac{Q_1 - W'}{T_2} \geq \frac{Q_1}{T_1} \implies W' \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} Q_1$$

因此热机效率

$$\eta = \frac{W'}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

等号适用于可逆构成，不等号适用于不可逆过程。

定理 3.5.1 (卡诺定理). 在相同高温热源和低温热源之间工作的一切可逆热机，效率相等，且只和热源温度有关，和工作物质无关。

在相同高温热源和低温热源之间工作的一切不可逆热机，效率都小于可逆热机，且和工作物质无关。

3.5.2 热力学温标的建立

设有温度分别为 Θ_1, Θ_2 的恒温热源，可逆卡诺热机工作物质在 Θ_1 吸收 Q_1 ，在 Θ_2 释放 Q_2 ，则效率

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

可以这样选择温标使得

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\Theta_2}{\Theta_1}$$

据此标定温度 Θ_1, Θ_2 的数值就和测温物质无关。规定水的三相点温度 273.16K，则

$$\Theta = 273.16 \frac{Q}{Q_3} \text{K}$$

其中 Q_3 是工作物质在规定温度为 273.16K 的热源吸收或释放的热量。

这种以热力学第二定律为基础的不依赖具体测温物质的普适温标称为热力学温标或绝对温标。

在理想气体温标的基础上，可逆卡诺热机的效率表示为

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

在热力学温标基础上

$$\eta = 1 - \frac{\Theta_2}{\Theta_1} \implies \frac{\Theta_2}{\Theta_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

且两个温标中，都规定水的三相点温度 273.16K，于是对理想气体温标适用范围内的任意温度都有

$$\Theta = T$$

即理想气体温标和热力学温标测定的温度相同，因此理想气体温标是在其使用的范围内的热力学温标的一种实现方式。

3.5.3 自由能与吉布斯函数

由熵增原理，在封闭系统的一个微元过程

$$TdS \geq dQ$$

代入热力学第一定律 $dQ = dU - dW = dU + dW'$ 得到

$$dW' \leq TdS - dU$$

在等温条件下

$$dW' \leq d(TS - U)$$

对一个确定的状态， T, S, U 的组合有确定的数值和意义，于是定义 $U - TS$ 的热力学系统的另一个态函数，称为系统的亥姆霍兹自由能或亥姆霍兹函数，简称自由能，记作 F

$$F = U - TS$$

代入得到

$$dW' \leq -dF$$

对有限过程

$$W' \leq F_1 - F_2$$

即等温过程中系统对外界做功不可能大于系统自由能的减小，称为最大功原理。

改写得到

$$U = F + TS$$

即系统内能包括两部分：可以对外做功的自由能和不能向外输出的能量 TS ，称为**束缚能**。

熵增加会使得束缚能增大，而可以对外做功的自由能相对减小，即熵增让能量贬值。

因为 $dW' = -$ 时得到 $dF \leq 0$ ，于是对等温等体过程，系统自由能永不增加。于是：在等温等体条件下，系统发生的不可逆过程总是朝着自由能减小的方向，平衡时自由能最小。

记非体积功为 dW'' ，则

$$dW' = pdV + dW''$$

代入最大功原理得到

$$pdV + dW'' \leq -dF$$

若是等温等压过程，则

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

同理， $F + pV$ 构成系统另一个态函数，称为系统的吉布斯自由能或吉布斯函数，记为 G ，即

$$G = F + pV = U + pV - TS$$

因为 $U + pV = H$ 为系统的焓，因此吉布斯函数又可定义为

$$G = H - TS$$

即吉布斯函数就是等温等压过程中热力学系统可以对外做功的那一部分焓，因此又称为吉布斯自由焓，简称自由焓。

由上式 $dW'' = 0$ 时 $dG \leq 0$ ，于是在除了体积功没有其它形式的功的情况下，热力学系统吉布斯函数永不增加。于是在等温等压条件下，系统不可逆过程总是朝着吉布斯函数减小的方向进行，平衡时吉布斯函数最小。

3.5.4 热力学方程与化学势

对可逆过程

$$dS = \frac{dQ}{T} \implies TdS = dQ = dU - dW$$

在只有体积功时 $dW = -pdV$ ，则

$$dU = TdS - pdV$$

该式子是热力学一、二定律直接应用只有体积功的系统的结果，称为**热力学基本方程**。

因为 $H = U + pV$ ，于是焓表示的热力学方程为

$$dH = TdS + Vdp$$

同理 $F = U - TS, G = U - TS + pV$ ，得到自由能表示的热力学方程和自由焓表示的热力学方程分别为

$$dF = -SdT - pdV \quad dG = -SdT + Vdp$$

因为自由焓是广延量，因此组成系统的粒子数目 N 变换的时候 dG 会依赖于 dN ，则对开放系统有热力学方程

$$dG = -SdT + Vdp + \mu dN \quad \mu = \left(\frac{\partial G}{\partial N} \right)_{Tp}$$

μ 称为系统的**化学势**，可以证明 N 个微观粒子组成的近独立系统的化学势

$$\mu = \frac{G}{N}$$

即化学势就是每个粒子含有的自由焓。

3.6 热力学第三定律

- 规定化学反应熵标准参考点的必要性
- 能斯特定理
- 热力学第三定律

3.6.1 规定化学反应熵标准参考点的必要性

前面定义化学反应熵变为生成物和反应物标准熵的差值，而化学反应熵变不能直接测量，且一般在不可逆条件下进行，因此 $Q/T \neq \Delta S$ ，因此必须选择标准参考点使得各种物质的熵差在所选参考状态下的数值为 0。

3.6.2 能斯特定理

$T \rightarrow 0$ 时化学反应热 $Q = -\Delta H$ 和化学亲和势 $A = -\Delta G$ 相等，即绝对零度条件下 $\Delta G, \Delta H$ 有相同的数值。

能斯特进一步假设它们随温度 T 的变化曲线在 $T = 0$ 相切，公切线和温度轴平行，按 $G = H - TS$ ，在等温过程中 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ，当 $T \rightarrow 0$ 时， $\Delta G = \Delta H$ ，则

ΔS 是有限数值，据此能斯特提出：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熵不变，即

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

即能斯特定理。

既然在绝对零度附近任何凝聚物质系统的熵为一个常量，普朗克假设该常量为零，即

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

此时可以选取绝对零度为熵的标准参考点的状态，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。

3.6.3 热力学第三定律

可以证明，不可能施行有限过程把物体冷却到绝对零度，称为热力学第三定律。

Chapter 4

单元系的相变与复相平衡

1. 相、相变和相平衡
2. 常见相变
3. 单元系的复相平衡

4.1 相、相变和相平衡

在没有外界影响下，被一定边界保卫的，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称为物质的一个**相**。

态仅考虑表现状态，而相考虑物理和化学性质的均匀性，即考虑物质的内部结构。

压强、温度等外界条件不变情况下，物质从一个相转变为另一个相的过程称为**相变**。

按照厄任费斯脱的相变分类理论，热力学态函数连续，但其关于状态参量的一阶导数不连续的相变称为**一级相变**，而热力学态函数及其对状态参量的一阶导数都连续，但对状态参量的二阶导数不连续的相变称为**二级相变**。

对 $p - V - T$ 系统，因为

$$dG = Vdp - SdT$$

这是自由焓 G 作为状态参量 p, T 的全微分形式，则

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

则在两相 I, II 之间发生相变时

$$\Delta V = V_{\text{II}} - V_{\text{I}} = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T_{\text{II}}} - \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T_{\text{I}}}$$
$$L = H_{\text{II}} - H_{\text{I}} = T\Delta S = T \left[\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p_{\text{I}}} - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p_{\text{II}}} \right]$$

即吉布斯函数关于压强一阶偏导数 $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$ 的不连续性对应存在体积跃变的表征，关于温度的一阶偏导数的不连续性对应存在潜热的表征。按照这样的方法可以定义高级相变。常把二级和二级以上的相变统称为**连续相变**，并把热力学态函数和关于状态函数的任意阶导数都连续的相变称为**连续过渡**。

相变可以单向发生，也可以双向发生。在相变过程中大道的一相及其物质的量不因另一相的变化而变化的状态称为**相平衡**。显然单向发生的相变本质是尚未达到相平衡的相变。

把一物质的相、相变及其间的平衡以起状态参量作为变量作的图示称为该物质的**相图**。

相图上**临界点**对应的温度称为**临界温度**，当温度高于临界温度时，不存在液气共存的状态。

4.2 常见相变

- 液气相变
- 固液相变
- 固气相变
- 连续相变

4.2.1 液气相变

汽化和凝结统称为**液气相变**。单位质量的物质由液体汽化成同温度的气体过程中吸收的热量称为该物质的**汽化热**，单位质量气体凝结成同温度的液体放出的热量称为**凝结热**。历史上把二者统称为液气相变中的**潜热**。

汽化分为**蒸发**（在任何温度下液体表面发生的汽化现象）和**沸腾**（在某个特定温度，称为**沸点**，下，在整个液体表面和内部同时发生的激烈的汽化现象）

当物质温度到达沸点时，汽化的主要方式是沸腾，而当温度低于沸点的情况下，汽化的主要方式是蒸发。

对非封闭系统，汽化过程通常强于凝结过程，没有补充时液体物质会全部变成气态；对封闭系统，在一定的温度和压强下，存在液气相变的相平衡，此时处于气相的蒸汽称为**饱和蒸汽**，压强称为**饱和蒸气压**。

在液气相变中存在体积跃变和相变潜热，因此液气相变是一级相变。

实验表明，液气相变过程存在液气两相共存区域，此时系统的自由能和体积的关系

曲线呈现中间上凸、两边上凹的形状，此时对应自由能的整体极小的状态为稳定相，对应自由能的局域极小的状态为不稳定相。不对应自由能曲线上任何极小值的状态实际上是不能存在的状态。是自由能曲线上两极小值能量相同的温度称为**临界温度**。

上一章已经说明，等温过程总是沿着自由能减小的方向进行，处于稳定平衡态时系统的自由能最小。则对处于上凸区域的以某一状态存在的系统，密度涨落引起的自由能减小过程可以一直进行，直到具有最小自由能的两相分离共存状态。这种由微小密度涨落过渡成稳定的两相分离共存并达到相变平衡的方式称为**失稳分解**。

对上凹区域的系统，由于微小的体积变化不会引起自由能减小，从而小的密度涨落不会诱导大的密度分解，因此这种状态称为**亚稳态**。

在沸点之上，处于亚稳态的液体自由能大于气体自由能，因此可以汽化，但由于汽化中间状态的自由能高于液相的自由能而没能汽化。即系统呈现过热液体状态；

在沸点之下，处于亚稳区的气体可以液化，但未能液化，即系统呈现过冷蒸气状态。

但是若小范围的局域涨落在一相形成另一相的核时，该核可以逐步扩大自己的范围，然后形成两相共存的状态。这种现在一相内形成另一相的核，然后发展到两相共存状态进而相变平衡的方式称为**成核长大**。

4.2.2 固液相变

固液相变分为**熔解**和**凝固**，若凝固后的固态物质为晶体，则称为**结晶**。同样定义**熔解热**和**凝固热**。一个系统的熔解热和凝固热相等。

试用中物质的量常取 1mol，相应系统的熔解热即称为物质的**摩尔熔解热**，记为 $L_{\text{sol,m}}$

$$L_{\text{sol,m}} = T_{\text{sol}}(S_{\text{l,m}} - S_{\text{s,m}})$$

代入热力学第一定律得到

$$L_{\text{sol,m}} = (U_{\text{l,m}} - U_{\text{s,m}}) + p(V_{\text{l,m}} - V_{\text{s,m}})$$

其中 T_{sol} 为熔点， p 为熔点压强。

固液相变有体积跃变和相变潜热，为一级相变。

对水、铋等特殊物质， $V_{\text{l,m}} < V_{\text{s,m}}$ ，称为**反常现象**。

固液相变也存在过热、过冷现象。例如液体中不存在结晶核，即使温度低于结晶温度，也不会结晶，称为**过冷液体**。通常把熔点 T_{sol} 和实际结晶温度 T_{cry} 的差值称为**过冷度**。

4.2.3 固气相变

固气相变分为**升华**和**凝华**。记摩尔升华热 $L_{\text{sub},m}$ ，升华点为 T_{sub} ，则

$$L_{\text{sub},m} = T_{\text{sub}}(S_{g,m} - S_{s,m})$$

代入热力学第一定律

$$L_{\text{sub},m} = (U_{g,m} - U_{s,m}) + p(V_{g,m} - V_{s,m})$$

计算得

$$L_{\text{sub},m} = L_{\text{sol},m} + L_{\text{vap},m}$$

即物质的摩尔升华热等于摩尔熔解热和摩尔汽化热之和。

实验表明同一物质的汽化曲线、熔解曲线和升华曲线三者相交于一点，该点表示的状态是气液固三相共存的平衡状态，成为物质的三相点。

4.2.4 连续相变

对两种组分 A, B 组成的点阵，设只有最近邻的格点之间才有相互作用，则在系统处于很低温度时若 $V_{AB} > (V_{AA} + V_{BB})/2$ ，则能量上，所有 A 组分和 B 组分分别处于不同的区域；如果 $V_{AB} < (V_{AA} + V_{BB})/2$ ，从能量上 A, B 组分互为近邻交替排列的状态是最概然的状态。

显然上述两种状态都是有序的。当温度升高， A, B 的热运动动能增加，从而偏离平衡位置趋于无规化，直到 A, B 的分布完全随机，此时发生了相变，这种两种组分从规则排列到无规则排列而引起的相变称为**有序无序相变**，发生这类相变的温度称为**临界温度**，记作 T_c 。

记 R, W 分别是 A, B 两组分占据或不占据它们在规则排列时所占据格点的概率，则**序参量** η 定义为

$$\eta = \frac{R - W}{R + W}$$

$\eta = 1, -1$ 分别表示全部占据其该占据的格点和全部不占据其该占据的格点。宏观上这两种情况等价，即 $\eta = 1, -1$ 等价，因此我们可以仅考虑其绝对值。当 $\eta = 0$ ，此时处于完全无序状态。

当温度 T 很低时 $|\eta| \rightarrow 1$ ，随着温度升高但 $T < T_c$ 时， $0 < |\eta| < 1$ ，而当 $T \geq T_c$ 时 $\eta = 0$ 。

4.3 单元系的复相平衡

- 单元系复相平衡的条件
- 单元系复相平衡的性质
- 单元两相平衡系统的状态参量间的关系——克拉珀龙方程

4.3.1 单元系复相平衡的条件

设 α, β 是一个单元系已经平衡的任意两个相，且构成一个孤立系，则二者总内能 U_α, U_β ，总体积 V_α, V_β 和总分子数 $N_\alpha + N_\beta$ 守恒，设 α, β 发生了一个微小变动，则孤立系平衡要求

$$\delta U_\alpha + \delta U_\beta = 0$$

$$\delta V_\alpha + \delta V_\beta = 0$$

$$\delta N_\alpha + \delta N_\beta = 0$$

推广热力学基本方程得到

$$dS = \frac{1}{T}(dU + pdV - \mu dN)$$

其中 μ 为化学势，则

$$\delta S_\alpha = \frac{\delta U_\alpha + p_\alpha \delta V_\alpha - \mu_\alpha \delta N_\alpha}{T_\alpha}$$

$$\delta S_\beta = \frac{\delta U_\beta + p_\beta \delta V_\beta - \mu_\beta \delta N_\beta}{T_\beta}$$

则系统总熵变 $\delta S = \delta S_\alpha + \delta S_\beta$ ，再代入前面内能、体积、粒子数守恒条件代入

$$\delta S = \left(\frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T_\beta} \right) \delta U_\alpha + \left(\frac{p_\alpha}{T_\alpha} - \frac{p_\beta}{T_\beta} \right) \delta V_\alpha - \left(\frac{\mu_\alpha}{T_\alpha} - \frac{\mu_\beta}{T_\beta} \right) \delta N_\alpha$$

由热平衡系统的平衡条件，当 α, β 间的相变平衡时，系统总的熵有极大值，即 $\delta S = 0$ ，又因为 $\delta U_\alpha, \delta V_\alpha, \delta N_\alpha$ 三者独立变化，因此 δS 中系数分别为 0，得到两相平衡的条件

$$T_\alpha = T_\beta$$

$$p_\alpha = p_\beta$$

$$\mu_\alpha = \mu_\beta$$

因为 α, β 是任意两相，则这些平衡条件可以直接推广到多相单元复相系统，因此单元复相系相平衡条件：所有各相的温度、压强和化学势分别相同。

4.3.2 单元系复相平衡的性质

考虑两相共存状态改变时，两相间的化学势如何变化？

设 (T, p) 和 $(T + dT, p + dp)$ 是两相 α, β 的相平衡曲线上的两临近点，则由相平衡条件

$$\begin{aligned}\mu_\alpha(T, p) &= \mu_\beta(T, p) \\ \mu_\alpha(T + dT, p + dp) &= \mu_\beta(T + dT, p + dp)\end{aligned}$$

得到

$$d\mu_\alpha = d\mu_\beta$$

于是：单元系复相平衡，若其中一相状态变化引起化学势有所改变，则与该相平衡的相的状态也发生相应变化，且化学势的改变和该相化学势的改变数值相同。

4.3.3 单元两相平衡系统的状态参量间的关系——克拉珀龙方程

由化学势定义

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

和由自由焓表示的热力学基本方程 $dG = -SdT + Vdp$ 得到

$$d\mu = \frac{dG_m}{N_A} = \frac{1}{N_A}(-S_m dT + V_m dp)$$

其中 G_m, S_m, V_m 分别为系统的摩尔自由焓、摩尔熵和摩尔体积。

又因为相平衡时 $d\mu_\alpha = d\mu_\beta$ ，于是

$$-S_{\alpha, m} dT + V_{\alpha, m} dp = -S_{\beta, m} dT + V_{\beta, m} dp$$

则

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_{\beta, m} - S_{\alpha, m}}{V_{\beta, m} - V_{\alpha, m}}$$

又因为在常见的一级相变都有潜热，以 L_m 表示 1mol 物质由 $\alpha \rightarrow \beta$ 时的潜热，则由相变过程中温度保持不变，得到

$$S_{\beta, m} - S_{\alpha, m} = \frac{L_m}{T}$$

因此

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_m}{T(V_{\beta, m} - V_{\alpha, m})}$$

称为克拉珀龙方程。也称为克拉珀龙-克劳修斯方程。

例 4.3.1. 饱和蒸气压与温度的关系

$$p_s = p_0 e^{-L_m/RT}$$

Part II

热学习题

Chapter 5

热力学系统的平衡态及状态方程

5.1 例题

题目 5.1.1 (p28-1). 气体温度计上端 A 是压力计, 下端 B 是测温泡, 二者通过不导热的毛细管 C 连接, 毛细管体积忽略不计. 把温度计在室温 T_0 下充气到压强 p_0 , 并密封, 然后将 B 浸入待测物质, 热平衡后, A 的读数为 p , 求待测温度。

解 设待测温度为 T , 近似为理想气体情况, 当 B 和待测物质热平衡, A 的气体温度依然保持 T_0 , 但此时 A, B 压强相同为 p 。

设 A, B 原有气体质量分别为 M, m , 当 B 浸入待测物质, 压强降低, A 其中部分气体进入 B , 设压强平衡后, B 的气体质量为 $m + \Delta m$, 则根据理想气体状态方程

$$\begin{aligned} A \quad p_0 V_A &= \frac{M}{\mu} R T_0 \\ B \quad p_0 V_B &= \frac{m}{\mu} R T_0 \\ A \quad p V_A &= \frac{M - \Delta m}{\mu} R T_0 \\ B \quad p V_B &= \frac{m + \Delta m}{\mu} R T \end{aligned}$$

解得

$$T = \frac{p V_B}{p_0 (V_A + V_B) - p V_A} T_0$$

5.2 习题

题目 5.2.1.