目　　录

序

符号

第一部分　基 本 概 念

第一章　温度 …… 2

1-1　宏观观点 …… 2

1-2　微观观点 …… 3

1-3　宏观观点与微观观点的对比 …… 4

1-4　热力学的范围 …… 4

1-5　热平衡 …… 5

1-6　温度的概念 …… 8

1-7　温度的测量 …… 10

1-8　几种温度计的比较 …… 13

1-9　气体温度计 …… 15

1-10　理想气体温度 …… 18

1-11　摄氏温标 …… 20

1-12　电阻测温术 …… 21

1-13　温差电偶 …… 22

1-14　1968 年国际实用温标（IPTS-68）…… 23

第二章　简单热力学体系 …… 28

2-1　热力学平衡 …… 28

2-2　纯物质的 PV 图 …… 31

2-3　纯物质的 $P\theta$ 图 …… 33

2-4　$PV\theta$ 面 …… 35

2-5 状态方程 …… 37
2-6 状态的微分变化 …… 38
2-7 数学定理 …… 40
2-8 张紧的金属丝 …… 43
2-9 表面膜 …… 44
2-10 可逆电池 …… 45
2-11 电解质板 …… 47
2-12 顺磁质棒 …… 48
2-13 强度量和广延量 …… 50
第三章 功 …… 54
3-1 功 …… 54
3-2 准静态过程 …… 55
3-3 流体静力学体系的功 …… 56
3-4 *PV* 图 …… …… 58
3-5 功与路径有关 …… 59
3-6 准静态过程中的功 …… 60
3-7 金属丝长度变化过程中的功 …… 62
3-8 表面膜面积变化过程中的功 …… 63
3-9 可逆电池负荷变化过程中的功 …… 63
3-10 固体电解质极化变化过程中的功 …… 65
3-11 磁性固体磁化变化过程中的功 …… 66
3-12 小结 …… 69
3-13 合成体系 …… 69
第四章 热量和热力学第一定律 …… 75
4-1 功和热量 …… 75
4-2 绝热功 …… 77
4-3 内能函数 …… 80
4-4 热力学第一定律的数学表述 …… 81
4-5 热量的概念 …… 83
4-6 热力学第一定律的微分形式 …… 85
4-7 热容量及其测量 …… 86

4-8 水的热容量；卡 …… 91
4-9 流体静力学体系的方程 …… 92
4-10 热量的准静态流动;热库 …… 93
4-11 热传导 …… 95
4-12 热导率 …… 96
4-13 热对流 …… 98
4-14 热辐射;黑体 …… 99
4-15 基尔霍夫定律;辐射热 …… 101
4-16 斯忒藩-玻耳兹曼定律 …… 104
第五章 理想气体 …… 112
5-1 气体的状态方程 …… 112
5-2 气体的内能 …… 115
5-3 理想气体 …… 119
5-4 热容量的实验测定 …… 121
5-5 准静态绝热过程 …… 124
5-6 测定 γ 的 Rüchhardt 方法 …… 126
5-7 纵波速率 …… 130
5-8 声测温术 …… 134
5-9 微观观点 …… 136
5-10 理想气体的状态方程 …… 137
第六章 热机、致冷机与热力学第二定律 …… 151
6-1 功和热量的相互转换 …… 151
6-2 斯特林热机 …… 153
6-3 蒸气机 …… 156
6-4 内燃机 …… 158
6-5 热力学第二定律的开尔文-普朗克表述 …… 163
6-6 致冷机 …… 164
6-7 开尔文-普朗克表述与克劳修斯表述的等效性 …… 170
第七章 可逆性与开尔文温标 …… 176
7-1 可逆性和不可逆性 …… 176

7-2 外部的力学不可逆性 …… 177
7-3 内部的力学不可逆性 …… 179
7-4 外部的和内部的热不可逆性 …… 180
7-5 化学不可逆性 …… 180
7-6 可逆性的条件 …… 181
7-7 可逆绝热面的存在 …… 183
7-8 dQ 的可积性 …… 188
7-9 λ的物理意义 …… 191
7-10 开尔文温标 …… 193
7-11 理想气体温度和开尔文温度的相等性 …… 196
第八章 熵 …… 201
8-1 熵的概念 …… 201
8-2 理想气体的熵 …… 203
8-3 TS 图 …… 205
8-4 卡诺循环 …… 209
8-5 熵和可逆性 …… 211
8-6 熵和不可逆性 …… 212
8-7 熵和非平衡态 …… 216
8-8 熵增加原理 …… 219
8-9 熵原理的工程应用 …… 222
8-10 熵和无用能 …… 224
8-11 熵和无序 …… 227
8-12 熵和方向;绝对熵 …… 228
8-13 熵流和熵的产生 …… 229
第九章 纯物质 …… 240
9-1 焓 …… 240
9-2 亥姆霍兹函数和吉布斯函数 …… 244
9-3 两条数学定理 …… 246
9-4 麦克斯韦关系式 …… 248
9-5 TdS 方程 …… 250

9-6 能量方程 …… 255
9-7 热容量方程 …… 257
9-8 定压热容量 …… 261
9-9 热膨胀系数 …… 263
9-10 压缩系数 …… …… 267
9-11 定容热容量 …… …… 271
第十章 相变：熔解、气化和升华 …… 279
10-1 一级相变；克拉珀龙方程 …… 279
10-2 熔解 …… …… 282
10-3 气化 …… …… 288
10-4 升华;基尔霍夫方程 …… 295
10-5 蒸气压常数 …… 298
10-6 蒸气压的测定 …… 302

第二部分 基本概念的应用

第十一章 统计力学 …… 314
11-1 基本原理 …… 314
11-2 平衡分布 …… 318
11-3 A和β的含义 …… 321
11-4 配分函数 …… 325
11-5 理想单原子气体的配分函数 …… 328
11-6 能的均分 …… 330
11-7 分子速率的分布 …… 334
11-8 功和热量的统计解释 …… 338
11-9 无序,熵和信息 …… 340
第十二章 固体的热学性质 …… 347
12-1 非金属晶体的统计力学 …… 347
12-2 晶体的频谱 …… 353
12-3 非金属的热学性质 …… 357
12-4 金属的热学性质 …… 360

第十三章　高级相变；临界现象 …… 373
13-1　焦耳-开尔文效应 …… 373
13-2　焦耳-开尔文效应对气体液化的应用 …… 376
13-3　临界态 …… 384
13-4　临界点指数 …… 388
13-5　磁体系的临界点指数 …… 392
13-6　高级相变 …… 396
13-7　液氦和固氦 …… 402
第十四章　化学平衡 …… 410
14-1　道尔顿定律 …… 410
14-2　半透膜 …… 411
14-3　吉布斯定理 …… 412
14-4　惰性理想气体混合物的熵 …… 413
14-5　惰性理想气体混合物的吉布斯函数 …… 416
14-6　化学平衡 …… 417
14-7　非平衡态的热力学描述 …… 419
14-8　化学平衡条件 …… 421
14-9　力学稳定性条件 …… 423
14-10　单相的热力学方程 …… 425
14-11　化学势 …… 428
14-12　反应度 …… 430
14-13　反应平衡方程 …… 433
第十五章　理想气体反应 …… 439
15-1　质量作用定律 …… 439
15-2　平衡常数的实验测定 …… 440
15-3　反应热 …… 442
15-4　能斯特方程 …… 447
15-5　亲和势 …… 449
15-6　平衡的移动 …… 454
15-7　平衡时反应气体的热容量 …… 456

第十六章　复相系 …… 461
16-1　复相系的热力学方程 …… 461
16-2　无化学反应时的相律 …… 463
16-3　相律的简单应用 …… 467
16-4　有化学反应时的相律 …… 471
16-5　组元数的确定 …… 477
16-6　平衡的移动 …… 481
第十七章　若干专题 …… 489
17-1　伸长的金属线 …… 489
17-2　表面膜 …… 489
17-3　可逆电池 …… 491
17-4　燃料电池 …… 493
17-5　电解质 …… 495
17-6　热电现象 …… 497
17-7　导体中同时有电流和热流 …… 501
17-8　塞贝克效应和珀耳帖效应 …… 503
17-9　汤姆孙效应和开尔文方程 …… 506
17-10　温差电致冷 …… 509
17-11　光子体系的性质 …… 511
17-12　适用于光子的玻色-爱因斯坦统计 …… 513
17-13　光测高温计 …… 515
17-14　维恩定律和斯忒藩-玻耳兹曼定律 …… 517
17-15　辐射压;作为热力学体系的黑体辐射 …… 520
第十八章　离子的顺磁性和低温学 …… 532
18-1　原子的磁性 …… 532
18-2　磁离子分系统的统计力学 …… 536
18-3　磁离子分系统的磁矩 …… 541
18-4　磁离子分系统的热学性质 …… 548
18-5　用绝热去磁法产生毫度级温度 …… 552
18-6　低温测温术 …… 562

18-7 $^3He/^4He$ 稀释致冷器 …… 568
第十九章 核磁性、负温度和热力学第三定律 …… 575
19-1 磁核的极化 …… 575
19-2 核磁场减小产生纳度级温度 …… 580
19-3 负开尔文温度 …… 584
19-4 Pound, Purcell 和 Ramsey 实验 …… 589
19-5 负温度热力学 …… 593
19-6 热力学第三定律 …… 594
附录 A. 物理常数 …… 603
附录 B. 拉格朗日乘子法 …… 604
附录 C. 积分 $\int_0^\infty e^{-ax^2}\,dx$ 的计算 …… 607
附录 D. 黎曼 ζ 函数 …… 609
附录 E. 超流动性和超导电性 …… 611
E-1 液氦 II 的超流动性 …… 611
E-2 喷泉效应 …… 614
E-3 第二声 …… 619
E-4 第四声 …… 624
E-5 蠕变膜；第三声 …… 626
E-6 其他超流动性效应 …… 630
E-7 He^3 穿过超流体 He^4 的运动 …… 634
E-8 超导电的转变温度 …… 636
E-9 I 型超导体的磁性质 …… 640
E-10 I 型超导体的热容量 …… 647
E-11 能隙 …… 651
E-12 II 型超导体 …… 655
参考书目 …… 662
习题选答 …… 664

第一部分

基本概念

第一章 温 度

1·1 宏观观点

物理学任何特定分支的研究，都是首先把一个限定的空间区域或物质的一个有限部分从其周围分离出来。这个（想象中的）被分离出来进行集中研究的部分称为体系。体系之外对体系行为有直接影响的一切物质通称为环境。体系一经选定，下一步就是用那些与体系行为有关、或与体系同环境的相互作用有关、或与两者都有关的量来描述这个体系。通常可采用两种观点，即宏观观点和微观观点。

让我们取汽车发动机汽缸中的物质作为体系。化学分析表明，点火前它是碳氢化合物和空气的混合物；在这混合物被引燃后，将出现燃烧产物，可以用某些化合物来描述。这些物质的相对含量描述了体系的化学成分。刚才已描述其成分的体系在任一时刻占有一定的体积，是由活塞的位置决定的。体积很容易测量；在实验室内，还可借助于与活塞相耦合的仪器自动记录。描写这个体系的另一个不可缺少的量是汽缸内气体的压强。混合物被引燃后，压强增大；燃烧产物用尽后，压强就减小。在实验室内，发动机运行时可用压强计来测量压强的变化并作出自动记录。最后，还有另外一个量，没有它我们便无从充分了解发动机的工作过程。这个量就是温度。以后我们将会看到，在许多情况下，测量温度同测量前面提到的另外两个量一样地简单。

我们通过列出成分、体积、压强和温度四个量描述了汽车发动机汽缸内的物质。这些量指示该体系的总体特征或大尺

度属性，从而构成对体系的宏观描述．因此，我们称这些量为体系的宏观坐标．对其它体系提供宏观描述所必须列出的量自然应有所不同，但是，宏观坐标一般都有下列共同特征：

1. 它们不涉及有关物质结构的任何特殊假设．

2. 它们只有很少几个量．

3. 这些量或多或少是由我们的感觉直接提出来的．

4. 这些量一般都能直接测量．

简言之，对体系的宏观描述就是列出该体系的少数几种基本的可测属性．

1-2 微观观点

从统计力学的观点来看，一个体系是由为数极多的N个分子组成的，其中每一个分子都可以处于能量为 ε_1，ε_2，$\cdots$ 的一系列状态．假设这些分子彼此间通过碰撞或场致力而相互作用．可以设想这些分子组成的体系是孤立的．或者在某些情况下，也可以认为该体系是置于一组相同的体系即系综之中．应用几率概念并假设体系的平衡态是几率最大的态．基本问题是求出达到平衡时处于每一分子能态的分子数（叫做状态的布居数）．

在第十一章中，我们将用较多的篇幅来讲述统计热力学的内容，这里毋需深究．不过，体系的微观描述显然有如下特征：

1. 关于物质结构作了若干假设，例如，假设存在分子．

2. 必须列出很多量．

3. 所列的这些量不是由我们的感觉提出来的．

4. 这些量不能测量．

1-3 宏观观点与微观观点的对比

虽然上述两种观点看起来似乎截然不同，无法统一，但二者之间是有关系的；当把两种观点应用于同一体系时，所得结论必须相同. 两种观点之间的关系在于下述事实，即构成宏观描述的少数几个可直接测量的属性，实际上是在一段时间内大量微观特征的平均值. 例如，宏观量压强就是撞在单位面积上的所有分子动量的平均变化率. 然而，压强是一种能为我们的感官感知的属性. 我们可以感觉到压强的各种效应. 早在物理学家有理由相信存在分子碰撞以前，压强就已为人们所感受、测量和利用了. 即使将来分子学说改变了，压强的概念仍将保留下来，并且对于所有正常的人来说，它仍将意味着同样的内容. 这是宏观与微观两种观点的一个重要区别. 物体的少数几种可测量的宏观属性同我们的感觉一样可靠，只要我们的感觉不发生变化，它们就保持不变. 然而，微观观点远远超越了我们的感觉，它以分子的存在、分子的运动、分子的能态以及分子间的相互作用等等假设作为前提. 这些假设在不断改变，在我们把以这些假设为基础而得到的一些推论与以宏观观点为基础的类似推论加以比较之前，这些假设的正确性是无法确定的.

1-4 热力学的范围

前已强调指出，利用或多或少直接由我们的感觉提出的几个可测属性描述体系的总体特征，就构成了对该体系的宏观描述. 这种描述是物理学所有分支学科一切研究的起点. 例如，在处理刚体力学时，我们采用了宏观观点，只考虑刚体的外部特征. 我们标出刚体质心在某一时刻相对于坐标轴的位置. 位置、时间以及两者的组合(如速度)，构成了力学中用

到的某些宏观量，称为力学坐标．力学坐标可用来确定刚体相对于坐标轴的势能和动能，即整个刚体的动能和势能。这两种能量构成刚体的外部能或机械能．力学的目的在于求出位置坐标与时间坐标之间符合牛顿运动定律的关系。

热力学则着眼于体系内部；采用的是宏观观点，但着重于那些与体系内部状态有关的宏观量．实验的作用是确定那些说明内部状态必要和充分的量．与体系内部状态有关的宏观量称为热力学坐标．热力学坐标可用来确定体系的内能．热力学的目的在于求出各热力学坐标之间符合热力学基本定律的普遍关系。

可用热力学坐标描述的体系称为热力学体系．工程中重要的热力学体系有气体（如空气）、蒸气（如水蒸汽）、混合物（如汽油蒸汽和空气的混合物）以及与其液体接触的蒸气（如液态氨与氨蒸气）。化学热力学除讨论上述体系外，还研究固体、表面膜及电池。物理热力学则还包括诸如张紧的金属丝、电容器、温差电偶、磁性物质等体系。

1-5 热平衡

我们已经看到，列出混合气体的成分、质量、压强和体积之类的量，便可对该体系作宏观描述．实验表明，对于成分给定和质量一定的混合气体，其压强和体积可以取许多不同的值．若压强保持恒定，则体积的值可以在很大范围内变化；反之亦然。换言之，压强和体积都是独立的坐标．实验同样表明，对于质量一定的金属丝，张力和长度是独立坐标；而在表面膜的情形下，表面张力和表面面积可以独立地变化。有些体系，例如有两个不同电极和一种电解液的电池，初看起来似乎很复杂，实际上仍可只用两个独立坐标描述．另一方面，一些由若干均匀部分组成的体系，则必须逐一列出每一均匀部

分的两个独立坐标。在第二章中，我们将详细讲述各种热力学体系及其热力学坐标。这里，为了简化讨论，我们将只处理质量和成分恒定不变仅需两个独立坐标描述的体系。这样作既可以基本上不失普遍性，又能使叙述大大简化。今后在谈及任何未特别指明的体系时，我们将用符号 Y 和 X 表示体系的两个独立坐标。

一个体系的状态，若它的 Y 和 X 具有确定值，并且只要外界条件不变其值就保持恒定，这样的状态就称为平衡态。实验表明，一个体系所处的平衡态，取决于其它体系的靠近程度，也取决于分隔它们的壁的性质。壁有绝热壁和透热壁之分。设体系 A 的状态为 Y，X，体系 B 的状态为 Y'，X'，如果壁是绝热的（见图 1-1a），只要壁能经受住体系 A，B 两组坐标不同所产生的应力，那末对于这四个量所能达到的任何值，这两个态都可以作为平衡态共存。多层厚木板、水泥板、石棉和毛毡都是实验中良好的近似绝热壁。如果以透热壁隔开两个体系（见图 1-1b），则 Y，X 和 Y'，X' 的值将自发地变化，直到合成体系达到平衡态为止。这时，我们说 A，B 两个体

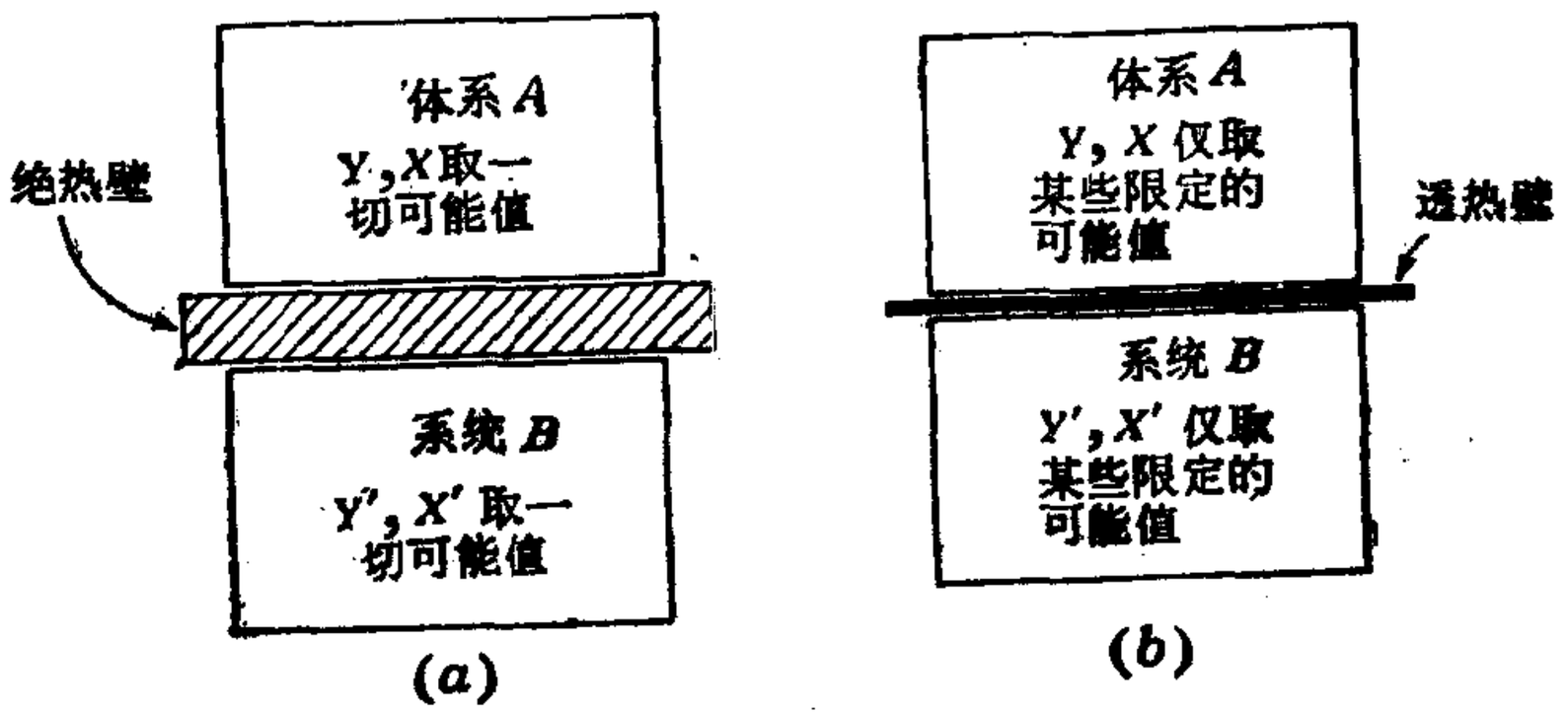
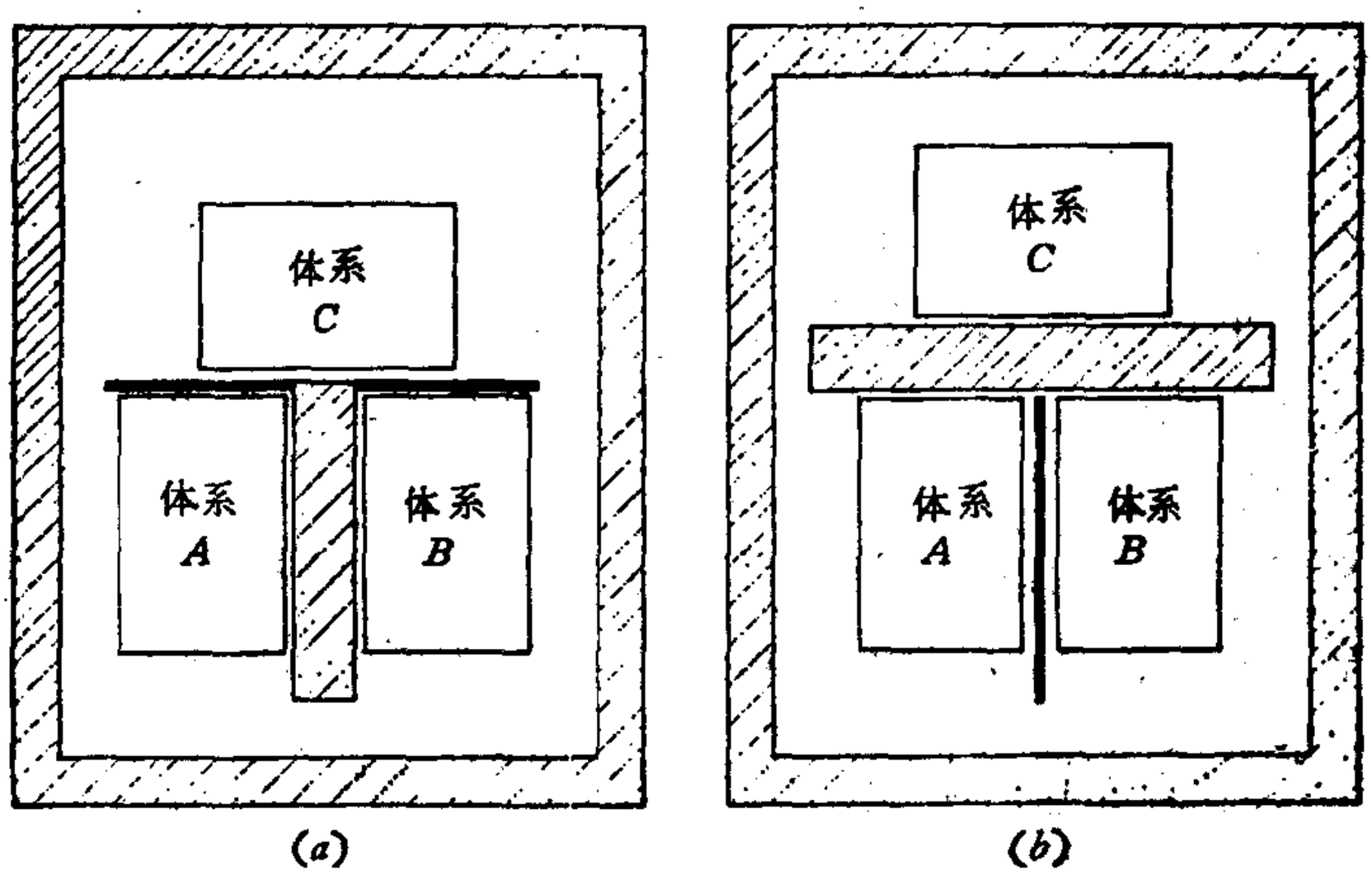


图 1-1　绝热壁和透热壁的性质

系互为热平衡。金属薄片是最常用的透热壁。热平衡是两个（或多个）体系通过透热壁相互连接后所达到的状态，其特征是各体系的热力学坐标取某些限定值。

如图 1-2*a* 所示，设想两个体系 *A*，*B* 由绝热壁隔开，但各自通过透热壁与第三个体系 *C* 接触，整个装置用绝热壁包围起来. 实验表明，两个体系都将和第三个体系达到热平衡. 因而，若用透热壁替换隔开 *A*，*B* 的绝热壁(图 1-2*b*)，各体系



若 *A*，*B* 每一个都与 *C* 热平衡，则 *A* 与 *B* 互为热平衡.

图 1-2　热力学第零定律. (斜影线表示绝热壁；粗线表示透热壁)

的状态不会发生任何进一步的改变. 若不是使 *A*，*B* 同时与 *C* 达到热平衡，而是先使 *A*，*C* 间达到热平衡，再使 *B*，*C* 间达到热平衡 (在两种情况下，体系 *C* 的状态保持相同)；然后，当 *A*，*B* 经透热壁连接时，就会发现它们也处于热平衡. 以后我们将用"两个体系处于热平衡"的说法来表示两个体系处于这样的状态：如果用透热壁连接两体系，则合成体系就处于热平衡.

这些实验事实可以简述如下：与第三个体系处于热平衡的两个体系，彼此也处于热平衡. 按照 R. H. Fower 的提法，我们称这个**基本原理为热力学第零定律**.

1-6 温度的概念

考虑两个互为热平衡的体系，体系 A 的状态为 Y_1，X_1，体系 B 的状态为 Y'_1，X'_1。如果把体系 A 移开并改变其状态，则可找到 A 的另一状态 Y_2，X_2，它也与体系 B 原先的状态 Y'_1，X'_1 成热平衡，实验表明，体系 A 存在一组状态 Y_1，X_1；Y_2，X_2；Y_3，X_3；等，其中每一状态都与体系 B 的同一状态 Y'_1，X'_1 成热平衡。根据热力学第零定律，这些状态也彼此处于热平衡。作 YX 图，假设所有这些状态都处在如图 1-3 中 I 那样的曲线上。我们称该曲线为等温线。等温线是所有这类点的轨迹，这些点代表一体系与另一体系的一个状态处于热平衡的诸状态。尽管对简单体系的实验表明，等温线通常至少有一段是连续的，但是，我们并未对等温线的连续性作任何假设。

同样，对于体系 B，也可找到一组状态 Y'_1，X'_1；Y'_2，X'_2；等。它们全都与体系 A 的一个状态（Y_1，X_1）处于热平衡，因而彼此也互为热平衡。把这些状态画在图 1-3 的 $Y'X'$ 图中，它们都处在等温线 I′ 上。由第零定律得知，体系 A 在等温

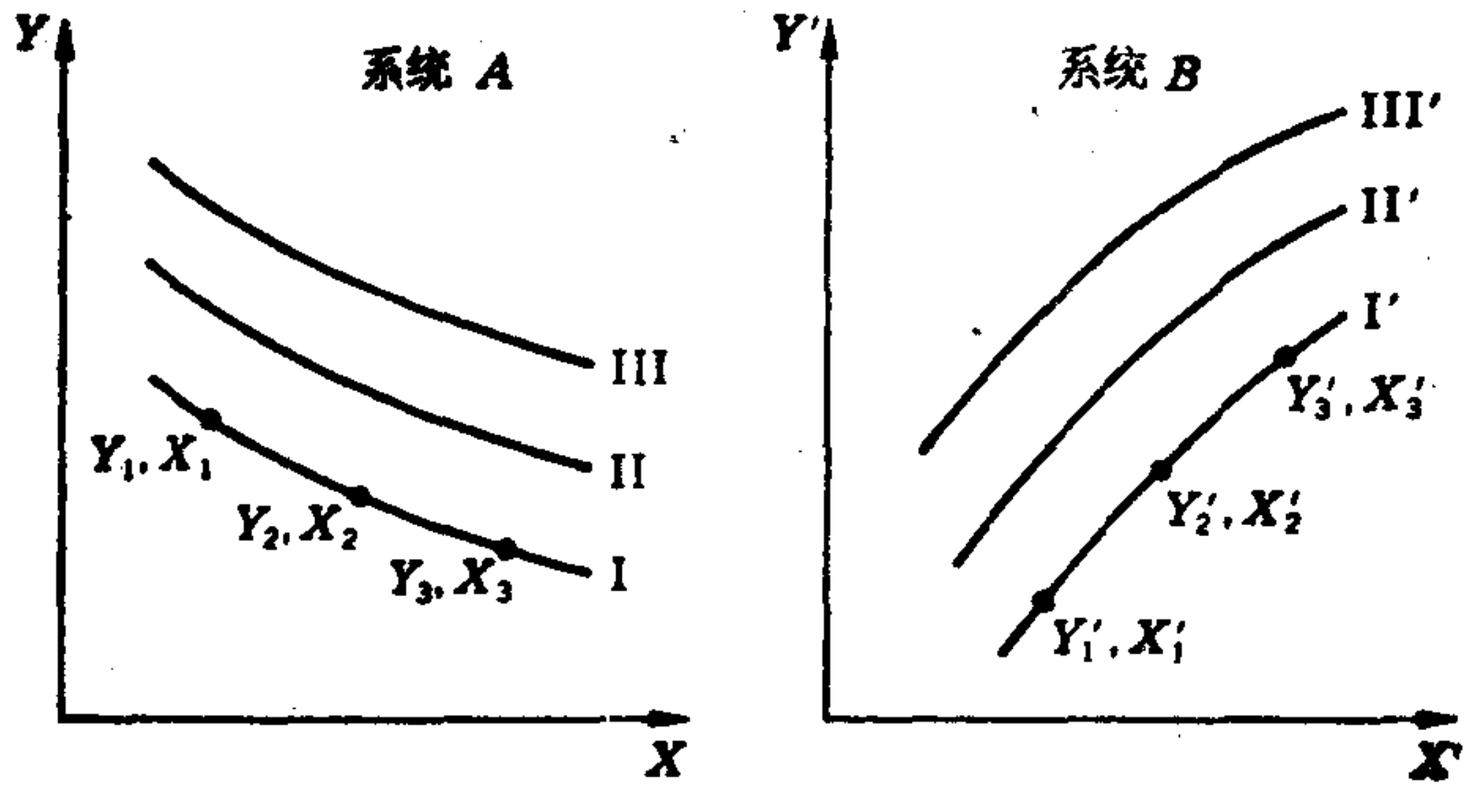


图 1-3 两个不同体系的等温线

线 I 上所有的状态与体系 B 在等温线 I′ 上所有的状态都处于热平衡.我们称曲线 I 和曲线 I′ 为这两个体系的对应等温线.

在不同的初始条件下重复上述实验，可得到体系 A 在曲线 II 上的另一组状态,其中每一状态都与体系 B 在曲线 II′ 上的每一状态处于热平衡. 按此方法，可得到体系 A 的一族等温线 I, II, III 等，以及体系 B 的对应等温线族 I′, II′, III′ 等. 重复运用第零定律,还可得到 C, D 等其它体系的对应等温线.

一切体系的对应等温线上的一切状态，都具有某种共同之处,即它们互为热平衡. 也可以说,处于这些状态的诸体系本身具有一个保证它们互为热平衡的属性. 我们称这个属性为温度. 体系的温度是决定该体系是否与其它体系处于热平衡的属性.

温度的概念可用更具体的方法引入. 当体系 A (坐标为 Y, X) 和体系 C (坐标为 Y'', X'') 隔开时，趋向热平衡的过程由这四个坐标的变化表征. 热平衡的终态可由四个坐标之间的某种关系来表示,这个关系可写成普遍的函数形式

$$f_{AC}(Y, X; Y'', X'') = 0. \qquad (1\text{-}1)$$

例如,若体系 A 是气体,坐标为 P (压强)和 V (体积)，遵从波义耳定律；体系 C 是与 A 同样的气体，坐标为 P'' 和 V''，则 (1-1) 式为

$$PV - P''V'' = 0.$$

同样，体系 B (坐标为 Y', X') 和体系 C 成热平衡可由关系式

$$f_{BC}(Y', X'; Y'', X'') = 0. \qquad (1\text{-}2)$$

表示. 这里 f_{BC} 可能与 f_{AC} 完全不同,但假设它们都是有良好性质的函数.

设由 (1-1) 式和 (1-2) 式解出 Y''，分别为

$$Y'' = g_{AC}(Y, X, X'')$$

和

$$Y'' = g_{BC}(Y', X', X''),$$

则

$$g_{AC}(Y, X, X'') = g_{BC}(Y', X', X''). \qquad (1\text{-}3)$$

根据第零定律，A 和 C 成热平衡及 B 和 C 成热平衡，意味着 A 和 B 也成热平衡．这后一事实应仅由体系 A 和体系 B 的坐标之间的某种关系表示，即

$$f_{AB}(Y, X; Y', X') = 0. \qquad (1\text{-}4)$$

(1-3) 式既然也表示相同的两种平衡情况，就应与 (1-4) 式一致，即必能简化成仅含有 $Y, X; Y', X'$ 的关系式．因此，(1-3) 式中的额外坐标 X'' 必能消去而简化为

$$h_A(Y, X) = h_B(Y', X').$$

因体系 A，C 与 B 成热平衡，再次运用同样的论证，最后得出，当三个体系成热平衡时，

$$h_A(Y, X) = h_B(Y', X') = h_C(Y'', X''). \qquad (1\text{-}5)$$

换言之，对于每一组坐标，都有一个函数存在；当各体系互为热平衡时，这些函数的值相等．这些函数的共同值 t，就是所有体系共同的经验温度．

$$\boxed{t = h_A(Y, X) = h_B(Y', X') = h_C(Y'', X'').} \qquad (1\text{-}6)$$

关系式 $t = h_A(Y, X)$ 只是体系 A 的一条等温线(例如，图 1-3 中的曲线 I) 的方程．取不同的 t 值，就得到不同的曲线，例如图 1-3 中的曲线 II.

一切互为热平衡的体系的温度可用一个数值表示．建立温标只不过是采用一套规则对某一组对应等温线指定一个数值，而对不同组的对应等温线指定不同的数值．

1-7 温度的测量

为了建立一种经验温标，我们选择坐标为 Y, X 的某一

体系作为标准体系，并采用一套规则对与该体系每一条等温线相关联的温度指定一个数值. 这个标准体系称为温度计. 对于每一个与温度计处于热平衡的其它体系，我们指定相同的温度值. 最简单的做法是，在 YX 平面上选取任意一条方便的路径,例如，图 1-4 中的虚线 $Y = Y_1$，它和各等温线相交于 Y 坐标相同，X 坐标不同的各点,取这些交点的 X 坐标的某一简便函数作为与各等温线相关联的温度. 坐标 X 称为测温属性，而测温函数 $\theta(X)$ 的形式就规定了温标. 有六类较重要的温度计,各有自己的测温属性,如表 1-1 所示.

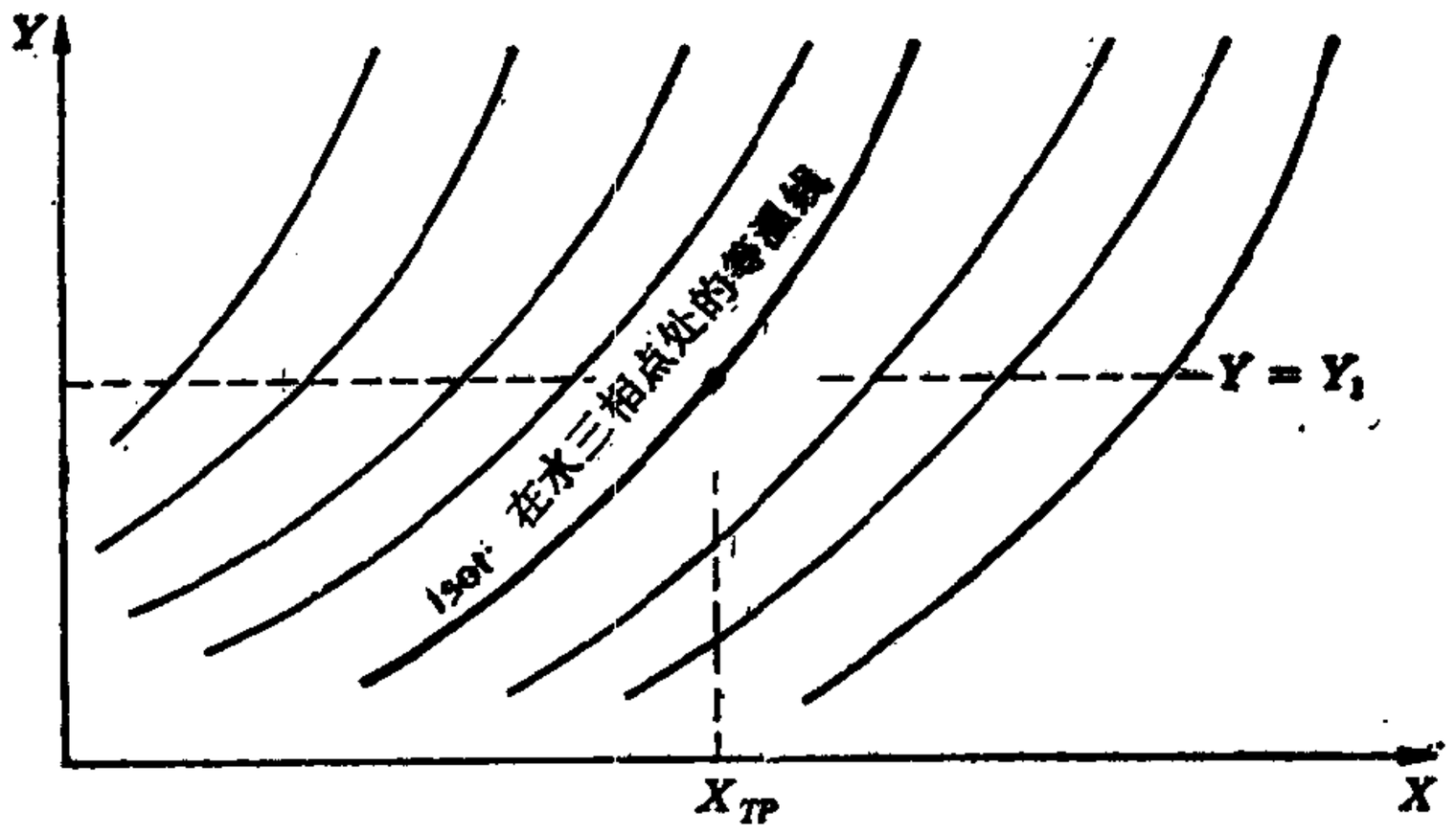


图 1-4　建立温标就是对一任意选定的标准体系（即温度计）的各条等温线指定一组数值

表 1-1　几种温度计及其测温属性

温 度 计	测温属性	符　号
气体(体积恒定)	压强	P
电阻器(张力恒定)	电阻	R'
温差电偶(张力恒定)	温差电动势	$\mathscr{E}$
氦蒸气(饱和)	压强	P
顺磁盐	磁化率	χ
黑体辐射	辐射度	$\mathscr{R}_{B,\lambda}$

设 X 代表表 1-1 中列出的任一测温属性，并随意认定温度 θ 与 X 成正比以定义温标.这样一来，温度计及与之热平衡的一切体系的共同温度为

$$\theta(X) = aX \quad (Y \text{ 为常数}). \tag{1-7}$$

应该指出，当把这个随意规定的关系应用于不同类型的温度计，甚至应用于同类温度计中不同的体系时，一般都会导致不同的温标. 这样，归根结底，我们要么完全随意地，要么以某种合理的方法去选择某一类温度计和某一个特定的体系（或一类体系），作为标准的测温器件. 但是，不管选择什么作标准，都必须规定 a 的数值；只有这样做了之后，我们才有了温度 $\theta(X)$ 和测温属性 X 之间的数值关系.

(1-7) 式普遍适用于与温度 $\theta(X)$ 待测定的体系相接触的温度计. 因而当温度计与一随意选取的且处于某一易再现状态的标准体系相接触时，(1-7) 式自然也成立；这种随意选定的标准体系的易再现状态称为固定点. 自 1954 年以来，只采用一个标准固定点，即水的三相点. 水的三相点是指纯水以冰、液体和蒸汽的平衡混合物而存在时的那个状态. 任意指定这个状态存在时的温度为 273.16 开尔文，简写为 273.16 开. 现在由 (1-7) 式解出 a，得

$$a = \frac{273.16\,\text{开}}{X_{TP}}, \tag{1-8}$$

式中下标 TP 表示测温属性 X_{TP} 在水的三相点温度下的值. 考虑到 (1-8) 式，(1-7) 式的一般形式可写成

$$\theta(X) = 273.16\,\text{开}\,\frac{X}{X_{TP}} \quad (Y \text{ 为常数}). \tag{1-9}$$

水的三相点温度是测温学的标准固定点. 为了获得三相点，将纯度最高、同位素成分与海水大致相同的水蒸馏进入图 1-5 所示的容器内，抽尽空气后将容器密封，借助于内阱里冰

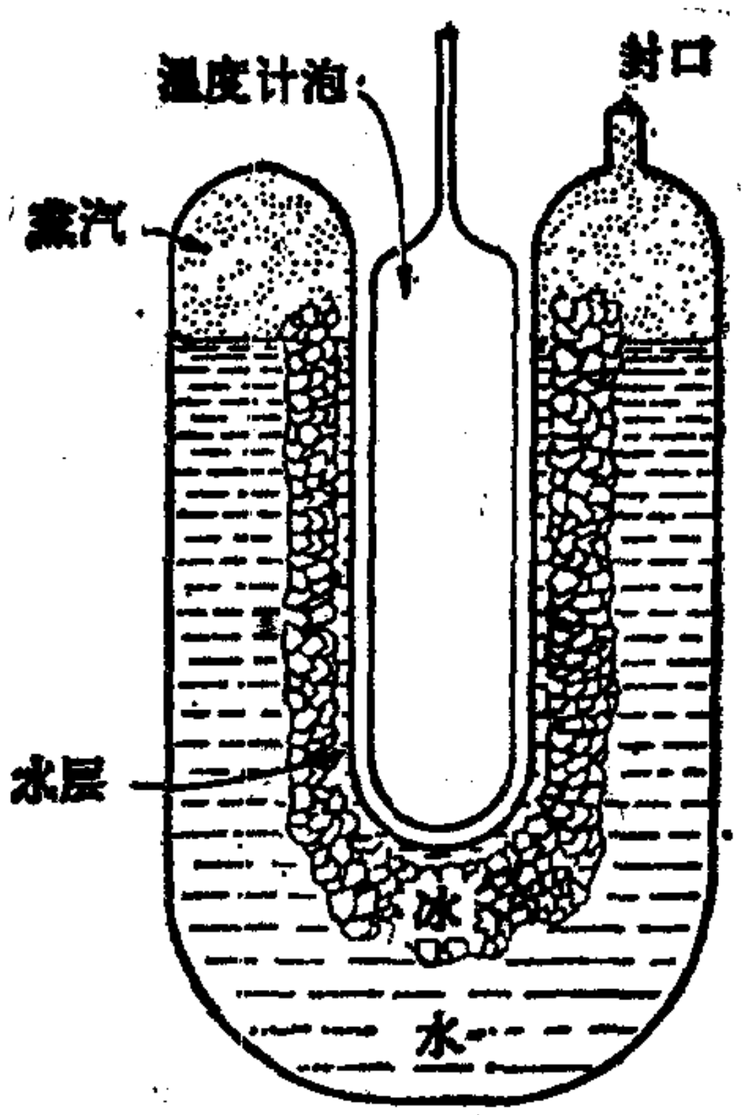


图 1-5　三相点管

水混合物使阱周围形成一层冰．当用温度计泡代替冰水混合物时，邻近的冰就融化掉一薄层．只要固、液、汽三相平衡共存，体系就处于三相点．

1-8　几种温度计的比较

对表 1-1 中列出的前三种温度计，应用上节概述的原理，我们得到三种不同的测温方法．对于体积恒定的气体有

$$\theta(P) = 273.16\frac{P}{P_{TP}} \text{ 开} \qquad (V \text{ 为常数});$$

对于电阻器有

$$\theta(R') = 273.16\frac{R'}{R'_{TP}} \text{ 开};$$

对于温差电偶有

$$\theta(\mathscr{E}) = 273.16\frac{\mathscr{E}}{\mathscr{E}_{TP}} \text{ 开}.$$

现在设想作一组试验，用这三种温度计同时测量一给定

表 1-2　几种温度计的比较

固定点	铜-康铜温差电偶		铂电阻温度计		定容 H_2 温度计		定容 H_2 温度计	
	$\mathscr{E}$,毫伏	$\theta(\mathscr{E})$	R', 欧姆	$\theta(R')$	P, 千帕†	$\theta(P)$	P, 千帕†	$\theta(P)$
N_2(NBP)	0.73	32.0	1.96	54.5	184	73	29	79
O_2(NBP)	0.95	41.5	2.50	69.5	216	86	33	90
CO_2(NSP)	3.52	154	6.65	185	486	193	73	196
H_2O(TP)	$\mathscr{E}_{TP}=6.26$	273	$R'_{TP}=9.83$	273	$P_{TP}=689$	273	$P_{TP}=101$	273
H_2O(NBP)	10.05	440	13.65	380	942	374	139	374
Sn(NMP)	17.50	762	18.56	516	1287	510	187	505

† 1 帕=1 牛顿/米^2，1 大气压=101.3 千帕.

体系的温度，结果的比较如表 1-2 所示。词首缩写 NBP 代表正常沸点，即液体在大气压下沸腾时的温度；NMP 代表正常熔点；NSP 代表正常升华点；TP 代表三相点。表中所列数值不是精确值，例如 273.16 简写为 273。比较各 θ 栏可见，除水的三相点外，在任一固定点，不同温度计的结果并不一致，甚至两个氢温度计的测定值也略有差异。但是，低气压下各种气体温度计间的差异大为减小，因此气体温度计被选为标准温度计，用它来规定经验温标。

1-9 气体温度计

图 1-6 是定容气体温度计的示意图。世界各地的标准局

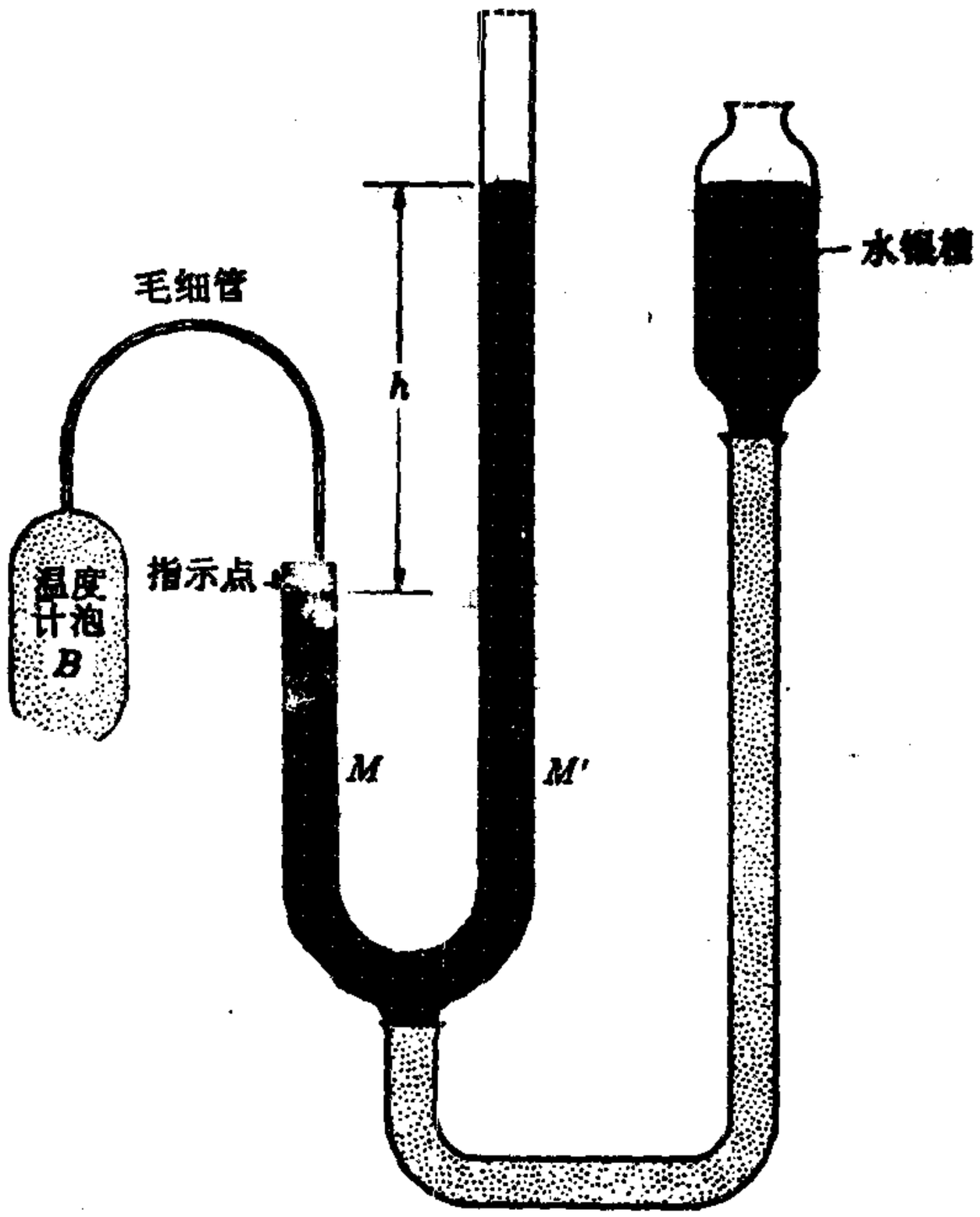


图 1-6 定容气体温度计示意图。上下移动水银槽，使左侧的水银柱弯月面总与指示点接触。温度计泡内的压强等于 h 加大气压强

和研究所使用的气体温度计，其材料、结构和大小各不相同，取决于所用气体的性质及待测温度的范围．温度计泡B通常用铂或铂合金制成，内盛测温气体，并经由一毛细管与水银柱M连通．在水银柱M的上方装有一根小指示针．升降水银槽调节水银柱M的高度，使水银面刚好与针尖(指示点)接触，以保持泡内测温气体体积不变．当M刚好触及针尖时，M上方的空间叫做死空间（dead space）或干扰体积（nuisance volume)．在温度计泡由待测温度的体系包围和由三相点水包围两种情况下，测量两个水银柱M和M'的高度差h。

考虑到有下列误差源存在，对各种压强测值必须进行修正：

1. 在死空间（及任何其它干扰体积）内，气体的温度与温度计泡内气体的温度不同。

2. 在连结温度计泡和压强计的毛细管内，气体有一温度梯度，即温度不是均一的。

3. 当温度和压强改变时，温度计泡和毛细管的体积及各干扰体积都随之改变。

4. 若毛细管的直径小到可以同气体分子的平均自由程相比较，毛细管内将有压强梯度存在(克努普效应)。

5. 有些气体被吸附在温度计泡和毛细管壁上，温度越低，吸附作用越强。

6. 压强计内的水银有某些温度效应和可压缩效应。

近年来，气体温度计的设计有许多重大改进，其中两项如图 1-7 所示．在新结构中，温度计泡内的测温气体不再直接与压强计的水银柱连通，而是有两部分气体——测温气体和测压气体，由隔膜隔开．测温气体在隔膜一侧以一压力作用于隔膜上；测压气体作用于隔膜的另一侧，并与压强计连通．隔膜自身又充当电容器的一块极板．电容器的另一极板固定在隔

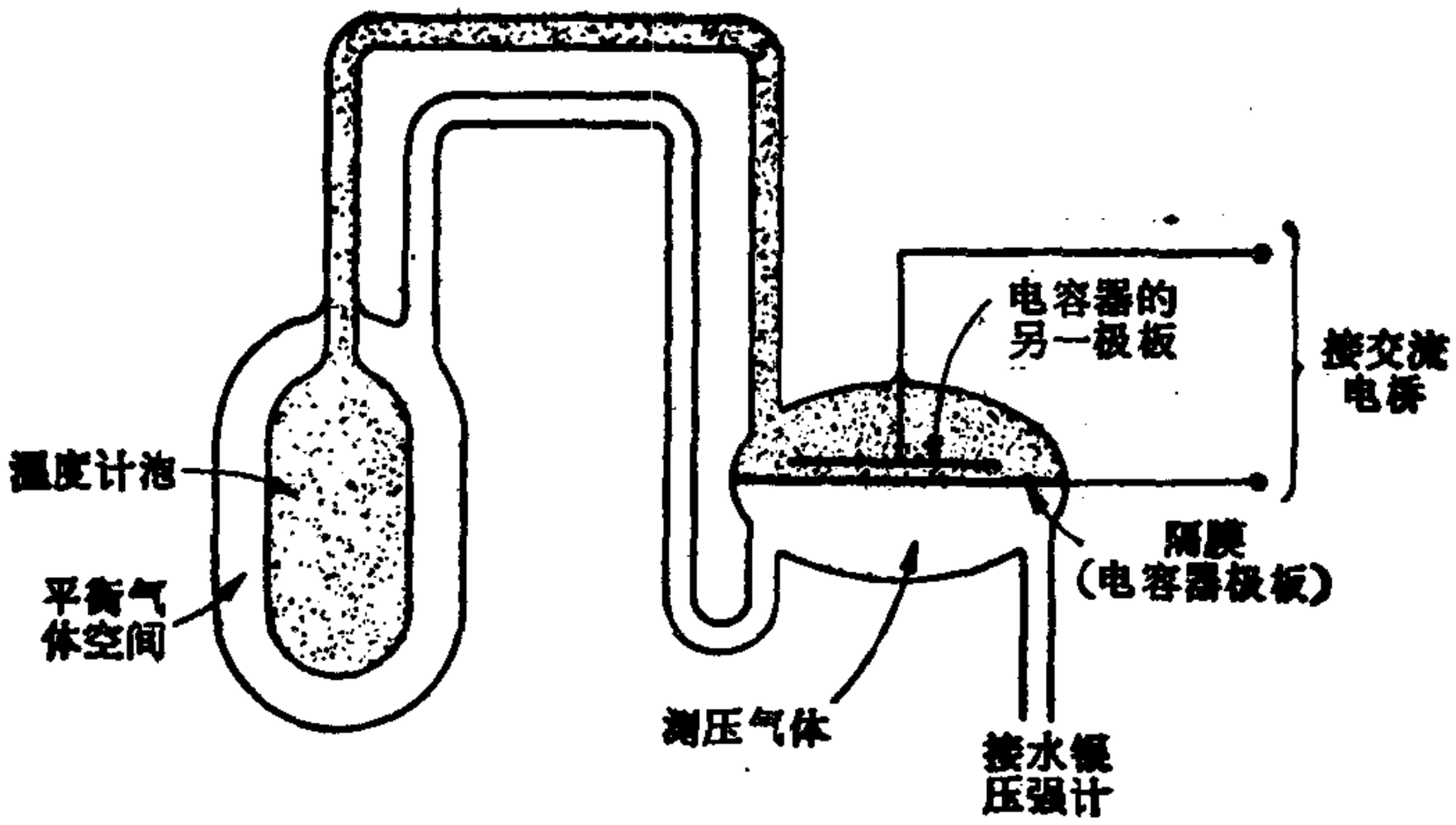


图 1-7　美国国家标准局使用的气体温度计中
两项改进的示意图

膜附近. 隔膜两侧的压强差将引起隔膜微微移动，使电容值改变. 电容值的变化可由交流电桥测量. 在标准大气压下，可检测到百万分之一的压强差. 当隔膜无偏移时，测压气体和测温气体的压强相同，这时压强计的读数指示温度计泡内气体的压强.

画在图 1-7 中的另一点改进是包围温度计泡的平衡气体空间. 测压气体充满该空间. 这样，在读取压强计读数时，不存在任何会使温度计泡大小改变的净力，因而毋需进行温度计泡体积随压强变化的修正.

水银压强计的改进最大. 与图 1-6 中描绘的旧装置不同，这里由于死空间与各水银柱管的管径无关，因而可以加大管径，使各水银弯月面变得很平. 以水银的弯月面作电容器的一块极板，另一块极板固定在它的附近，用交流电桥测量电容，可以确定水银面的位置. 两个水银柱的高度差用块规测量. 压强测量精度可达万分之几毫米汞柱，即百分之几帕[1].

1) 1 帕 = 1 牛顿/米^2 = 10 达因/厘米^2.

1-10 理想气体温度

假设定容气体温度计的温度泡内充入适量气体，使得在将温度计泡置于三相点的水中时气体压强为 $P_{TP}=120$ 千帕. 固定体积 V 不变，按下列程序进行实验：

1. 用在 1 标准大气压下凝结的水蒸汽包围温度计泡，测量气压 P_s，计算

$$\theta(P_s)=273.16\text{开}\frac{P_s}{120}.$$

2. 抽出部分气体，使 P_{TP} 减小；例如，减到 60 千帕. 测量新的 P_S 值，计算新的 θ 值，

$$\theta(P_S)=273.16\text{开}\frac{P_s}{60}.$$

3. 继续减少温度计泡内的气体，使 P_{TP} 和 P_S 越来越小，例如使 P_{TP} 为 40 千帕，20 千帕等. 对于每一个 P_{TP} 值，计算相应的 $\theta(P_S)$.

4. 作 $\theta(P_S)$ P_{TP} 图，将所得曲线外推到 θ 轴，即到 $P_{TP}=0$ 处. 从图上读出

$$\lim_{P_{TP}\to 0}\theta(P_S).$$

图 1-8 画出了一系列这类试验的结果. 实验分别用三种不同气体测量凝结水蒸汽和另一温度下的 $\theta(P)$ 值. 这个图告诉我们，尽管在通常的 P_{TP} 下定容气体温度计的读数与气体的性质有关，但当 P_{TP} 减小并趋于零时，所有气体都指示同一温度.

因此，我们可用下式定义理想气体温度 θ，

$$\boxed{\theta=273.16\text{开}\lim_{P_{TP}\to 0}\frac{P}{P_{TP}}\ (V\text{为常数}).}\qquad(1\text{-}10)$$

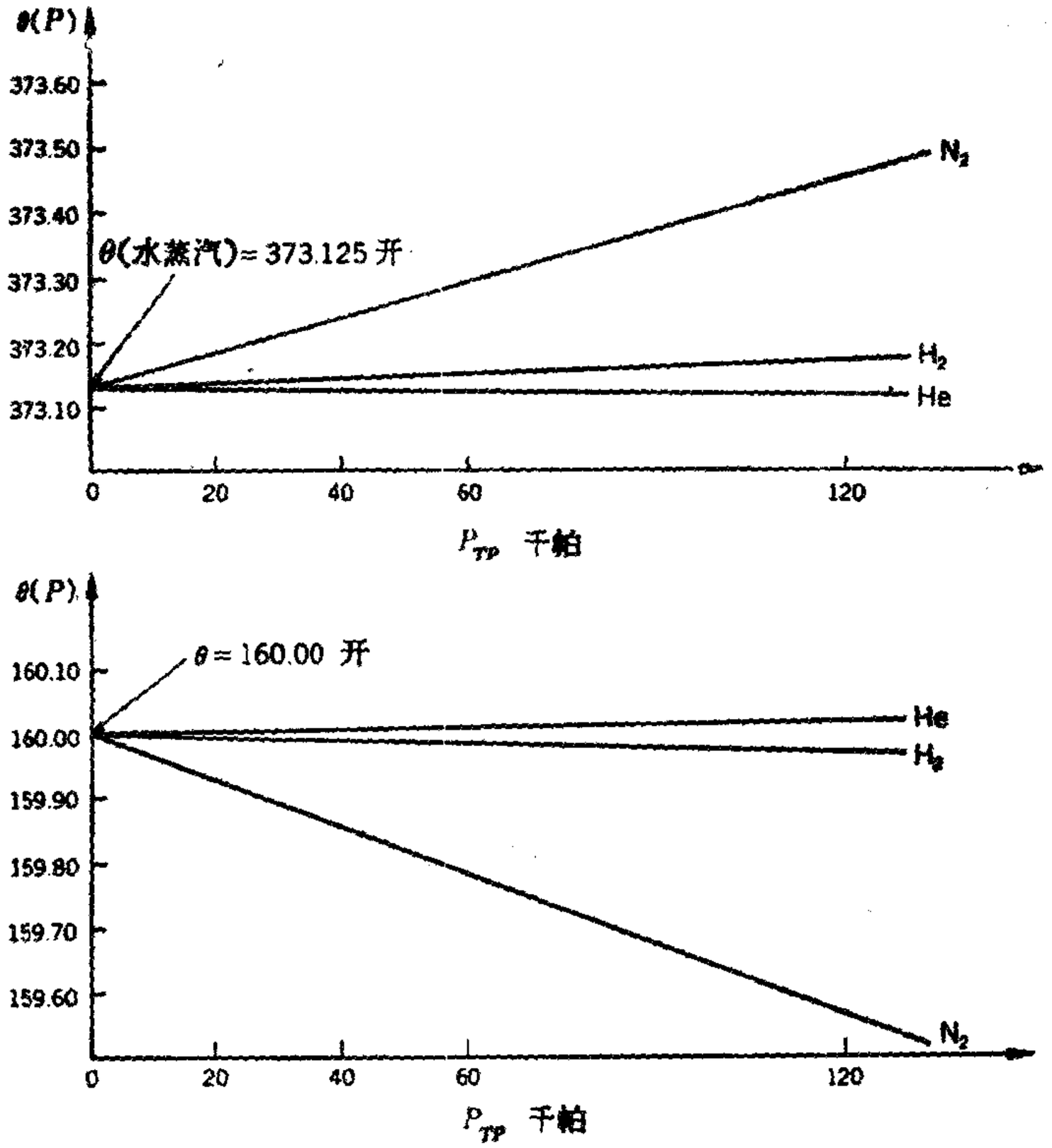


图 1-8　使用不同气体定容温度计在各种 P_{TP} 值下关于凝结水蒸汽温度的读数和一个试验物体温度的读数

理想气体温标虽然与任何特定气体的性质无关，但一般说来，它毕竟仍依赖于气体的共性．由于下述两个原因，氦是最有用的测温气体．高温时，氦气不能透过铂壁扩散出去，而氢会扩散．此外，氦的液化温度低于任何其它气体．因此，氦温度计可以用来测量任何其它气体温度计不能测量的低温度．

气体温度计可以测量的最低理想气体温度约为 0.5 开，

这是用低压 He^3 测得的. 温度 $\theta = 0$ 至此尚未定义. 在第七章里,我们将引进开尔文温标,它与任何特殊物质的属性无关. 我们将证明,在气体温度计可以使用的温度范围内,理想气体温标和开尔文温标是等同的. 我们提前使用这一结果,在理想气体温度后面写"开". 在第七章里,我们还将说明,在开尔文温标中绝对零度是如何定义的. 到那时,"绝对零度"一词才有意义. 在很多基础物理教本中流行着这样一种说法: 当温度 $T = 0$ 时, 分子的一切运动都将停止. 必须强调指出,这种说法是完全错误的. 首先,它包含了一个把纯宏观的温度概念和微观的分子运动概念联系起来的假设, 而这类假设正是一个普遍理论所必须避免的. 其次, 在统计力学中,当需要把温度和分子活动关联起来时, 人们发现, 经典统计力学必须用量子力学加以修正,而修正后的结果是,物质的分子在绝对零度时具有有限值的动能,叫做零点能.

1-11 摄氏温标

摄氏温标每一度的大小与理想气体温标相同, 但它的零点移到使水的三相点温度为 0.01 摄氏度,缩写成 0.01℃. 若用 t 表示摄氏温度,则

$$\boxed{t(℃) = \theta(开) - 273.15.} \qquad (1\text{-}11)$$

所以,水蒸汽在标准大气压下凝结时的摄氏温度为

$$t_S = \theta_S - 273.15.$$

从图 1-8 读出 θ_S, 得

$$t_S = 375.125 - 273.15 = 99.975℃.$$

冰点是冰和有饱和空气的液态水在标准大气压下平衡时的温度. 对于冰点进行的类似测量表明, 在摄氏温标上这个温度是 0.00℃. 不过,应当指出,在用图 1-8 中示出的外推法

确定截距时，总会给上述两个温度的测量值带来实验上的不确定性．按定义，唯一固定的摄氏温度是水的三相点温度．

1-12 电阻测温术

由细长金属丝制作的电阻温度计，通常是将金属丝绕在一个特制的细框架上，以避免金属丝冷却收缩时产生过度的应力．在某些特殊情况下，也可把金属丝直接绕在待测物体上，或放入待测物体内． 在极低的温度区域，电阻温度计通常由小的碳质无线电电阻器或掺砷锗晶体做成，并封入充氦盒内．它们可焊在待测物体表面，或放入专为测温而钻成的小孔内．

测量电阻时，通常让一已知的定值电流通过温度计，用很灵敏的电位计测量两端的电位差．典型的电路示于图 1-9．一个标准电阻器与温度计串联，其两端电位差由监测电位计测量．调节电阻器，使标准电阻两端的电位差恒定不变，以维持电流为定值．

铂电阻温度计可在 — 250—1200℃ 温区内进行极精确

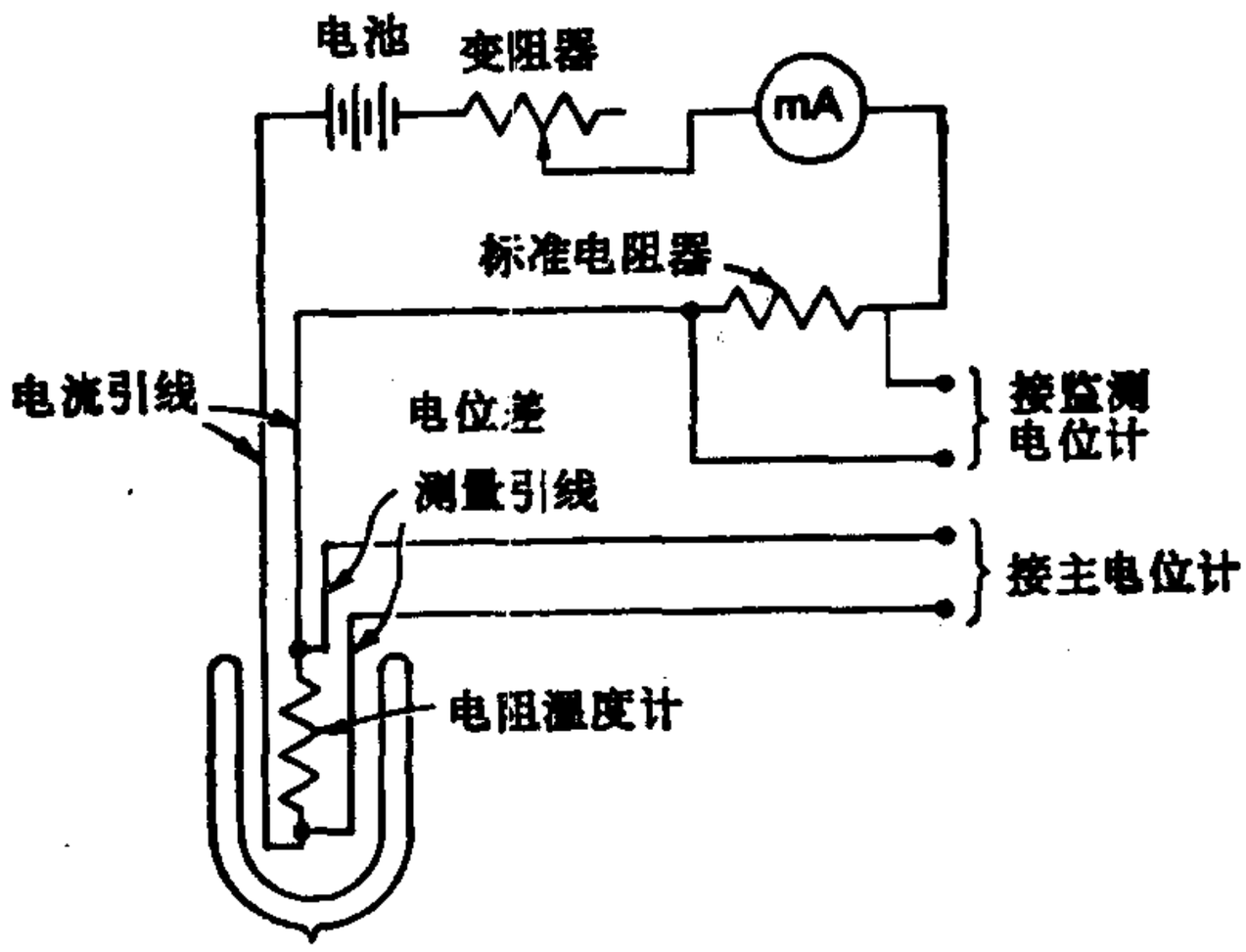


图 1-9 测量电阻温度计电阻的电路图．
有一恒定电流通过温度计

的温度测量. 为了标定这种仪器，必须测量不同已知温度下的 R'_{Pt} 值，并把测量结果表示成经验公式. 在限定的温区内，常用如下的二次方程：

$$R_{Pt} = R'_0(1 + At + Bt^2),$$

式中 R'_0 是铂丝放在三相点水中的电阻值；A，B 是常数，t 是经验摄氏温度.

1-13 温差电偶

温差电偶的正确使用方法如图 1-10 所示. 温差电动势由电位计测量. 通常电位计必须离待测物体一段距离，所以在测试接头附近要放一个参考接头. 参考接头由两个接有铜线的接点构成，其温度维持在冰的熔点. 这种装置使得能用铜线接到电位计上去. 电位计的接线柱一般是黄铜制品. 因而，在电位计上又有两个铜-黄铜温差电偶. 不过，只要两个接线柱的温度相同，这两个铜-黄铜温差电偶就不会引起误差.

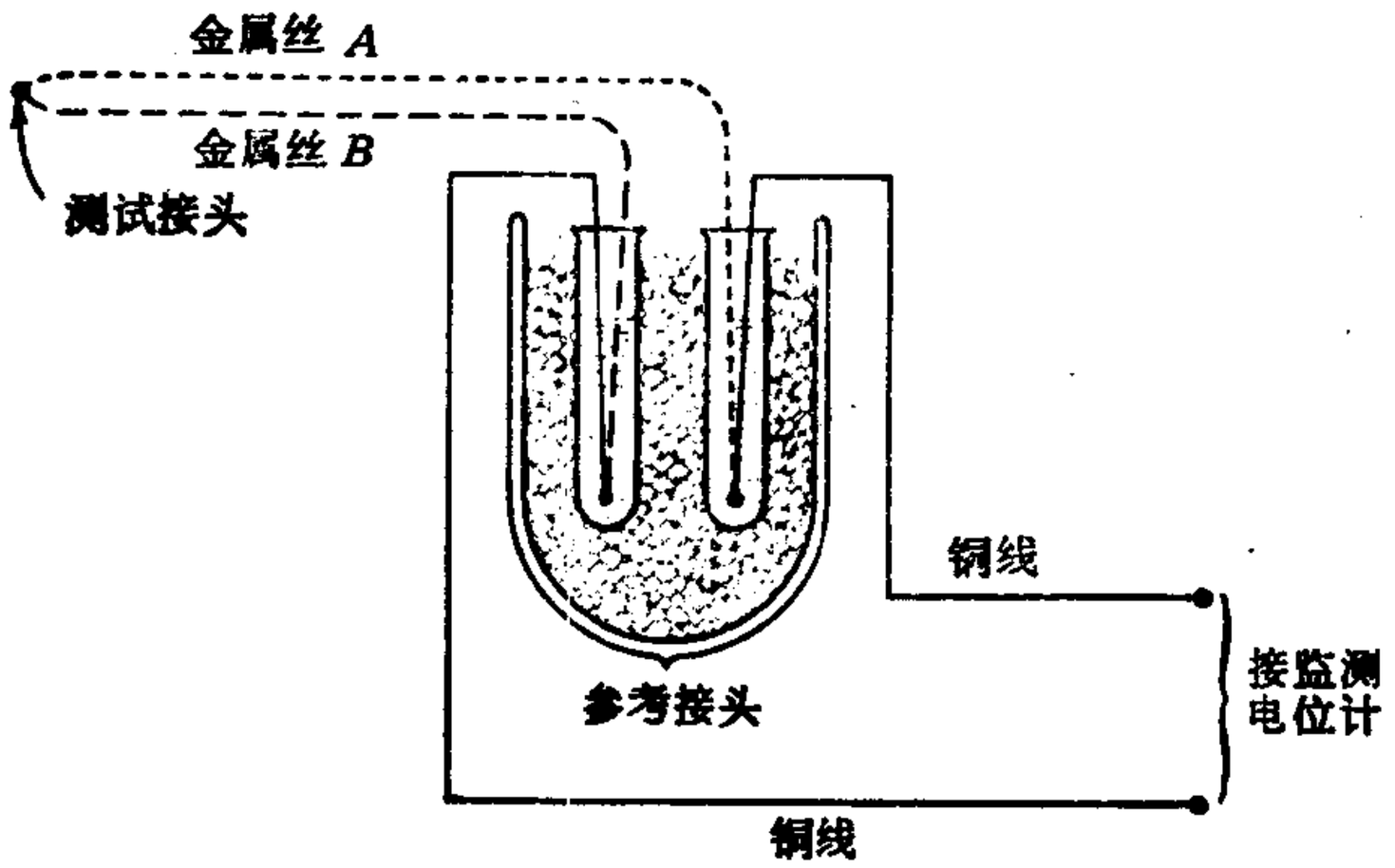


图 1-10 温差电偶和参考接头. 温差电偶由金属丝 A 和 B 作成. 参考接头由两个接有铜线的接点构成. 铜线接到电位计上

在标定温差电偶温度计时，将参考接头的温度固定在0 ℃，测量各种已知温度下的温差电动势．大多数温差电偶的测量结果常常可以用下面的三次方程来代表：

$$\mathscr{E} = a + bt + ct^2 + dt^3,$$

式中$\mathscr{E}$是温差电动势，常数 a, b, c, d 因温差电偶而异．在限定的温度范围内，二次方程常常已经足够精确．温差电偶的测温范围取决于它的组成材料．铂-10% 铑/铂温差电偶的测温范围是 0—1600℃．温差电偶的质量小，能很快与待测温度的体系达到热平衡，容易跟踪温度的变化．这是温差电偶的优点．但是，它的测量精度不及铂电阻温度计．

1-14 1968 年国际实用温标（IPTS-68）

使用理想气体温度计作热力学温度的例行标定或常规测定是不实用的．所以，在 1927 年举行的第七届度量衡大会上，正式通过了国际实用温标，以便为标定科研及工业仪器提供一种简易快速的方法．1948 年和 1960 年，又两度对该温标作了修订．

1968 年国际实用温标（IPTS-68）与 1975 年修订后的一样，是由一组用定容气体温度计测定的固定点和一组在各固定点之间用内插法得到的点构成的．虽然制定 IPTR-68 的目的不是为了取代理想气体温标或摄氏温标，但是，它编制得与理想气体温标或摄氏温标极为相近，这些温标之间的差异是在 1975 年所达到的测量精度以内．

使用气体温度计精确测定温度需要数以月计的艰苦的实验工作和数学计算，而一当测量工作完成，它就成为一个国际事件．这类工作发表在物理杂志上，最后收入物理常数表中．一些物质的正常沸点（NBP）温度、正常熔点（NMP）温度以及某些平衡态温度已经测定，结果列于表 1-3 中．

表 1-3　IPTS-68 中固定点的温度

固　定　点†		T，开	t，℃
标准	水的三相点	273.16	0.01
定义固定点	平衡氢的　TP		
	在 33330.6 帕下平衡氢的 BP	17.042	—256.108
	平衡氢的 NBP	20.28	—252.87
	氖的 NBP	27.102	—246.048
	氧的 TP	54.361	—218.789
	氩的 TP	83.798	—189.352
	氧的 NBP	90.188	—182.962
	水的 NBP	373.125	99.975
	锡的 NMP	505.074	231.924
	锌的 NMP	692.664	419.514
	银的 NMP	1235.08	961.95
第二类参考点	正常氢的 TP	13.965	—259.194
	正常氢的NBP	20.397	—252.753
	氖的 TP	24.561	—248.589
	氮的 TP	63.146	—210.004
	氮的 NBP	77.344	—195.806
	氩的 NBP	87.294	—185.856
	二氧化碳的 NSP	194.674	—78.476
	汞的 NMP	234.314	—38.836
	冰同含有饱和空气的水平衡	273.15	0
	苯氧基苯	300.02	26.87
	苯酸	395.52	122.37
	铟的 NMP	429.784	156.634
	铋的 NMP	544.592	271.442
	镉的 NMP	594.258	321.108
	铅的 NMP	600.652	327.502
	汞的 NBP	629.81	
	硫的 NBP	717.824	444.674
	锑的 NMP	903.905	630.755
	铝的 NMP	933.61	660.46
	铜的 NMP	1358.03	1084.88
	镍的 NMP	1728	1455

续表

	固定点†	T,开	t, ℃
标　　准	水的三相点	273.16	0.01
	钴的 NMP	1768	1495
	钯的 NMP	1827	1554
	铂的 NMP	2047	1769
	铑的 NMP	2236	1963
	铟的 NMP	2720	2447
	铌的 NMP	2750	2477
	钼的 NMP	2896	2623
	钨的 NMP	3695	3422

† 正常沸点（NBP）和正常熔点存在于 101325 帕（1 标准大气压）下.

IPTS-68 的下限温度是 13.81 开，即平衡氢的三相点.在这个温度以下，该温标未作定义.在金的凝固点（1337.58 开）以上，使用与普朗克辐射公式有关的光学方法. 13.81—1337.58 开温度间隔分成如下三个大段：

1. 从 13.81 开到 273.15 开. 采用经过退火的无应力的铂电阻温度计.本温区又分为四个小段.在每一小段内，自表1-3选取几点规定的固定点，测量温度计在这些固定点的电阻值.测得的电阻值与已列成表的参考函数之间的差异，用 T 或 t 的多项式拟合. 这样确定的多项式就用来作为将所测的 R 值转换成温度的内插公式.

2. 从 273.15 开到 903.89 开. 使用与第一温度段同样的铂电阻温度计. 采用的多项式是 t 作为 R 的函数. 多项式中的常数由测量在水的三相点、水的正常沸点及锌的正常凝固点下的 R 值确定.

3. 从 903.89 开到 1337.58 开. 热电偶的一根金属丝是指定纯度的铂丝，另一根是由 90% 铂和 10% 铑合金作成. 热电偶有一个接头维持在 0 ℃. 电动势 e 用公式

$$e = a + bt + ct^4$$

表示，其中 a，b 和 c 由 903.89 ± 0.2 开（此温度是用铂电阻温度计确定的）和银及金的正常凝固点下 e 的测定值算得。

习　　题

1-1 体系 A，B 和 C 都是气体，坐标分别为 P，V；P'，V 和 P''，V''。当 A 和 C 处于热平衡时，发现方程式

$$PV - nbp - P''V'' = 0$$

成立；当 B 和 C 处于热平衡时，关系式

$$P'V' - P'V'' + \frac{nB'P''V''}{V'} = 0$$

成立。 n，b，B' 都是常数。

（a）设 t 是经验温度，问热平衡时彼此相等且各又都等于 t 的三个函数是什么？

（b）表示 A 与 C 之间热平衡的关系式是什么？

1-2 体系 A 和 B 是顺磁盐，坐标分别为 $\mathscr{H}$，M 和 $\mathscr{H}'$，M'。体系 C 是气体，坐标为 P，V。当 A 和 C 成热平衡时，发现方程式

$$4\pi nRC_C\mathscr{H} - MPV = 0$$

成立。当 B 和 C 成热平衡时，有

$$nR\Theta M' - 4\pi nRC_C'\mathscr{H}' - M'PV = 0,$$

式中、n、R、C_C、C_i' 及 Θ 都是常数。

（a）热平衡时彼此相等的三个函数是什么？

（b）令这三个函数的每一个都等于理想气体温度，试问其中任一个函数是否就是第二章中讨论的状态方程。

1-3 下表中上行的数字代表定容气体温度计泡浸入水的三相点管时泡内气体的压强（已进行死空间和泡的热膨胀等修正）。下行代表泡由一温度恒定但数值未知的物质包围时相应的压强读数。试计算此物质的理想气体温度（取五位有效数字）。

P_{TP}，毫米汞柱	1000.0	750.00	500.00	250.00
P，毫米汞柱	1535.3	1151.6	767.82	383.95

1-4　一特定碳质电阻器的电阻遵从方程

$$\sqrt{\frac{\log R'}{\theta}} = a + b\log R',$$

其中 $a = -1.16$, $b = 0.675$.

(a) 在液氦低温恒温器中，发现电阻值恰为 1000 欧姆，问温度是多少?

(b) 在 1000—30,000 欧姆电阻范围内作 R' 对 θ 的 log-log 图(即 $\log R'-\log\theta$ 图).

1-5　掺杂锗晶体的电阻遵从方程

$$\log R' = 4.697 - 3.917\log\theta.$$

(a) 在液氦恒温器中，测得锗晶体的电阻是 218 欧. 问温度是多少?

(b) 在 200—30,000 欧姆电阻范围内作 R 对 θ 的 log-log 图.

第二章　简单热力学体系

2-1　热力学平衡

假设对一热力学体系已进行了若干实验，且确定了宏观描述所必需而又充分的坐标．只要这些坐标以任何方式发生变化，不管这种变化是自发发生的或是由外界的影响所引起，我们就说该体系经历了状态的变化[1] (a change of state)．若一体系不受环境的任何影响，则说该体系是孤立的．在热力学的实际应用中，孤立系并不重要．通常，我们必须研究受到环境某种影响的体系．一般说来，环境可以对体系施力，或使体系与处于某一确定温度的物体接触．当体系的状态变化时，在体系和其环境之间常常有相互作用发生．

当体系内部以及体系与环境之间均无任何未被平衡的力时，则说该体系处于力学平衡态．当这些条件不满足时，则体系自身或者体系与环境两者就会经历状态的变化；只有当力学平衡恢复时，这种变化才会停止．

一个处于力学平衡的体系，如果不发生内在结构的自发变化(如化学反应)或物质从体系的一部分向另一部分的转移(如扩散、溶解)，即使是缓慢的变化或转移也不发生，则说该体系处于化学平衡态．一个不处于化学平衡的体系就要经历状态的变化；在某些情况下，这种变化极为缓慢．当达到化学平衡时，变化就停止．

1）切勿与初等物理学的术语相混淆．在初等物理学中，“状态的变化”一词常用来表示由固体到液体的转变或由液体到气体的转变等．在热力学术语中，这类变化称为相变．

若一个处于力学平衡和化学平衡的体系由透热壁与环境隔开，且体系的坐标不自发变化，则体系处于热平衡．热平衡时，体系各部分的温度相同，并且这个温度也与环境温度相同．当这些条件不满足时，就会发生状态的变化，直到达到热平衡为止。

当这三种平衡条件都满足时，则说体系处于热力学平衡态．显然，在这种情况下，无论体系还是环境的状态都不会有任何变化的趋向．热力学平衡态可由不含时间的宏观坐标，即由热力学坐标描述．经典热力学不讨论任何涉及过程发生速率的问题．这类问题由其它分支学科，如气体分子运动论、流体力学及化学动力学研究。

在构成热力学平衡的三类平衡中，当有任何一类平衡条件不满足时，则说体系处于非平衡态．当体系内部或体系与其环境之间有未被平衡的力存在时，可能发生下列现象：加速、湍流、涡流、波动等．当这些现象在进行时，体系经历若干非平衡态．如果我们试图对其中任一非平衡态进行宏观描述，就会发现体系各部分的压强是不同的．整个体系没有单一的压强．同样，在体系温度与环境温度不同的情况下，就会形成非均匀的温度分布，整个体系没有单一的温度．因而我们得出结论，当力学平衡条件和热平衡条件不满足时，体系所经历的诸态不能用指示体系整体的热力学坐标描述．

然而决不能得出结论说，我们在处理这种非平衡态时完全无能为力．如果我们把体系分割成大量的小物质元，就可找到能够近似地对每一物质元作宏观描述的热力学坐标．对处于力学平衡和热平衡但不处于化学平衡的体系，还有一些特殊的研究方法．所有这些特殊方法我们将在以后讨论．现在只研究处于热力学平衡的体系。

为简单计，设想有一质量恒定的气体盛在一容器内，它的

压强、体积和温度可以容易地进行测量. 如果将体积固定在某一任意值，并且使温度处于某一任意选定的值，那么我们就完全不能改变压强了. V 值和 θ 值一经选定，平衡时的 P 值自然就决定了. 同样，若任意选定 P 和 θ，则平衡时的 V 值也就固定了. 这就是说，P，V 和 θ 这三个热力学坐标中只有两个是独立变量. 这就意味着存在一个联系这三个热力学坐标的平衡方程，它使其中一个热力学坐标失去独立性. 这样的方程称为状态方程. 每一个热力学体系都有自己的状态方程，尽管在某些情况下，各坐标间的关系可能很复杂，以致不能用简单的数学函数来表示.

状态方程表示一体系区别于其它体系的独具的特性，因而应由实验或分子理论确定. 象热力学这样以普遍的自然规律为基础的普遍理论，是不能表述一物质与其它物质相区别的那些行为的. 所以，状态方程不是热力学的理论推论，而通常是对热力学的一种实验补充. 状态方程表述的是对于体系的热力学坐标在有限范围内作了尽可能精确测定的那些实验结果. 因此，一个状态方程仅与得出该状态方程表达式的那些实验同样精确，并且仅在已测量过的数值范围内成立. 一旦超出这个范围，状态方程就可能有不同的形式.

对于不处于力学平衡和热平衡的体系所经历的那些状态来说，根本不存在状态方程，因为这样的状态不能用指示体系整体的热力学坐标描述. 例如，如果汽缸内气体膨胀并使活塞作加速运动，气体在任一时刻可以有确定的体积和温度，但不能用状态方程计算相应的压强. 在这里，压强就不是热力学坐标，因为它不仅与活塞的速度和加速度有关，而且或许还是逐点变化的.

在没有表面效应、引力效应、电效应和磁效应的情况下，以一均匀的流体静压强作用于环境的定质量体系，称为流体

静力学体系．流体静力学体系分为如下几类：

1. 纯物质．只有一种化学成分，可以是固态、液态、气态，或任意两种物态的混合物，或所有三种物态的混合物．

2. 不同成分的均匀混合物．例如，惰性气体混合物，化学活性气体混合物，液体混合物，或溶液．

3. 非均匀混合物．例如，气体混合物与液体混合物相互接触时所构成的体系．

实验表明，一个流体静力学体系的平衡[1]态可用三个坐标描述，它们是：体系施于环境的压强 P、体积 V 和绝对温度 θ．压强用牛顿/米^2（帕）作单位，体积单位用米^3，最方便的温标是理想气体温标．在热力学的各种应用中，还用到别的压强单位，如磅/英寸^2、大气压、毫米汞柱等，本书偶尔也用到这些单位．但是，在没有专门标出单位的地方，均应理解为采用的国际制单位（SI 单位）．

2-2 纯物质的 PV 图

如果把 1 千克约 94℃ 的水放入已排尽空气、体积约为 2 米^3 的容器内，则水将完全蒸发，体系将处于一种叫做非饱和蒸汽的情况，其压强小于一标准大气压．在图 2-1 所示的 PV 图上，这个状态由 A 点代表．然后，若缓慢而等温地压缩蒸汽，压强将增加．一直到 B 点成为饱和蒸汽．如果继续压缩，就会发生凝结，这时只要温度保持恒定，压强也就保持恒定（等压过程）．直线 BC 代表水蒸汽的等温等压凝结过程，这个恒定的压强叫做蒸汽压．在 B 和 C 之间任一点上；水和蒸汽平衡；在 C 点，只有液态水，即饱和液体．由于压缩液相水需要的压强增量很大，故 CD 线几乎是竖直的．在 CD 线上

1）在本书的以后的各部分中，“平衡”一词，凡无形容词修饰的，均系指热力学平衡．

任一点，我们说水处于液相；在 AB 线上任一点，水处于气相；而在 BC 上任一点，液相和气相之间是平衡的。$ABCD$ 是 PV 图上纯物质的典型的等温线。

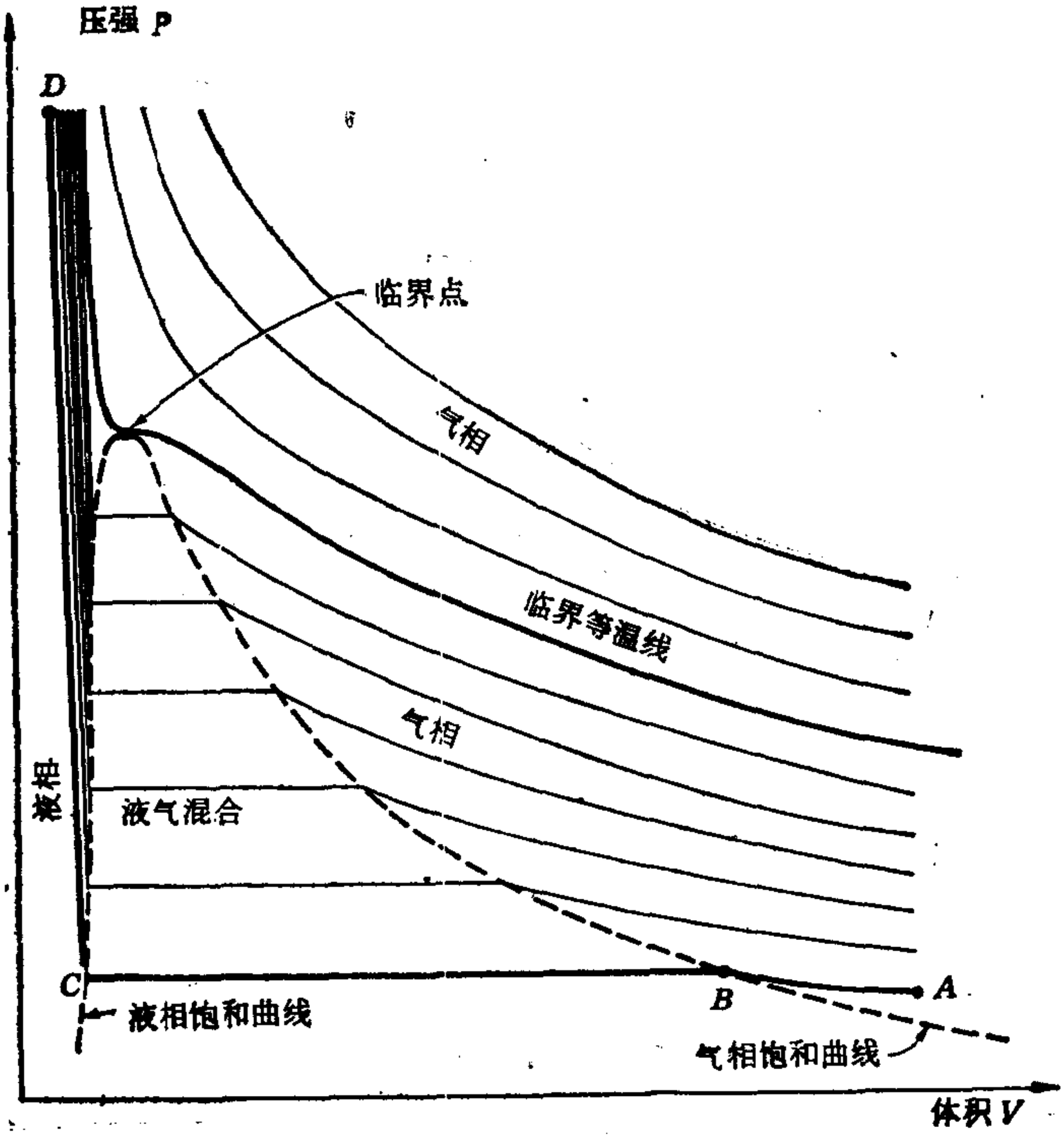


图 2-1　纯物质的等温线

如图 2-1 所示，在其它温度下，等温线具有相似的特征。由图可见，代表液相和气相平衡的线即气化线，随温度升高而变短，直到某一温度——临界温度为止；在临界温度以上，液相和气相之间不再有任何区别，只存在气相。在临界温度时的等温线称为临界等温线，表示气化线极限的点称为临界点。由图可见，临界点就是临界等温线上的拐点。 临界点处的压强，

和体积分别称为临界压强和临界体积。表示饱和液体的全部点子都位于液体饱和曲线上。表示饱和蒸气的全部点子都位于蒸气饱和曲线上。这两条饱和曲线都由虚线表示，相交于临界点。临界点以上的等温线是连续曲线；在大体积、低压强时，这些曲线接近理想气体的等温线。

在图 2-1 所示的 PV 图中，代表固相的低温区未画出。固相区及固、气平衡区仍由总特征与图 2-1 中曲线相同的等温线来表示。这些等温线的水平部分代表由饱和固体到饱和蒸气的转变，即升华。在液-气区和固-气区之间显然有一条分界线。该分界线与三相点相连结。就 1 千克普通水而言，三相点在压强为 611.2 帕、温度为 0.01℃ 处，而液-气区和固-气区的分界线从体积为 10^{-3} 米^3（饱和液体）延伸到 206 米^3（饱和蒸气）。

2-3 纯物质的 $P\theta$ 图

测量不同温度下固体的蒸气压强，直到三相点，再测量液体的蒸气压强，直到临界点，把结果画在 $P\theta$ 图上，便得图

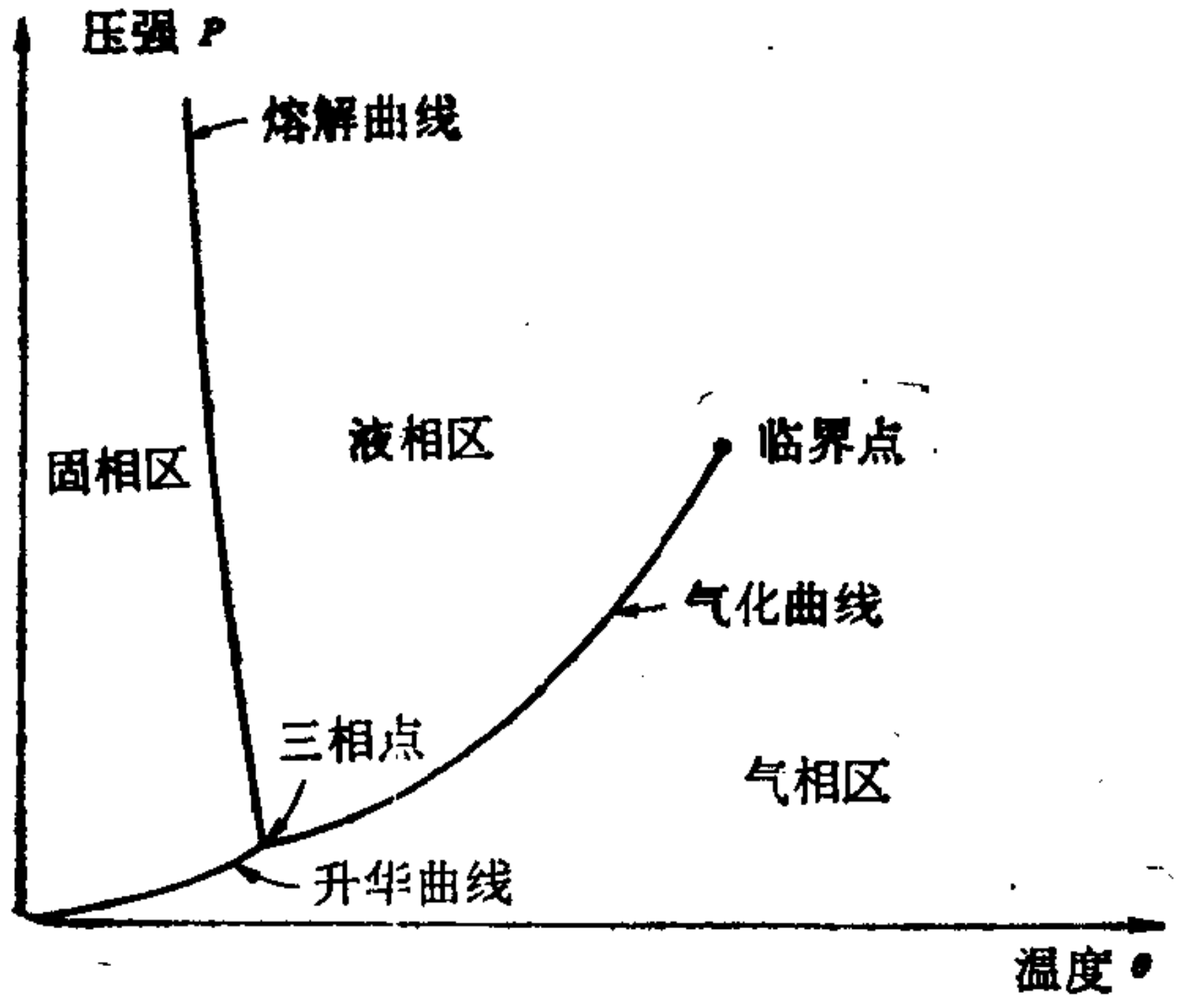


图 2-2 水-类物质的 $P\theta$ 图

2-2. 压缩处于三相点的物质，直到蒸气完全消失；然后，当增大施于所得液相和固相混合物上的压强时，温度必须改变才能使固相和液相之间存在平衡。测量这些压强和温度，就得到 $P\theta$ 图上的第三条曲线。这条曲线始于三相点，向外无限延伸。代表固相和气相共存的点位于升华曲线上；代表液相和气相共存的点位于气化曲线上；代表液相和固相共存的点位于熔化曲线上。在水这个特殊情况下，升华曲线叫霜冻线，气化曲线叫蒸气线，而熔化曲线叫做冰冻线。

对于所有物质，升华线和气化线的斜率都是正的，然而熔化曲线的斜率却可正可负。大多数物质熔化曲线的斜率是正的。水是一个重要的例外。在第十章里导出克拉珀龙方程之后，我们将看见，熔化时体积收缩的任何物质，如水，熔化曲线的斜率是负的，而熔化时膨胀的物质，则情形正相反。

三相点是升华曲线和气化曲线的交点。必须懂得，只是在 $P\theta$ 图上三相点才由一个点代表。在 PV 图上，它是一条线。表 2-1 列出了一些饶有趣味的物质的三相点数据。

表 2-1　三相点数据

物质	T，开	P，毫米汞	P，帕
氦-4（λ 点）	2.177	37.77	5035
氢(正常)	13.97	52.8	7040
氘(正常)	18.63	128	17100
氖	24.56	324	43200
氧	54.36	1.14	152
氮	63.15	94	12500
氨	195.40	45.57	6075
二氧化硫	216.55	3880	167.5
二氧化碳	197.68	1.256	517000
水	273.16	4.58	611

Bridgman 和 Tammann 在研究很高压强下水的冰冻线

时，发现了冰的五种新变态，并称之为冰 II，III，V，VI，VII，而把普通的冰叫做冰 I．实验发现，冰的另外两种变态——冰 IV 和冰 VIII 是不稳定的． 在这些形态的冰及液相之间的平衡条件引起另外六个三相点．这六个三相点及低压三相点一并列于表 2-1．

表 2-2　水的三相点

平衡时的相	T，开	P，毫米汞	P，帕
冰 I、液相、汽相	273.16	4.584	611.2
冰 I、液相、冰 III	251.15	1.556×10^{6}	2.075×10^{8}
冰 I、冰 II、冰 III	238.45	1.597×10^{6}	2.129×10^{8}
冰 II、冰 III、冰 V	248.85	2.583×10^{6}	3.443×10^{8}
冰 III、液相 冰 V	256.15	2.598×10^{6}	3.463×10^{8}
冰 V、液相、冰 VI	273.31	4.694×10^{6}	6.258×10^{8}
冰 VI、液相、冰 VII	354.75	1.648×10^{7}	2.197×10^{9}

2-4　*PVθ* 面

若把 P，V 和 θ 三个热力学坐标分别沿三个垂直轴画出，则可将 PV 图和 $P\theta$ 图上的全部信息显示在一张图上，所得结

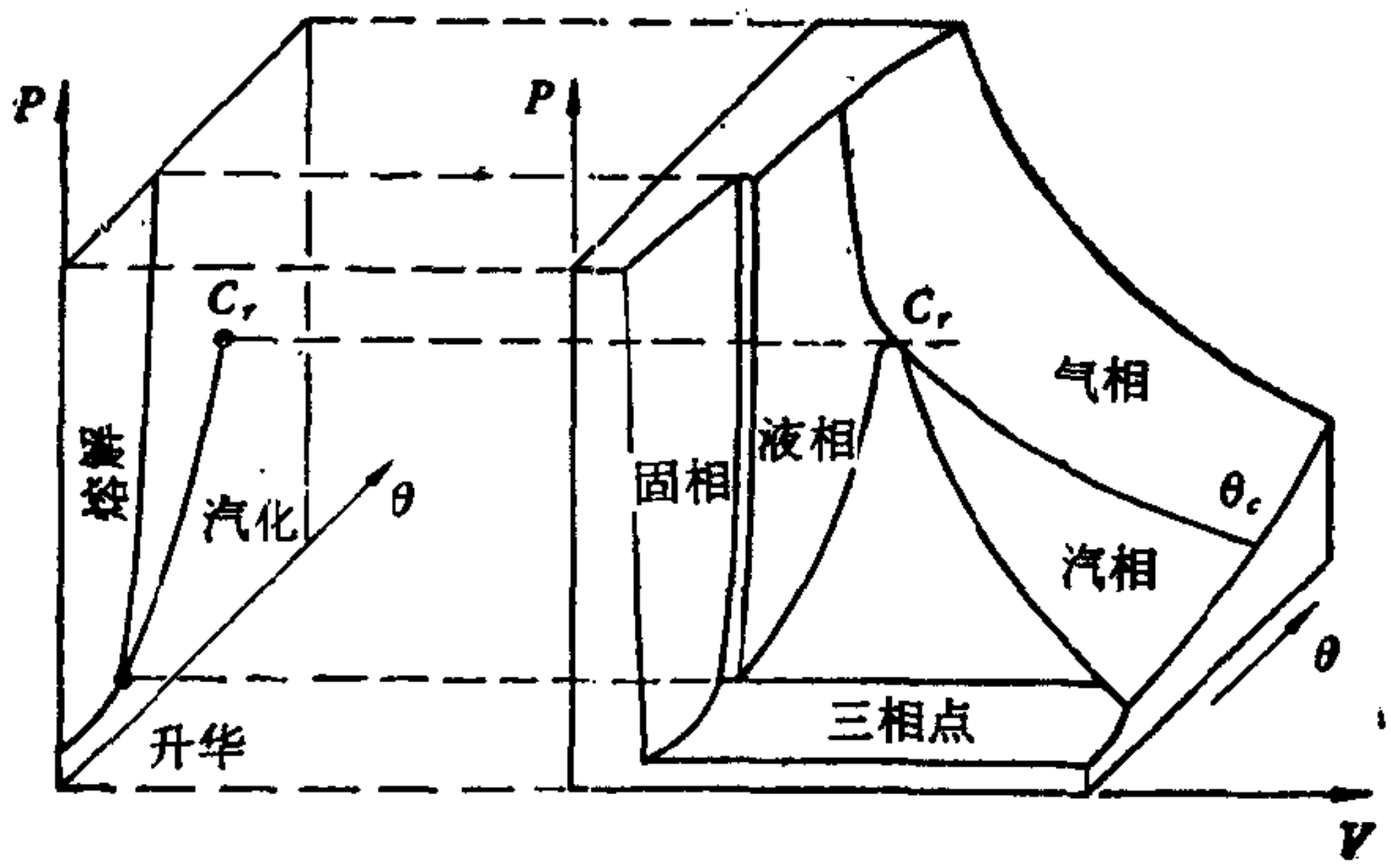


图 2-3　熔化时收缩的物质的 *PVθ* 面

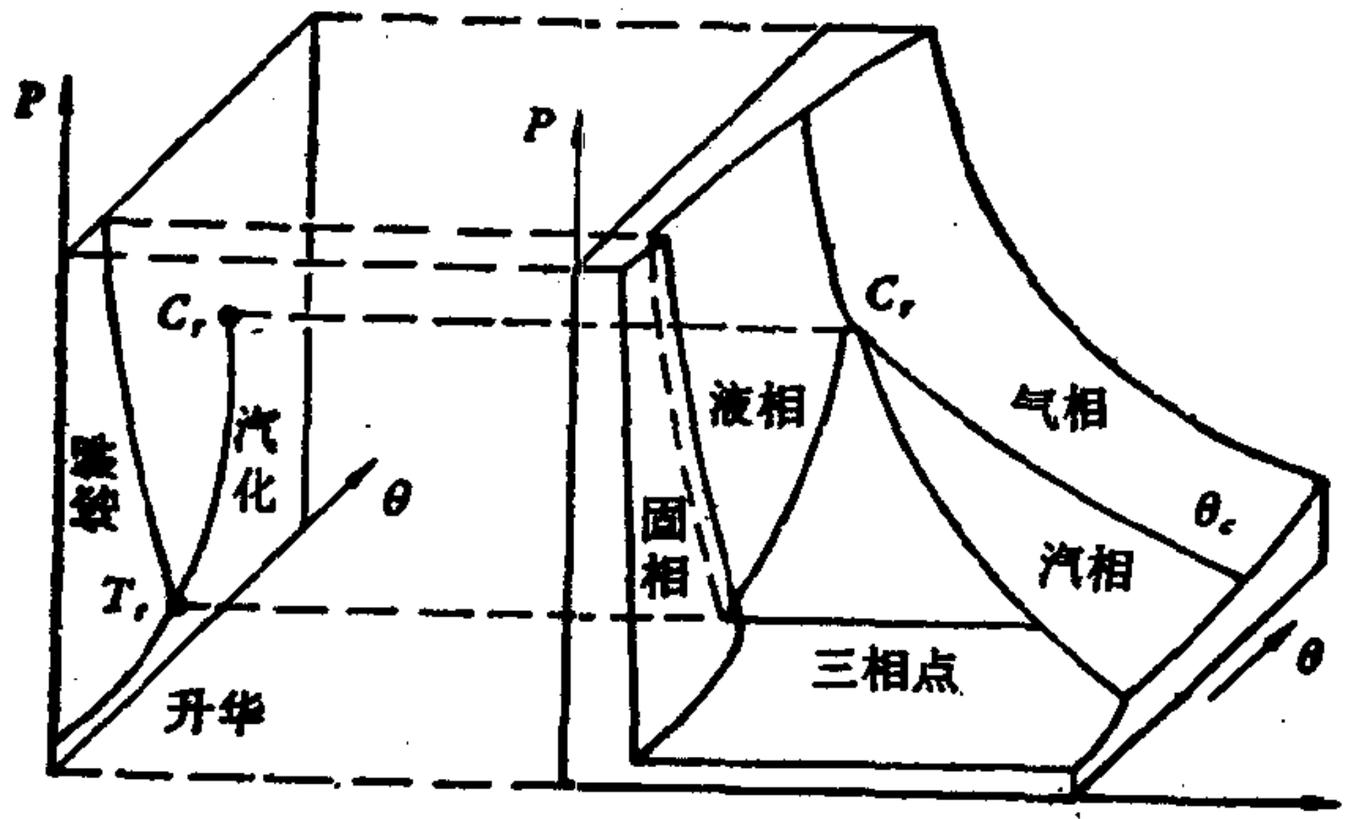


图 2-4　熔化时膨胀的物质的 $PV\theta$ 面

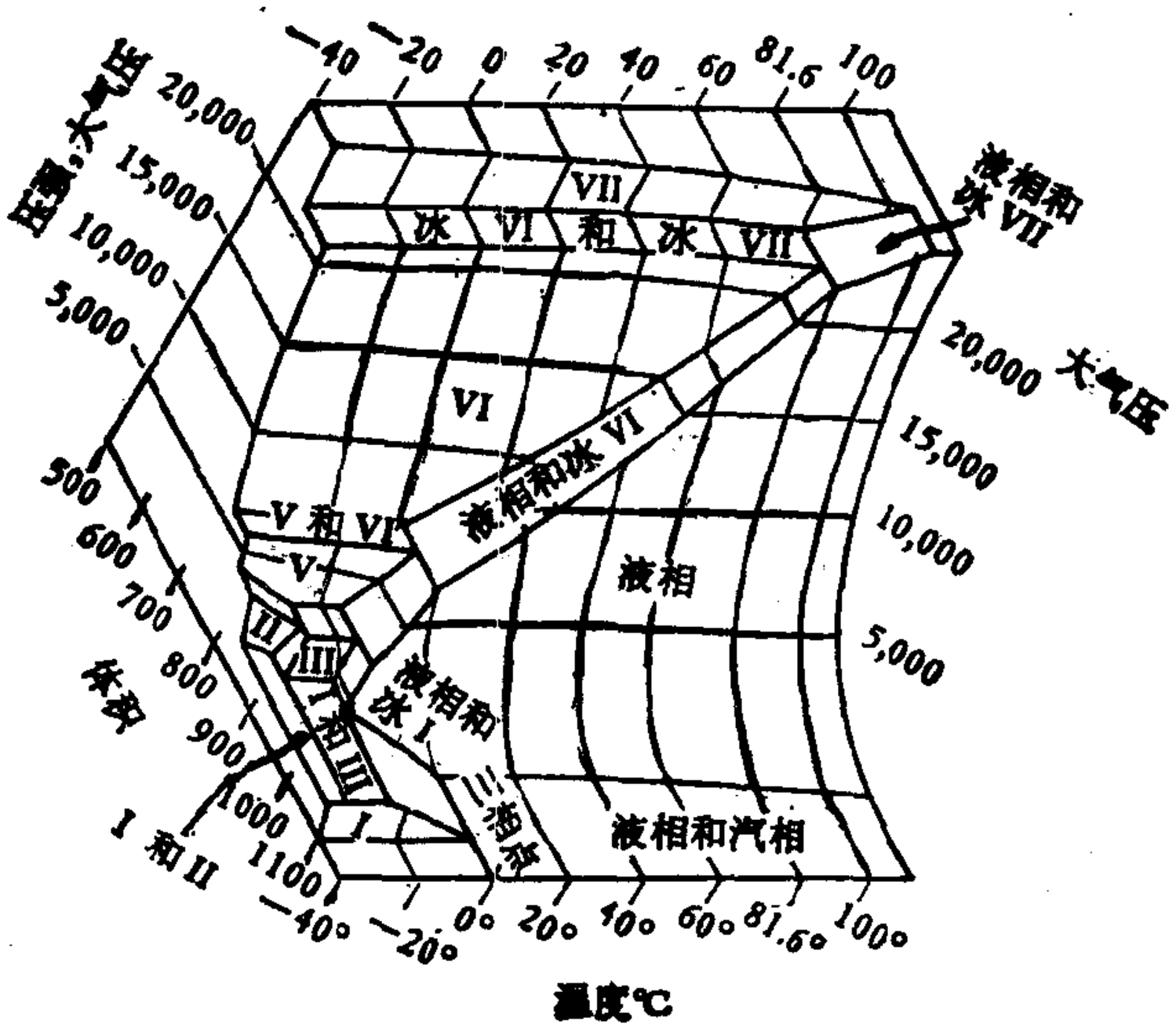


图 2-5　水的 PVt 面．图中展示了全部三相点．（由 Verwieke 根据 Bridgman 的测量结果绘制）

果叫 $PV\theta$ 面．图 2-3 和图 2-4 画出了两个这样的面：第一个面代表象水那样熔化时收缩的物质：第二个面代表象 CO_2 那样熔化时膨胀的物质．这些图不是按比例尺绘制的，体积

轴按照透视法大大缩短了。 如果设想把 $PV\theta$ 面投影到 PV 平面上，就能看到通常的 PV 图。 当把 $PV\theta$ 面投影到 $P\theta$ 平面上时，整个固-汽区投影成升华曲线，整个液-气区投影成气化曲线，整个固-液区投影成熔化曲线，最后，三相点线投影成三相点。 临界点用字母 Cr 表示，三相点用 Tr 表示。 临界等温线用 θ_c 注明。 没有自由表面且体积随容器体积而定的物质，当温度高于临界温度时叫做气体；否则，就称为蒸气。

图 2-5 中的 PVt 面展示了水的所有三相点。 该图是 Verwieke 根据 Bridgman 的测量结果绘制的。

2-5 状态方程

对于 P, V 和 θ 已测量过的整个范围，要用一个简单的方程来表达一物质的全部行为是不可能的。 单是描述液体、蒸气及液-气区域，已提出的状态方程就超过六十种：从仅在低压蒸气和气体区域成立的理想气体方程

$$Pv = R\theta, \tag{2-1}$$

到 Beattie-Bridgman 方程

$$P = \frac{R\theta(1-\varepsilon)}{v^2}(v+B) - \frac{A}{v^2}, \tag{2-2}$$

式中

$$A = A_0\left(1-\frac{a}{v}\right),\quad B = B_0\left(1-\frac{b}{v}\right),\quad \varepsilon = \frac{c}{v\theta^3}.$$

Beattie-Bridgman 方程中有五个可调节的常数，因此，能以某种精度代表三相点以上的整个区域。

这些状态方程中，有些纯粹是经验方程，是为了尽可能近似地代表测得的 P, V 及 θ 值而设计的；另一些则是以气体分子运动论为基础而导出的理论方程。 范德瓦耳斯状态方程

$$\left(P+\frac{a}{v^2}\right)(v-b) = R\theta \tag{2-3}$$

就是在关于分子性质的某些假设的基础上得出的最著名的理论状态方程之一；直到今天，这些假设仍然有用。在液相区、气相区以及临界点附近和临界点以上，范德瓦耳斯方程都相当好的成立。在上列所有方程中，R 是一个常数，叫做普适气体常数，v 是摩尔体积 (V/n)，n 是气体的摩尔数。

2-6 状态的微分变化

一体系的状态如果经历了一个微小的变化，从某一初始平衡态变成了与初态非常接近的另一平衡态，一般说来，三个坐标都要发生微小的变化。比如说，如果 V 的改变与 V 相比很小但又比少数几个分子所占的空间大得多，则可把 V 的这个变化写作微分 dV。若 V 是指空间体积的几何量，则 dV 表示该空间的一个任意小的区域。然而，因为 V 是表示物质体积的宏观坐标，所以，dV 要有意义就必须充分大到包含有大量分子，以保证能采用宏观观点。

同样，若 P 的变化与 P 相比很小，但又比分子的涨落大得多，则可用微分 dP 代表 P 的这个变化。热力学中每个无穷小量都必须满足下列要求：它所代表的量的变化与这个量自身相比是很小的，但与少数几个分子所产生的效应相比又是很大的。其理由就在于把热力学坐标，例如体积、压强和温度，应用于少数几个分子是没有意义的。上述要求也是热力学坐标为宏观坐标的又一种说法。

我们可以设想从状态方程解出任一坐标作为另二坐标的函数，例如，

$$V = (\theta, P) \text{ 的函数.}$$

从一个平衡态到另一个平衡态的无穷小变化包含 dV，$d\theta$ 和 dP。假设它们全都满足上节中提出的条件。根据偏微分

的一个基本定理，我们得到

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P d\theta + \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\theta dP,$$

式中每一个偏微商本身都是 θ 和 P 的函数，并且都具有重要的物理意义. 读者应该记得，初等物理学中有一个量叫做平均体膨胀系数或平均体膨胀率，它的定义是

$$\text{平均体膨胀系数} = \frac{\text{每单位体积的体积变化}}{\text{温度的变化}}$$

条件是压强恒定不变. 如果温度的变化是无穷小量，那么体积变化也是无穷小量，我们便得到瞬时体膨胀率，或体膨胀率，记为 β，即

$$\boxed{\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P.} \tag{2-4}$$

严格地说，β 是 θ 和 P 的函数. 但是后面将要描述的实验表明，对于很多物体，β 对 P 的变化很不敏感，仅随 θ 略有变化. 因此，在小的温度范围内，通常可把 β 看作常数. β 的单位是度的倒数.

当保持温度恒定时，压强变化对流体静力学体系体积的影响，由一个叫做等温压缩系数的量来表示，用符号 κ 代表，即

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\theta. \tag{2-5}$$

压缩系数的量纲是压强的倒数，单位可用帕$^{-1}$ 或巴$^{-1}$（1 巴 $= 10^5$ 帕）. 固体和液体的 κ 值随温度和压强变化很小，以致时常可把 κ 看作常数.

如果由状态方程解出 P，那么有

$$P = (\theta, V) \text{ 的函数}$$

和

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_V d\theta + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\theta dV.$$

最后，若设想 θ 为 P 和 V 的函数，则有

$$d\theta = \left(\frac{\partial \theta}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial \theta}{\partial V}\right)_P dV.$$

在上列所有方程中，都假设体系经历了一个无穷小的过程，从一初始平衡态到达另一平衡态。这使我们可以应用平衡方程（即状态方程），并由之解出任一坐标作为另二坐标的函数。因而微分量 dP, dV 和 $d\theta$ 都是各实际函数的微分，叫做全微分。若 dz 是 x 和 y 的函数的全微分，则 dz 可写成

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy.$$

一个无穷小量如果不是一个实际函数的全微分，则叫做非全微分，并且不能用上面这种形式的方程来表示。全微分和非全微分的其它区别将在后面讲述。

2-7 数学定理

热力学中经常要用到两个简单的偏微商定理，现证明如下。假设在三个坐标 x, y 和 z 之间存在一个关系，即

$$f(x, y, z) = 0.$$

因而可以把 x 看作 y 和 z 的函数，于是有

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz.$$

也可以把 y 看作 x 和 z 的函数，从而有

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz.$$

将第二式代入第一式，则得

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz\right] + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$$

或

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right] dz.$$

三个坐标中只有两个是独立的。选择 x 和 z 作为独立坐标，则对于任何一组 dx 和 dz 值，上面的等式都必须成立。若 $dz = 0$，$dx \neq 0$，则得

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1$$

或

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{(\partial y/\partial x)_z}.} \tag{2-6}$$

若 $dx = 0$，$dz \neq 0$，则得

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 0,$$

或

$$\boxed{\begin{aligned}&\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \\ &\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1.\end{aligned}} \tag{2-7}$$

在流体静力学体系情况下，这第二个定理产生如下结果

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\theta \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P = -\left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_V.$$

体膨胀系数 β 和等温压缩系数 κ 定义为

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P$$

和

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\theta,$$

故

$$\left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_V = \frac{\beta}{\kappa}.$$

现在，我们可以把压强的一个无穷小变化用这些物理量表示出来，

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial \theta}\right)_V d\theta + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\theta dV$$

或

$$dP = \frac{\beta}{\kappa} d\theta - \frac{1}{\kappa V} dV. \tag{2-8}$$

当体积恒定时，

$$dP = \frac{\beta}{\kappa} d\theta.$$

如果在恒定体积下让温度从 θ_i 到 θ_f 改变一个有限值，压强也将从 P_i 变到 P_f. 这里，下标 i 和 f 分别表示初态和终态. 在这两个态之间积分，得

$$P_f - P_i = \int_{\theta_i}^{\theta_f} \frac{\beta}{\kappa} d\theta.$$

如果 β 和 κ 在恒定体积下随 θ 的变化方式已知，则等式右端可以积分出来. 若温度范围 $\theta_f - \theta_i$ 不大，则假设 β，κ 为常数所引进的误差是很小的. 在这些假设下，我们得

$$P_f - P_i = \frac{\beta}{\kappa}(\theta_f - \theta_i),$$

由此可算出终态的压强. 作为例子，考虑如下问题：一团水银处在 1 标准大气压下，温度为 0℃. 若保持体积不变升温至 10℃，终态的压强是多少？查物理常数表得知，水银的 β 和 κ 在 0 到 10℃ 温度范围内实际上保持常数不变，其值为

$$\beta = 181 \times 10^{-6} \text{开}^{-1}$$

和

$$\kappa = 3.82 \times 10^{-11} \text{帕}^{-1},$$

故

$$P_f - P_i = \frac{181 \times 10^{-6}\ 开^{-1} \times 10\ 开}{3.82 \times 10^{-11}\ 帕} = 473 \times 10^5\ 帕$$

和

$$P_f = 473 \times 10^5\ 帕 + 1 \times 10^5\ 帕 = 474 \times 10^5\ 帕.$$

2-8 张紧的金属丝

有关张紧的金属丝的实验通常是在下述条件下进行的：压强维持在标准大气压不变，体积的变化可以忽略. 人们发现，就大多数实用目的而论，热力学坐标中不必包含压强和体积，只用下面三个热力学坐标即可对丝作完全的热力学描述：

1. 丝的张力 $\mathscr{F}$，单位用牛顿.

2. 丝的长度 L，单位用米.

3. 理想气体温度 θ.

各热力学平衡状态由状态方程相联系. 丝的状态方程通常不能用一个简单的方程来表示. 对于温度恒定的金属丝，在弹性极限内，虎克定律成立，即

$$\mathscr{F} = 常数 \cdot (L - L_0),$$

L_0 是零张力时的长度.

若丝经历了一无穷小变化，从一个平衡态变到另一个平衡态，则长度的无穷小变化是一个全微分，可写成

$$dL = \left(\frac{\partial L}{\partial \theta}\right)_{\mathscr{F}} d\theta + \left(\frac{\partial L}{\partial \mathscr{F}}\right)_{\theta} d\mathscr{F},$$

式中的两个偏微商都是 θ 和 $\mathscr{F}$ 的函数，它们都与重要的物理量相联系. 我们定义线膨胀率 α 为

$$\boxed{\alpha = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial \theta}\right)_{\mathscr{F}}.} \tag{2-9}$$

α 的实验测定我们将在以后讨论. 测量表明，α 与 $\mathscr{F}$ 关系

不大，主要随 θ 变化．不过，在小的温度范围内，实际上可以把 α 看作常数．α 的单位是度的倒数．

根据定义，等温杨氏模量 Y 是

$$\boxed{Y=\frac{L}{A}\left(\frac{\partial \mathscr{F}}{\partial L}\right)_{\theta},} \tag{2-10}$$

式中 A 代表金属丝的截面积．实验发现，等温杨氏模量与 $\mathscr{F}$ 关系很小，主要取决于 θ．在小的温度范围内，实际上可把 Y 看作常数．Y 的单位是千牛顿/米^2．

2-9 表面膜

表面膜的研究是物理化学中一个有趣的分支．这种膜有三个重要的例子：

1. 液体和它的蒸汽平衡时的上表面．

2. 肥皂泡或张在金属丝框架上的肥皂膜．这类膜有两层表面膜，膜间夹有少许液体．

3. 水面上的薄油层，有时是单分子层．

表面膜有点象绷紧的薄膜．膜上任一想象直线一侧的表面，以一与该线垂直的力拉另一侧表面，其大小等于后者施于前者的力，而方向则相反．这个垂直作用于单位长度线段上的力叫做表面张力．列出下面三个坐标足以对表面膜作适当的热力学描述：

1. 表面张力 $\mathscr{S}$，单位为牛顿/米．

2. 膜的面积 A，单位为米^2．

3. 理想气体温度 θ．

研究表面膜时，必须把伴同液体看作体系的一部分．不过在这样做时，毋需引进合成体系的压强和体积，因为压强通常固定不变，体积的变化也可以忽略．纯液体和它的蒸气平

衡时，液体表面的状态方程特别简单．实验表明，这种膜的表面张力与面积无关，只是温度的函数．对于大多数纯液体的表面膜，状态方程可写成

$$\mathscr{S} = \mathscr{S}_0\left(1 - \frac{\theta}{\theta'}\right)^n,$$

式中 $\mathscr{S}_0$ 是 0℃ 时的表面张力，θ' 是在临界温度以内数度的某一温度、n 是常数，其值在 1—2 之间．由这个方程可见，表面张力随 θ 增加而减小，当 $\theta = \theta'$ 时变为零．

水面上单分子层油膜的状态方程特别引人注目．若 $\mathscr{S}_w$ 表示清洁水面的表面张力，$\mathscr{S}$ 代表水面上有单分子油层时的表面张力．在 A 值的限定范围内，有

$$(\mathscr{S} - \mathscr{S}_w)A = 常数 \cdot \theta.$$

差值 $\mathscr{S} - \mathscr{S}_w$ 有时叫做表面压强．这种膜可以压缩和膨胀，当附着在玻璃上时，还具有一些饶有趣味的光学性质．

2-10 可逆电池

可逆电池由两个各自浸在不同电解液里的电极构成．其电动势由材料的性质、电解质的浓度和温度决定．一种叫做丹聂尔电池的可逆电池示于图 2-6．铜电极浸在饱和 $CuSO_4$ 溶液中，由多孔壁与浸在饱和 $ZnSO_4$ 溶液中的锌电极隔开．实验表明，相对于锌电极而言，铜电极是正极．

假设把电池接到一个电位差略小于电池电动势的电位计上．在这些条件下，习惯上把存在的电流说成是正电荷自铜电极经外电路转移到锌电极．当此过程发生时，锌进入溶液中形成硫酸锌，而铜则淀积出来，消耗硫酸铜．这些变化可由化学反应

$$Zn + CuSO_4 \longrightarrow Cu + ZnSO_4$$

表示。

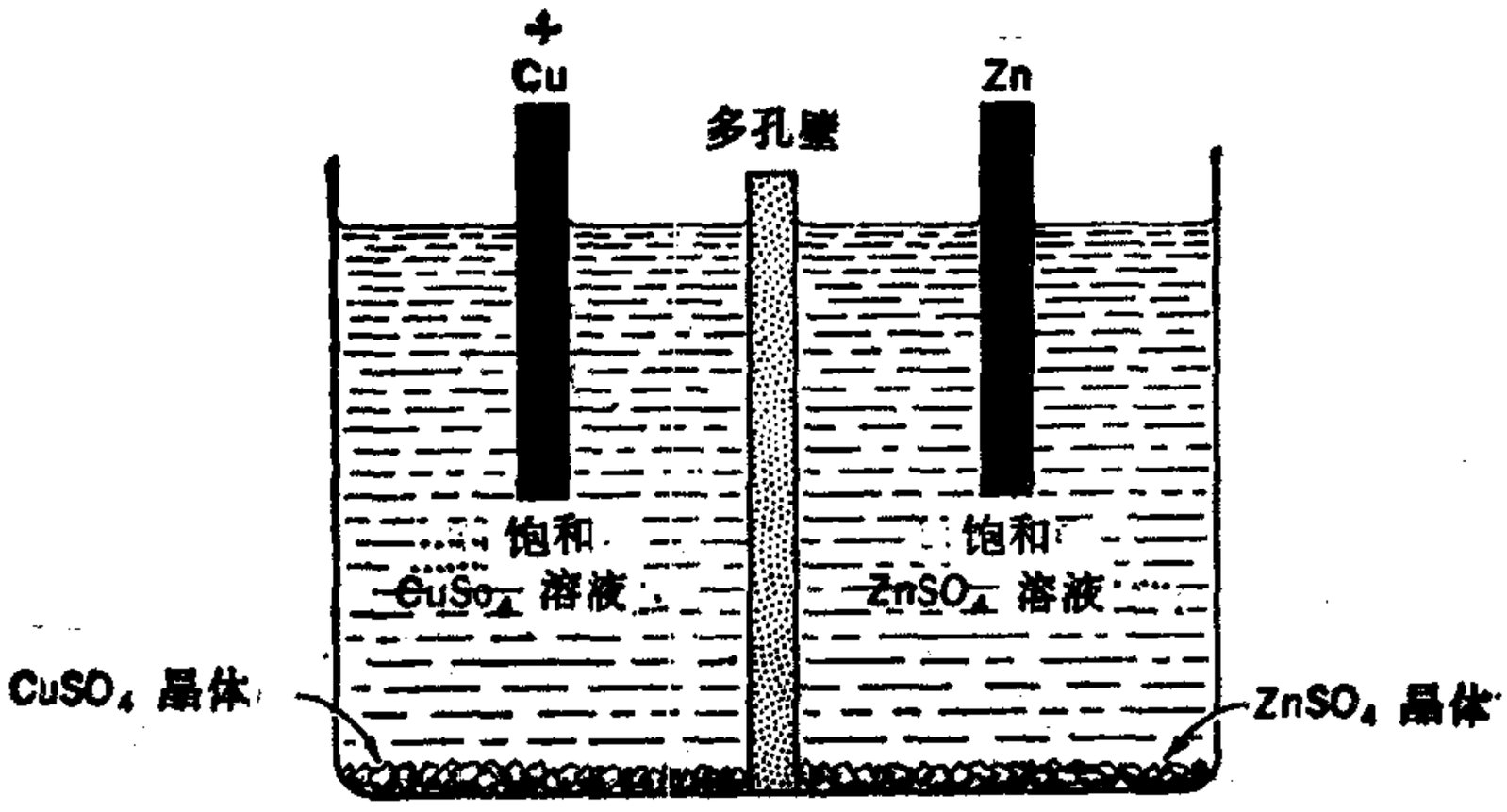


图 2-6　丹聂尔电池

当正电荷沿相反方向传输，即自锌经外电路至铜时，反应逆向进行(故名可逆电池)，即

$$Cu + ZnSO_4 \longrightarrow Zn + CuSO_4.$$

电荷在一个方向传输时伴生化学变化进行的程度，与电荷在相反向传输相同电量时的逆向化学变化进行的程度相同．这是可逆电池的重要特征．此外，根据法拉第电解定律，当锌消失 1 摩尔而同时铜淀积出 1 摩尔时，正好传输了 jN_F 的电荷．这里 j 是化学价，N_F 是法拉第常数，即 96500 库仑．因而，我们可定义一个量 Z，叫做电池的负荷，它的绝对大小是无关紧要的，它的变化在数值上等于化学反应进行期间所传输的电量．当正电荷自正极经外电路传输至负极时，这个变化量是负的．这样，若锌消失 Δn 摩尔，同时，铜淀积 Δn 摩尔，则电池负荷从 Z_i 变成 Z_f，

$$Z_f - Z_i = -\Delta n j N_F. \qquad (2\text{-}11)$$

如果我们只限于讨论不释放气体并在恒定大气压下工作的可逆电池，则可以不管压强和体积而只用三个坐标来描述电池：

1. 电动势 $\mathscr{E}$，单位为伏特。

2. 负荷 Z，单位为库仑.

3. 理想气体温度 θ.

电池开路时，有缓慢地发生扩散的倾向，电池不处于平衡态. 然而，如果把电池接到一个电位计上，并且调节电路直到没有电流通过. 这时，电池电动势被平衡了，并且电池处于力学平衡和化学平衡. 当热平衡也满足时，则电池处于热力学平衡. 可逆电池的各热力学平衡态由 $\mathscr{E}$，Z 和 θ 三个坐标之间的状态方程相联系. 若电解液是饱和溶液，则电荷转移所伴生的恒温恒压化学反应不改变电解液的浓度. 因而电动势保持不变. 实验表明，在恒定压强下饱和可逆电池的电动势只是温度的函数. 状态方程通常写成

$$\mathscr{E} = \mathscr{E}_{20} + \alpha(t - 20°) + \beta(t - 20°)^2 + \gamma(t - 20°)^3,$$

式中 t 是摄氏温标，$\mathscr{E}_{20}$ 是 20℃ 时电池的电动势，α，β 和 γ 是与材料有关的常数. 以后我们将看到，一旦可逆电池的状态方程已知，则与电池中发生的化学反应有关而为化学家所关心的一切量都可确定.

2-11 电解质板

考虑由两块面积为 A 的平行导电板构成的电容器，极板的线度比二极板的间距 l 大得多，二极板间充满各向同性的固体或液体电解质. 若在二极板上加一电位差，则夹在它们之间的电解质内将有电场存在. 若每一个分子内正负电荷的重心原来是重合的，即电解质分子原来是无极化的，那末电场的效应是使每一个分子的正负电荷分开，其极性沿电场方向. 如果分子是天然的有极分子，极轴作无规分布，那么电场的效应则是使分子极轴部分地沿电场方向取向. 无论哪种情况，效应都是相同的；并且，不论是对天然的或诱生的极性分子，它们沿电场方向取向的程度都规定为电解质板二表面中任一

面上的诱生电荷乘以电解质厚度．这个量称为总电矩或总电极化，用符号Π标记．若电解质的体积是V，则电解质中电位移D为

$$D = \varepsilon_0 E = \frac{\Pi}{V}.$$

电场E产生的极化Π取决于电解质的性质和温度．在恒定大气压下作实验时，电解质体积的变化是微不足道的．因而我们可以不管压强和体积，而用下面三个热力学坐标来描述一个电解质：

1. 电场强度E，单位为伏特/米。

2. 电极化Π，单位为库仑·米。

3. 理想气体温度θ。

有许多电解质，当温度约在10开以上时，状态方程为

$$\frac{\Pi}{V} = \left(a + \frac{b}{\theta}\right) E, \tag{2-12}$$

式中a和b是常数。

2-12 顺磁质棒

顺磁质在无外场时不是磁体．若把它放在磁场中，就会沿磁场方向发生轻微磁化．顺磁物质的磁导率非常接近于1，这与铁之类的铁磁性物质极不相同，后者的磁导率可以很大．尽管如此，在现代物理学中，特别是在很低温度下，某些顺磁晶体起着十分令人注目而重要的作用。

有关顺磁物质的现代实验，通常是用圆柱形、椭球形或球形样品来作的．在这些情况下，物质内的$\mathscr{H}$场略小于外围绕组中电流所产生的$\mathscr{H}$场；这是因为样品表面形成的磁极产生一反向磁场(退磁场)．在纵向场中，可用长度比直径大得多的圆柱形样品使退磁效应变得可以忽略不计，或者可以用某

种简单的方法进行修正。在横向磁场中，则必须乘一修正因子。我们将仅限于在纵向场中的细长柱体，这时内部的和外部的 $\mathscr{H}$ 场相同。

当把顺磁质棒置于磁场强度为 $\mathscr{H}$ 的螺线管内时，磁针将产生总磁矩 M，称为磁化，其大小与化学成分和温度有关。磁针内的磁感应 $\mathscr{B}$ 为

$$\mathscr{B} = \mu_0\left(\mathscr{H} + \frac{M}{V}\right).$$

有关磁性棒的多数实验都是在恒定大气压下进行的，体积变化甚微。因此，我们可以不管压强和体积，仅用下面三个热力学坐标来描述顺磁固体：

1. 磁场强度 $\mathscr{H}$，单位为安培/米。

2. 磁化 M，单位为安培·米^2。

3. 理想气体温度 θ。

顺磁固体的热力学平衡态可由这三个坐标之间的状态方程来代表。实验表明，很多顺磁固体的磁化是磁场强度与温度之比的函数。当这个比值不大时，该函数的形式很简单，即

$$M = C'_C \frac{\mathscr{H}}{\theta}. \tag{2-13}$$

这个公式叫做居里方程，C'_C 叫做居里常数。居里常数的单位是

$$C'_C \text{ 的单位} = \frac{\text{安培·米}^2}{\text{安培/米}} \text{开} = \text{米}^3 \cdot \text{开}.$$

因为居里常数与物质含量有关，所以，它的单位可取附表中列出的四种单位里的任何一种。

居里常数的单位

总　体	每摩尔	每千克	每米^3
米^3·开	$\frac{\text{米}^3 \cdot \text{开}}{\text{摩尔}}$	$\frac{\text{米}^3 \cdot \text{开}}{\text{千克}}$	开

顺磁固体在热力学中具有特殊重要性。以后我们将看到如何利用这些物质来获得极低的温度。

2-13 强度量和广延量

设想把一个处于热力学平衡的体系分成质量相等的二等分。每一半中仍保持与原体系相同的那些属性称为强度量，而为原来值一半的那些属性称为广延量。体系的强度坐标，如温度和压强，与质量无关；广延坐标与质量成正比。本章已介绍过的热力学坐标列于表2-3。

表 2-3 强度量和广延量

简单体系	强度坐标		广延坐标	
流体静力学体系	压强	P	体积	V
张紧的金属丝	张力	$\mathscr{T}$	长度	L
表面膜	表面张力	$\mathscr{S}$	面积	A
电池	电动势	$\mathscr{E}$	负荷	Z
电解质板	电场强度	E	极化	Π
顺磁质棒	磁场强度	$\mathscr{H}$	磁化	M

习　　题

2-1 理想气体的状态方程是 $Pv = R\theta$。试证：$(a)\ \beta = 1/\theta$，$(b)\ \kappa = 1/P$。

2-2 对于中等压强下的真实气体，考虑到分子的有限大小而设计的一种近似状态方程是 $P(v - b) = R\theta$，其中 R 和 b 是常数。试证：

$$(a)\ \beta = \frac{1/\theta}{1 + bP/R\theta},$$

$$(b)\ \kappa = \frac{1/P}{1 + bP/R\theta}.$$

2-3 中等压强下真实气体的近似状态方程 $Pv = R\theta(1 + B/v)$，式中 R 是常数，B 仅是 θ 的函数。试证：

(a) $\beta = \frac{1}{\theta} \cdot \frac{v + B + \theta(dB/d\theta)}{v + 2B}$,

(b) $\kappa = \frac{1}{P} \cdot \frac{1}{1 + BR\theta/Pv^2}$.

2-4 设一体膨胀系数为 5.0×10^{-5} 开$^{-1}$、等温压缩系数为 1.2×10^{-11} 帕的金属，其压强为 1×10^5 帕，温度为 20℃，由厚的殷钢包壳紧紧地包着. 殷钢的膨胀系数和压缩系数可以忽略不计.

(a) 若温度上升到 32℃，终态压强是多少?

(b) 设包壳能承受的最大压强是 1.2×10^8 帕，该体系可以升到的最高温度是多少?

2-5 一块与题 2-4 同样的金属，压强为 1×10^5 帕，体积为 5 升，温度为 20℃. 试计算当温度上升 12 度、体积增加 0.5 厘米^3 时终态的压强.

2-6 (a) 把体膨胀系数和等温压缩系数用密度及其偏微商表示出来.

(b) 导出方程

$$\frac{dV}{V} = \beta d\theta - \kappa dP.$$

2-7 液态氧的热膨胀系数和压缩系数列于附表. 试画出表示 $(\partial P/\partial\theta)^V$ 与温度间关系的图.

θ, 开	60	65	70	75	80	85	90
β, 10^{-3} 开$^{-1}$	3.48	3.60	3.75	3.90	4.07	4.33	4.60
κ, 10^{-9} 帕$^{-1}$	0.95	1.06	1.20	1.35	1.54	1.78	2.06

2-8 水的膨胀系数和压缩系数列于附表. 试画出表示 $(\partial P/\partial\theta)_V$ 与温度间的关系的图. 若保持水的体积恒定，使温度不断升高，压强会无止境地增加吗?

t, ℃	0	50	100	150	200	250	300
β, 10^{-3} 开$^{-1}$	−0.07	0.46	0.75	1.02	1.35	1.80	2.90
κ, 10^{-9} 帕$^{-1}$	0.51	0.44	0.49	0.62	0.85	1.50	3.05

2-9 在临界点，$(\partial P/\partial V)_T = 0$. 证明在临界点，体膨胀系数和等温压缩系数都是无穷大.

2-10 设一根金属丝从初始平衡态经历一无穷小变化到达末平衡态，证明张力的变化等于

$$d\mathscr{F} = -\alpha AY d\theta + \frac{AY}{L} dL.$$

2-11 一根横截面积为 0.0085 厘米² 的金属丝，由两根相距 1.2 米的刚性柱子拉紧，张力为 20 牛顿，温度为 20℃. 若温度降到 8℃，问终态的张力是多少？（设 α 和 Y 保持恒定并分别为 1.5×10^{-5} 开$^{-1}$ 和 2.0×10^{9} 牛顿/米².）

2-12 一根长 L、质量 m、张力 $\mathscr{F}$ 的金属丝，振动基频为

$$f_1 = \frac{1}{2L}\sqrt{\frac{\mathscr{F}L}{m}}.$$

问 2-11 题中的金属丝在 20℃ 和 8℃ 时的振动基频各为多少？（丝的密度是 9.0×10^{3} 千克/米³.）

2-13 按 2-11 题设条件，若二支柱彼此移近 0.012 厘米，终态张力是多少？

2-14 理想弹性体的状态方程是

$$\mathscr{F} = K\theta\left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2}\right),$$

式中 K 是常数，L_0（零张力时的 L 值）只是温度的函数.

(a) 证明等温杨氏模量是

$$Y = \frac{K\theta}{A}\left(\frac{L}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^2}\right).$$

(b) 证明零张力时杨氏模量为

$$Y_0 = \frac{3K\theta}{A}.$$

(c) 证明线膨胀系数为

$$\alpha = \alpha_0 - \frac{\mathscr{F}}{AY\theta} = \alpha_0 - \frac{1}{\theta}\cdot\frac{L^3/L_0^3 - 1}{L^3/L_0^3 + 2}.$$

式中 α_0 是零张力时的线膨胀系数，即

$$\alpha_0 = \frac{1}{L_0}\frac{dL_0}{d\theta}.$$

(d) 设某一橡胶样品取下列值: $\theta = 300$ 开, $K = 1.33\times10^{-2}$ 牛顿/开, $A = 1\times10^{-6}$ 米^2, $\alpha_0 = 5\times10^{-4}$ 开$^{-1}$. 对于下列 L/L_0 值: 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 计算 $\mathscr{F}$, Y 和 α, 并图示 $\mathscr{F}$, Y 及 α 与比值 L/L_0 的关系.

2-15 对于所有的 $\mathscr{H}/\theta$ 比值都成立的理想顺磁物质的状态方程是布里渊方程

$$M = Ng\mu_B\left[\left(J+\frac{1}{2}\right)\coth\left(J+\frac{1}{2}\right)\frac{g\mu_B\mathscr{H}}{k\theta}\right.$$

$$\left.-\frac{1}{2}\coth\frac{1}{2}\,\frac{g\mu_B\mathscr{H}}{k\theta}\right],$$

式中 N, g, μ_B, J 和 k 都是原子常数.

(a) 求 x 趋于零时, x 的双曲余切函数 $\coth x$ 的行为.

(b) 证明当 $\mathscr{H}/\theta$ 趋于零时, 布里渊方程简化为居里方程.

(c) 证明居里常数可表为

$$C_C = \frac{Ng^2J(J+1)\mu_B^2\mu_0}{3k}.$$

第三章　功

3-1　功

若一个体系在力作用下发生位移，则便作了功，其数值等于力与位移在平行于力方向的分量的乘积．若体系作为一个整体对环境施力并发生位移，则无论是体系所作的功，或作用于体系的功，都称为外功．例如，汽缸内压强均匀的气体，当它膨胀推动活塞运动时，就对环境作外功．但是，体系的一部分对另一部分作的功，称为内功．

热力学中不考虑内功，只有涉及体系和环境间相互作用的功才有意义．体系作外功时，它所发生的变化可用指示体系整体的宏观量描述．可以设想，这种变化伴随着悬垂物的升降，弹簧的张弛，或者普遍地说，伴随着某种外部机械装置的位置或构形的变化．这些伴生的变化可以作为是否作了外功的终极判据．在本书以后的章节中，我们用某种机械装置（如一组悬垂物）的运转或协同运转来描述作外功．我们发现，这样作往往是方便的．以后除非另有说明，功这个词，凡无形容词修饰的，一律指外功．

为有助于理解，不妨举几个例子．电池断路时，电池内发生的变化（如扩散）不伴有作功．然而，若把电池接到一个外电路上，就有电荷通过外电路而转移．可以设想，该电流使马达转子转动，从而举起重物或上紧弹簧．可见，要使电池作功，就必须把它接到外电路上．作为另一个例子，考虑（一个）远离任何外导体的磁铁．这时磁铁内磁化的变化并不伴随着作功．然而，若用电导体围绕磁铁，磁铁磁化的变化就会在导体中产

生涡电流，造成外部电荷的转移．因而，要使一个磁性体系作功，就必须使它同导体或别的磁铁相互作用．

在力学中，我们涉及的是体系在外力作用下的行为．当施于力学体系的合力与该体系位移方向相同时，这力作的功是正的，我们就说对体系作了功，因而体系能量增加．

为了与力学一致，对热力学中的功，采用了与力学中的功相同的符号规定．所以，当施于热力学体系的外力与体系的位移具有相同方向时，对体系作功，此功被视为正的．反之，当外力与位移方向相反时，体系作功，这功被视为负的．

3-2 准静态过程

处于热力学平衡的体系必须满足下列严格要求：

1. 力学平衡．没有任何未被平衡的力作用于体系的任何部分或作用于体系整体．

2. 热平衡．在体系的各部分之间以及体系与环境之间不存在温度差．

3. 化学平衡．体系内部既无化学反应，也无任何化学成分从体系的一部分向另一部分运动．

体系一旦处于热力学平衡而环境又保持不变时，就不会发生运动，因而也就不作功．然而，如果外力的总和改变，以致有一有限值的未被平衡的力作用于体系，于是，力学平衡条件不再满足，下列现象可能发生：

1. 体系内部可能产生未被平衡的力，结果可能形成湍流、波动等．整个体系也可能作某种加速运动．

2. 湍流和加速度等又可能引起体系内部非均匀的温度分布，以及体系与环境间有限的温度差．

3. 力和温度的突然改变可能引起化学反应和化学成分的运动．

因此，有限的未被平衡的力可以使体系经历一系列非平衡态．如果希望用指示体系整体的热力学坐标去描述体系在过程中的每个状态，这个过程就一定不能是由有限的未被平衡的力引起．这一事实引导我们设想这样一种理想情况：作用于体系的外力只作微小的改变，以致未被平衡的力是无穷小量．以这种理想方式进行的过程叫做准静态过程．准静态过程中，体系在所有时刻都无限地接近热力学平衡态．因而，体系所经历的全部状态都可用指示体系整体的热力学坐标来描述，并且对于所有这些状态而言，状态方程成立．准静态过程是一种理想化的处理方法，它可用于包括电、磁体系在内的所有热力学体系．准静态过程所要求的条件决不能在实验室内得到严格的满足，但是我们几乎能以任意的精度逼近这些条件．在以后几节中我们将看到，第二章里讨论过的所有体系怎样得以近似地进行准静态过程．

3-3 流体静力学体系的功

设想有任一流体静力学体系，盛于一个有活动活塞的汽缸内．体系和环境都可作用于该活塞．设汽缸的横截面积为 A，体系施于活塞表面上的压强为 P，则作用力为 PA．环境也施一反向的力于活塞上．这个反向力的起源是无关紧要的，可以是由摩擦引起的，或者是由摩擦力和弹簧推力的合力引起的．圆柱体内的体系则不必知道这反向力是怎样产生的．必须满足的重要条件是，这个反向力只能与 PA 略有差异．在这些条件下，如果活塞沿与力 PA 相反的方向移动距离 dx（图 3-1），则外界作一无穷小的功 $đW$（微分符号上加一横线的意义，将在 3-5 节中说明），

$$đW = -PAdx,$$

而

$$Adx = dV,$$

故

$$\boxed{dW = -PdV.} \tag{3-1}$$

PdV 前面有一负号，保证正的 dV（膨胀）引起负功；反之，负的 dV（压缩）伴随正功。

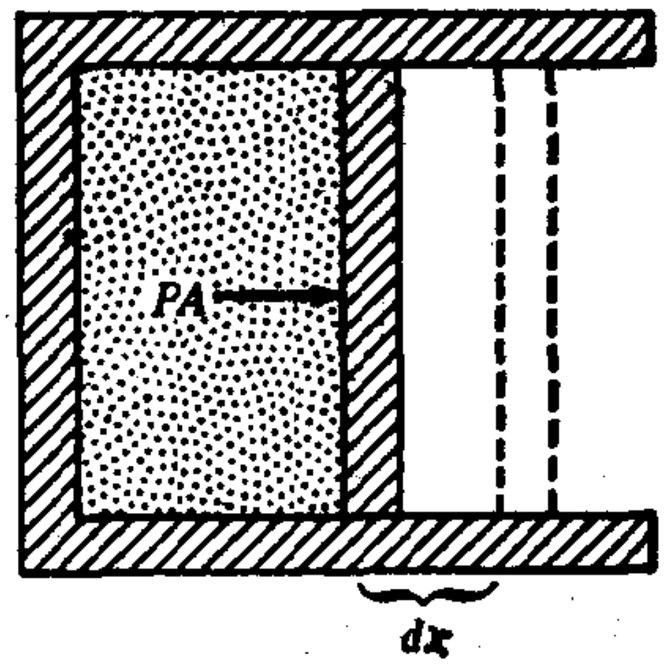


图 3-1 流体静力学体系的准静态压缩

在这一过程中，可能会发生缓慢的化学反应或化学成分从一处向别处转移，也可能发生象摩擦那样的耗散过程——甚至这些过程全都发生。缺少化学平衡（因而没有完全的热力学平衡）和存在耗散，并不妨碍我们写出 $dW = -PdV$. 这里，P 是体系的压强. 然而，缺少力学平衡（例如，体系内有波动或湍流），则肯定不能写成 $dW = -PdV$，因为体系的压强不再是确定的。应当指出，方程(3-1)的有效性与导出该方程时用到的活塞-汽缸装置无关，它适用于任意形状的流体静力学体系的任何膨胀或收缩。

在体积从 V_i 变到 V_f 的有限准静态过程中，功为

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} PdV. \tag{3-2}$$

由于体积的变化是准静态地进行的，P 在过程中所有时刻不仅始终等于外压强，而且是热力学坐标. 因此，P 可由状态方程表示成 θ 和 V 的函数. 一旦指定了 θ 的行为，就可把 P 表示成只是 V 的函数，从而求出积分. 把 P 表示成 V 的函数，就决定了积分路径. 当体系沿某一特定的准静态路径从 V_i 到一个较小体积 V_f 时，作用于体系上的功可写成

$$W_{if} = -\int_{V_i}^{V_f} PdV;$$

而沿同一路径反向从 f 到 i 膨胀时，体系所作的功是

$$W_{fi} = -\int_{V_f}^{V_i} PdV.$$

当路径是准静态路径时，

$$W_{if} = -W_{fi}.$$

在实践中，让外压强与体系所施的压强只相差一个很小的有限值，就能充分近似于准静态过程.

在SI单位制中，P的单位是1帕(1牛顿/米^2 = 1帕)，V的单位是1米^3，功的单位是1焦耳. 取1标准大气压作P的单位，1升作V的单位，通常是方便的.这时功的单位是1升·大气压，等于101焦耳.

3-4 *PV* 图

当汽缸中流体静力学体系的体积由于活塞运动而改变时，活塞在任意时刻的位置与气体体积成正比. 若记录笔头沿记录图的X轴完全随着活塞运动，就会描出一条线，线上每一点代表体积的一个瞬时值.如果记录笔头同时沿Y轴运动，使其Y坐标与压强成正比，那末体系在膨胀或压缩期间压强和体积的变化，就同时显示在一张图上. 这种装置叫做指示器. 压强沿Y轴、体积沿X轴画出的图叫做PV图（即前面讲的指示器图).

在图3-2*a*中，曲线I表示气体在膨胀期间压强和体积的变化. 对于这个过程，积分 $-\int PdV$ 显然就是曲线I下方阴影区的面积. 同样，对于压缩过程，气体吸收的功由3-2b中曲线II下方阴影区的面积代表. 为了与功的符号约定一致，规定曲线I下方的面积为负，曲线II下方的面积为正. 图3-2c把曲线I和II画在一起，构成一组过程，气体经过这组

过程后又回到它的初态. 这种由一闭合曲线表示的一组过程叫做一个循环. 闭合曲线内的面积显然是曲线 I 和曲线II下方面积之差,因而代表在该循环中作的净功. 要注意,这个循环是沿净功为负的方向进行的,故体系作净功. 如果倒转方向,净功为正,即对体系作净功.

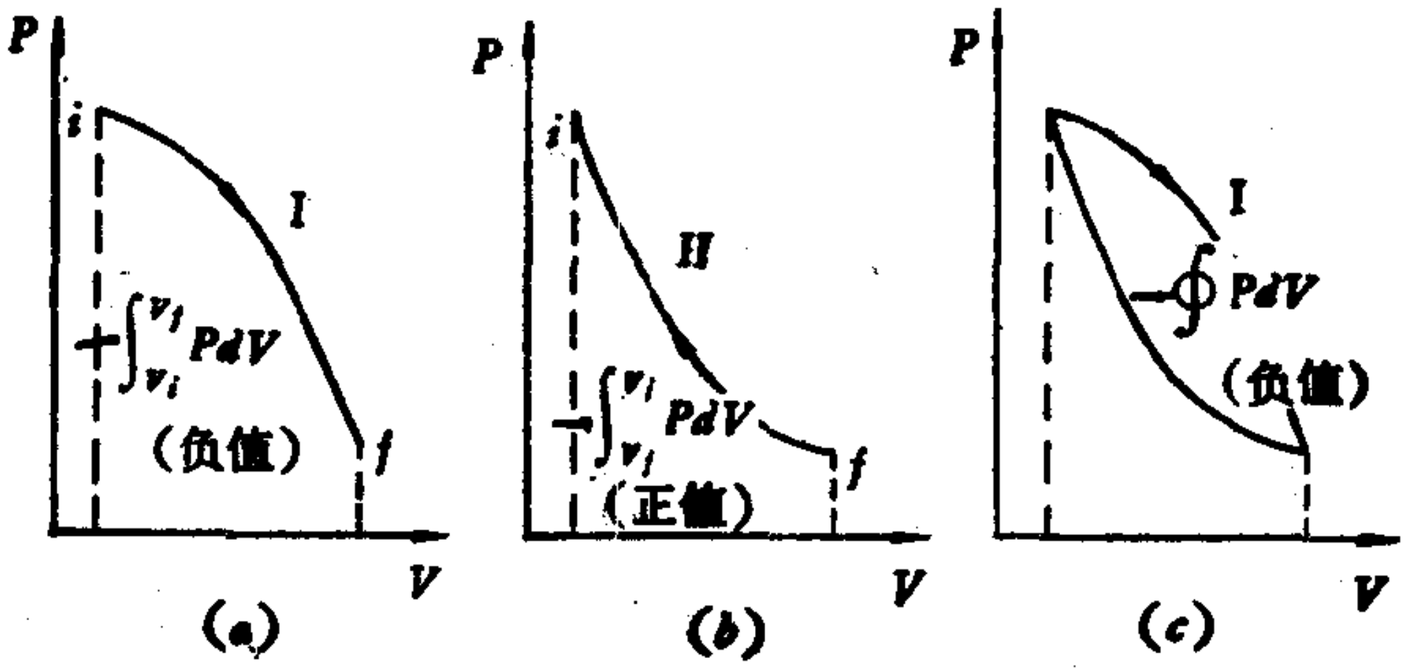


图 3-2 *PV* 图.(*a*) 曲线 I, 膨胀; (*b*) 曲线 II, 压缩; (*c*) 曲线 I 和 II 共同构成一循环

3-5 功与路径有关

图 3-3 的 *PV* 图上, 一流体静力学体系的初平衡态和终平衡态分别由 *i* 点和 *f* 点表示. 体系可以取很多条路径由 *i* 到达 *f*. 例如,先保持压强恒定从 *i* 到 *a* (等压过程),然后保持体积恒定从 *a* 到 *f* (等容过程). 在这个情况下, 作功等于直线 *ia* 下方的面积, 等于 $-2P_0V_0$. 另一条可能的路径是 *ibf*, 在此情形下,功是直线 *bf* 下方的面积,即 $-P_0V_0$. 从 *i* 到 *f* 的直线代表另一条路径,这时功是 $-\frac{3}{2}P_0V_0$. 因此, 我们能够懂得,体系所作的功不仅与初态和终态有关,而且也与中间状态即与路径有关. 实际上, 这只不过是下述事实的另一种说法: 对于准静态过程,表达式

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} PdV$$

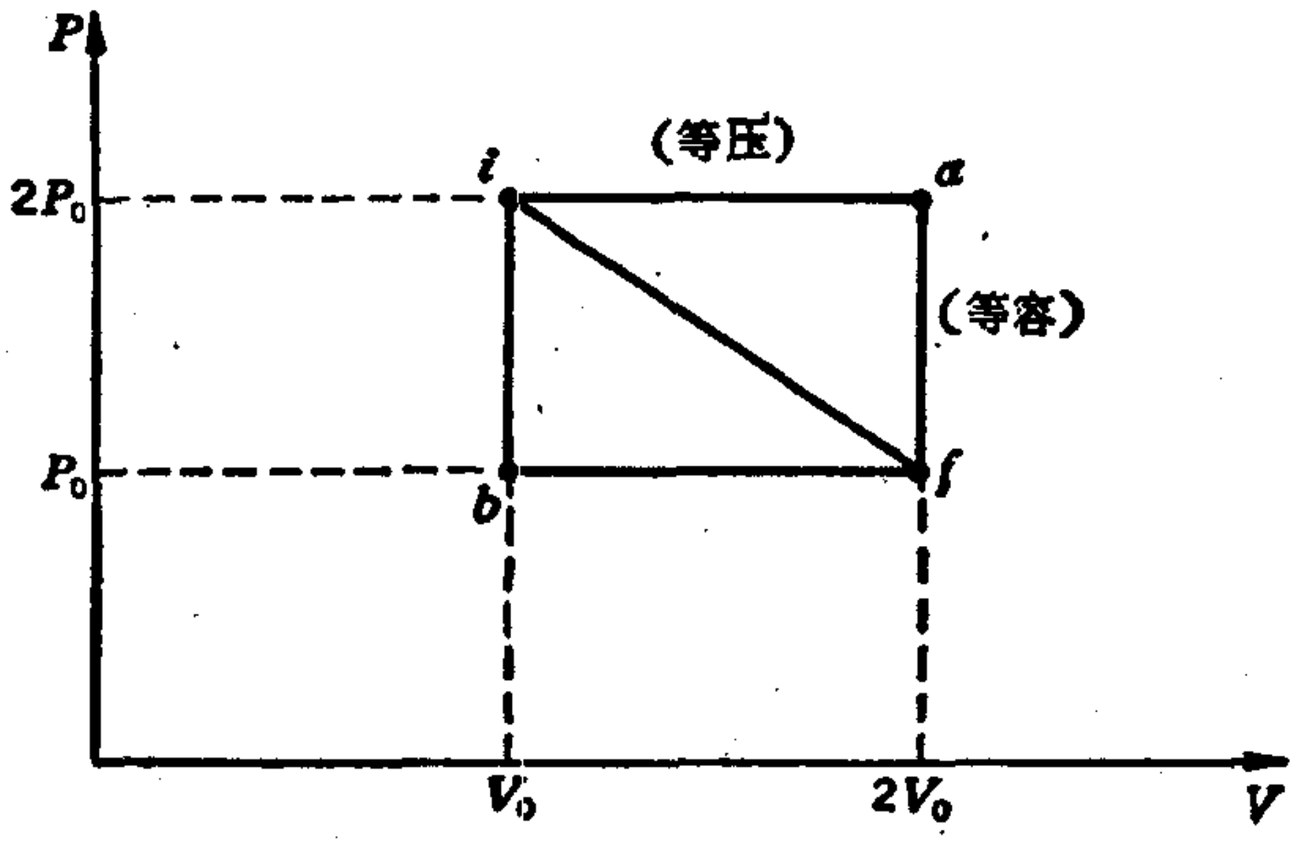


图 3-3　功与路径有关

只有在 P 作为 V 的函数确定之后才能积分出来.

表达式 $-PdV$ 是无穷小量的功，我们已用符号 $đW$ 表示. 但是，在无穷小功和迄今我们已考虑过的其它无穷小量之间有一个重要的区别. 无穷小功不是全微分，即它不是热力学坐标的实际函数的微分. 不存在表示物体中功的热力学函数. “物体内的功”的说法是没有意义的. 功是能使物体变化，即使物体中能量变化的一种外部活动性或外部作用. 为了表示无穷小功不是函数 W 的数学微分，并且始终强调无穷小功不是全微分，我们在微分符号上加一横线：$đW$.

3-6　准静态过程中的功

本节用下列例子进一步阐明前面的概念：

理想气体的准静态等温膨胀或压缩的功为

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} PdV.$$

理想气体的状态方程为

$$PV = nR\theta,$$

式中 n 和 R 是常数. 把 P 代入，得

$$W = -\int_{v_i}^{V_f} \frac{nR\theta}{V}\, dV.$$

又因为 θ 也是常数,故

$$W = -nR\theta \int_{v_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = -nR\theta \ln \frac{V_f}{V_i},$$

式中符号ln表示自然对数. 换成普通对数(记作 log),得

$$W = -2.30nR\theta \log \frac{V_f}{V_i}.$$

若有 2 千摩尔气体,温度保持在零度不变,体积由 4 立方米压缩到 1 立方米,即 $n = 2$ 千摩尔, $R = 8.31$ 千焦/千摩尔·开, $\theta = 273$ 开(取三位有效数字), $V_i = 4$ 立方米, $V_f = 1$ 立方米,故

$$W = -2.30 \times 2 \text{千摩尔} \times 8.31 \frac{\text{千焦}}{\text{千摩尔} \cdot \text{开}}$$

$$\times 273 \text{开} \times \log \frac{1}{4} = 6300 \text{千焦耳}.$$

W 为正值表示对气体作功.

固体的准静态等温升压. 假设在 0℃ 下使作用于 10^2 千克固体铜上的压强准静态地和等温地从 0 增至 1000 标准大气压. 功的计算如下:

$$W = -\int P dV,$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\theta dP + \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P d\theta.$$

因为等温压缩系数是

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\theta,$$

故在恒温下有

$$dV = -\kappa V dP.$$

将 dV 代入,得

$$W = \int_{P_i}^{P_f} \kappa V P dP.$$

固体的 κ 和 V 在恒温下变化很小，可略去不计．因而

$$W \approx \frac{\kappa V}{2}(P_f^2 - P_i^2).$$

因为体积等于密度 ρ 除以质量 m，

故

$$W \approx \frac{m\kappa}{2\rho}(P_f^2 - P_i^2).$$

铜在 0 ℃ 时，$\rho = 8930$ 千克/米^3，$\kappa = 7.16 \times 10^{-12}$ 帕$^{-1}$，$m = 100$ 千克，$P_i = 0$，$P_f = 1000$ 大气压 $= 1.013 \times 10^8$帕．故

$$W = \frac{10\text{千克} \times 7.16 \times 10^{-12}\text{帕}^{-1} \times (1.013 \times 10^8\text{帕})^2}{2 \times 8930\text{千克/米}^3}$$

$$= 0.411 \times 10^3\text{帕} \cdot \text{米}^3 = 0.411 \times 10^3\text{牛顿} \cdot \text{米}$$

$$= 0.411\text{千焦}.$$

W为正值表示对铜作功．综合以上二例的结果，我们看到，压缩气体时，作用在容器物质上的功通常可以忽略不计。

3-7 金属丝长度变化过程中的功

若金属丝在力 $\mathscr{F}$ 作用下，长度从 L 变为 $L + dL$，则作用在丝上的无穷小功等于

$$\boxed{dW = \mathscr{F} dL.} \qquad (3\text{-}3)$$

dL 为正表示丝伸长，这时应是对丝作功，即功为正． 对于长度从 L_i 到 L_f 的有限变化，

$$W = \int_{L_i}^{L_f} \mathscr{F} dL,$$

式中 $\mathscr{F}$ 代表力在过程中任意时刻的瞬时值． 若丝的运动涉及大的非平衡力，就不能用指示该金属丝整体的热力学坐标来求积分．但是，若使外力在所有时刻都与张力相差甚微，该

过程就充分近似于准静态过程，状态方程可以应用。在此情况下，只要 $\mathscr{F}$ 作为 L 的函数已知，就能求出积分。$\mathscr{F}$ 的单位用牛顿、L 用米时，W 的单位是焦耳。

3-8 表面膜面积变化过程中的功

如图 3-4 所示，考虑张在金属线框上的双层表面膜，膜间

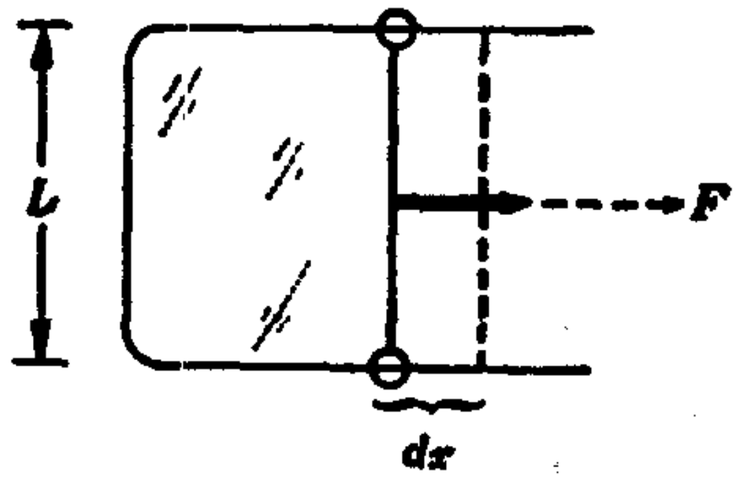


图 3-4 张在金属线框架上的表面膜

夹有液体，线框的一边可以移动。设可移动的金属线长度为 L，膜的表面张力为 $\mathscr{S}$，则作用在两层膜上的力为 $2\mathscr{S}L$。对于无穷小位移 dx，功为

$$\delta W = 2\mathscr{S}L\,dx;$$

但是，对于两层膜，

$$2L\,dx = dA.$$

故

$$\boxed{\delta W = \mathscr{S}\,dA.} \tag{3-4}$$

对于从 A_i 到 A_f 的有限变化，有

$$W = \int_{A_i}^{A_f} \mathscr{S}\,dA.$$

使外力在所有时刻仅稍异于膜所施的力，就能模拟准静态过程。$\mathscr{S}$ 的单位用牛顿每米、A 用平方米，则 W 的单位是焦耳。

3-9 可逆电池负荷变化过程中的功

习惯上是用正电荷自高电位区向低电位区的移动来描述

电流.尽管这与电子移动方向相反,但人们仍采用这种习惯作法. 所以,热力学中采用它是适宜的. 设想把一个电动势为$\mathscr{E}$的可逆电池接到电位计上，借助于滑动触点可获得几乎连续改变的电位差. 线路图如图 3-5 所示. 移动滑动触点，可使外电位差等于、或略低于、或略高于$\mathscr{E}$.

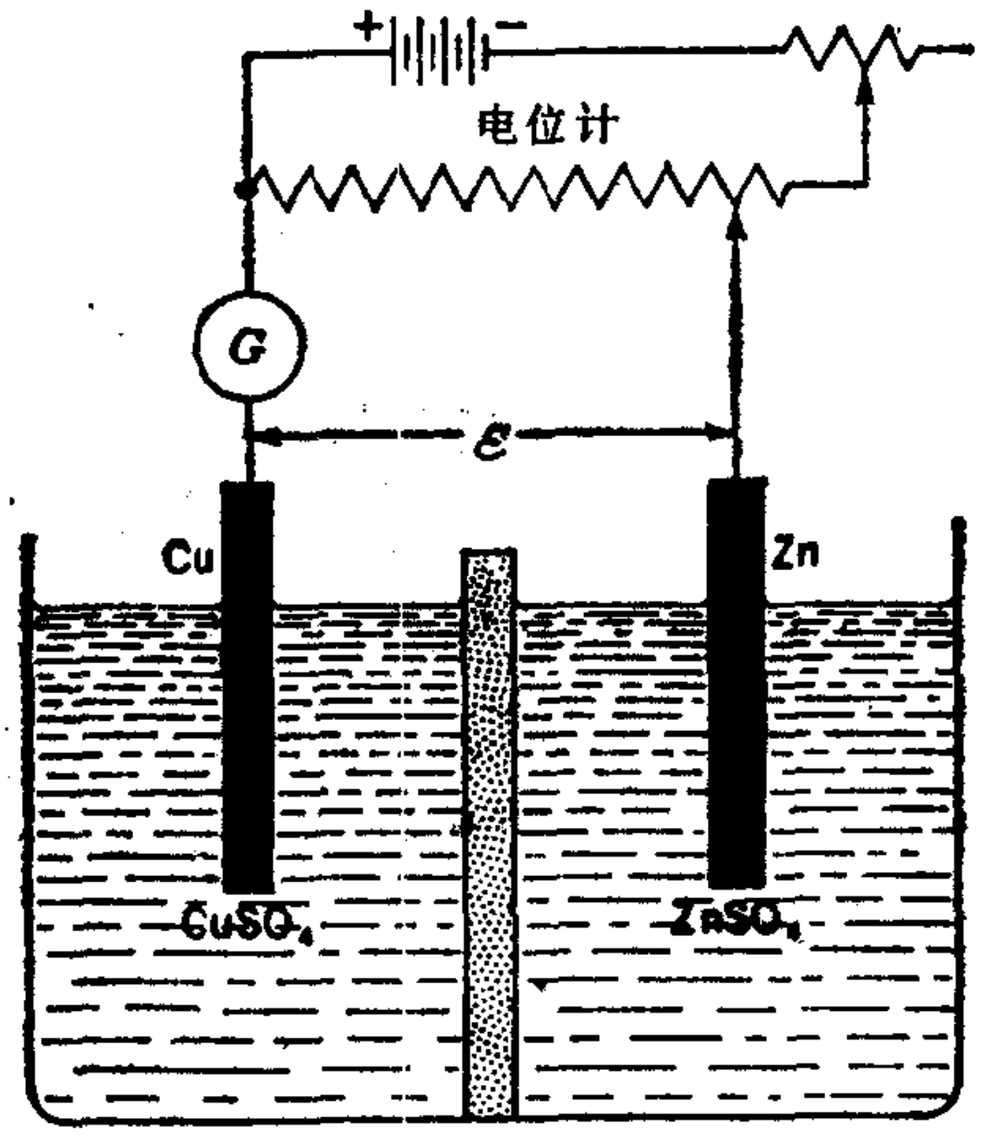


图 3-5　可逆电池中电荷的近似准静态转移

若使外电位差比$\mathscr{E}$小一个无穷小量，则在这个差值存在的短时间内，就有电荷 dZ 自正极经外电路流到负极. 在这种情况下,电池对外界作功. 如果外电位差略大于 $\mathscr{E}$，则电荷沿相反方向转移,对电池作功. 无论哪种情况,功的数值都是

$$\boxed{dW = \mathscr{E}dZ.} \tag{3-5}$$

电池通过外电路放电时，dZ 为负；即有一个与电池负荷状态相联系的量 Z，当放电中实际转移了电量 dZ 时，Z 减少 dZ.

电池充电时 Z 增加，dZ 为正.

若 Z 改变一有限值,则

$$W = \int_{Z_i}^{Z_1} \mathscr{E}\, dZ.$$

设电流为 i，则在时间间隔 $d\tau$ 内，量 $dZ = id\tau$，因而

$$W = \int_{i}^{t} \mathscr{E}\, id\tau.$$

$\mathscr{E}$ 的单位用伏特、电荷用库仑时，功的单位是焦耳。

3-10 固体电解质极化变化过程中的功

考虑一各向同性电解质，把它放在一平行平板电容器的两块导体板之间，如图 3-6 所示。电容器极板面积 A 的线度远大于二极板的间距 l。用一电池在二极板上加一电位差 $\mathscr{E}$。

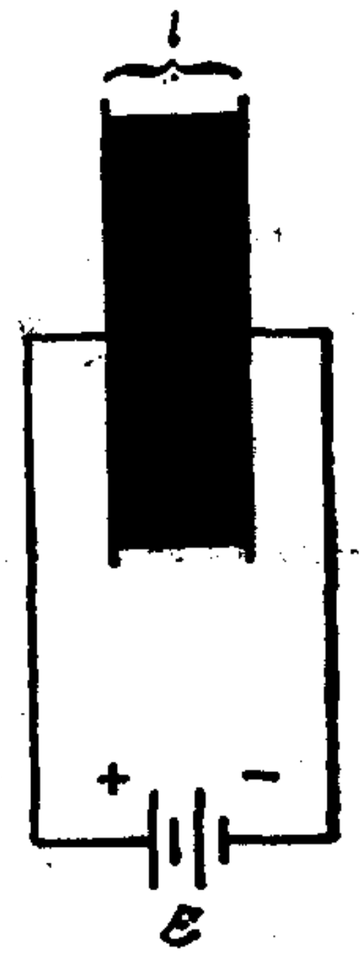


图 3-6 改变电解质固体的极化

二极板上的电位差在极板间建立起电场强度为 E 的电场。极板间的电场强度几乎是均匀的，其值为

$$E = \frac{\mathscr{E}}{l}.$$

此外，一块极板上有电荷 $+Z$，另一块上有电荷 $-Z$。当电容器的电荷改变一无穷小量 dZ 时，作用于电容器上的功为

$$dW = \mathscr{E}\, dZ = El dZ.$$

极板上的电荷 Z 等于

$$Z = DA,$$

式中 D 是电位移。因而

$$dW = AlE dD = VE dD, \tag{3-6}$$

其中 V 是电解质的体积。

若 Π 是该物质(设为各向同性)的总电矩，即极化，则有关

系式

$$D = \varepsilon_0 E + \frac{\Pi}{V}, \tag{3-7}$$

ε_0 是真空介电常数，Π 是总极化(或总偶极矩)，故

$$dW = V\varepsilon_0 E dE + E d\Pi .$$

上式第一项是使电场强度增加 dE 所需要的功，即使电容器二极板之间是真空，这一项也存在。第二项是使电解质极化增加 $d\Pi$ 所需要的功；当电容器极板间没有物质存在时，它等于零。我们将只涉及因电解质(这是体系)作功或对电解质作功而引起的物质性质的变化，并不涉及改变电场所作的那部分功。因此，对电解质作的净功是

$$\boxed{dW = E d\Pi .} \tag{3-8}$$

虽然我们的推导是对于电解质处在平行板电容器内这一特殊情况作的，但这个结果对于均匀场中的电解质普遍成立。

若 E 的单位为伏特每米，Π 为库仑·米，则功的单位是焦耳。若极化从 Π_i 到 Π_f 改变了一有限值，则功便为

$$W = \int_{\Pi_i}^{\Pi_f} E d\Pi .$$

在有关电解质的实验中，所用样品的形状必须使得样品内电场 E 均匀。对于固体电解质，电容器极板是平行平板，圆形或方形均可。对于液体或气体电解质，电容器的极板是同轴垂直的圆柱体。无论电极的构形如何，在测量电极之外，都必须有向外延伸的保护电极（guard electrodes），用以将电场在测量电极边缘的“散射效应”减至最小。

3-11 磁性固体磁化变化过程中的功

考虑一横截面积为 A、平均周长为 L 的环形磁性物质样品。设想用绝缘导线在样品上密绕成一 N 匝的环形线圈，如

图 3-7 所示。 用一电池使线圈通电，移动电阻器的滑动触点可以改变这个电流。

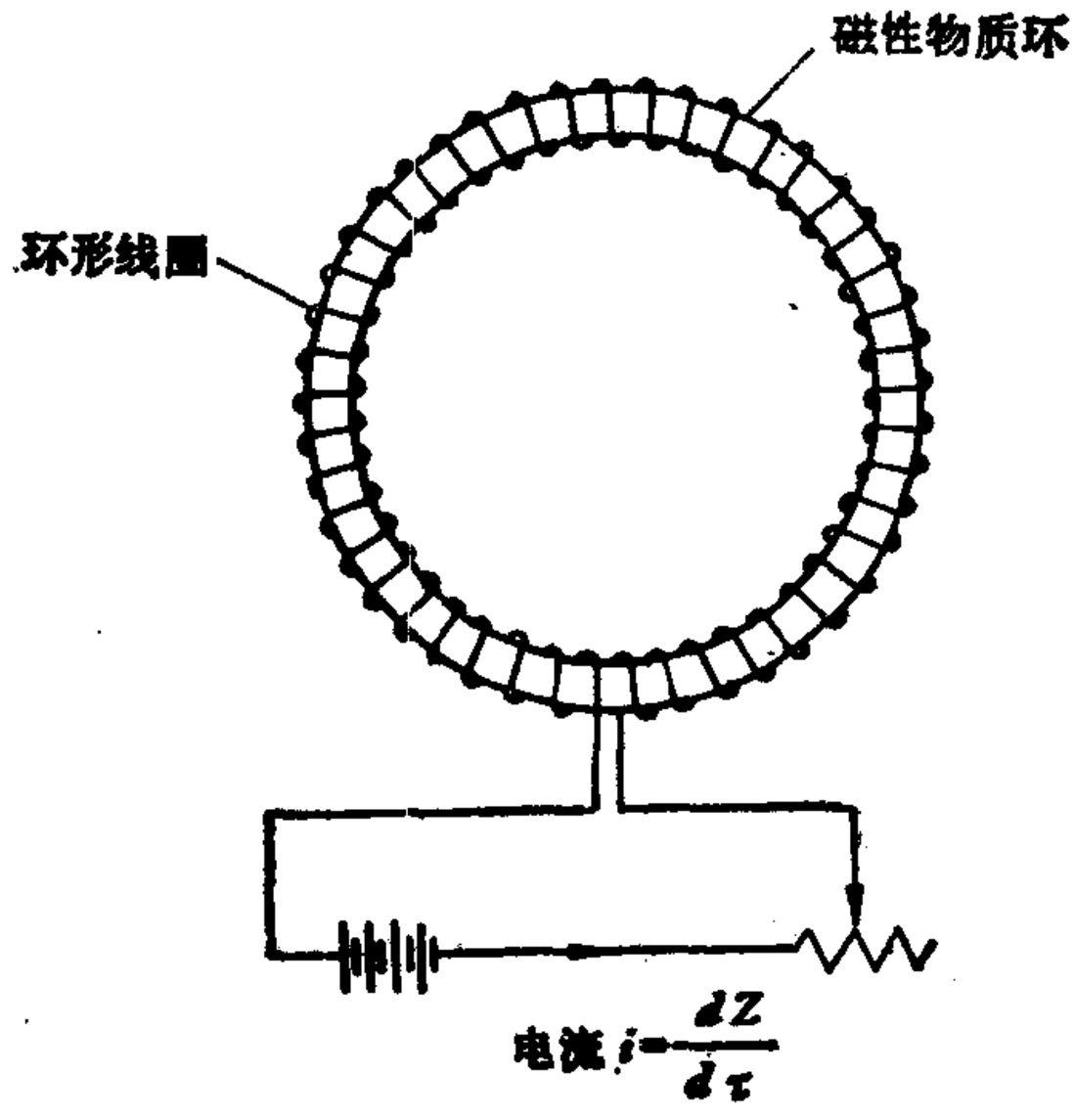


图 3-7　改变磁性固体的磁化

线圈中电流产生磁感应强度为 $\mathscr{B}$ 的磁场。 若尺寸如图中所示，则 $\mathscr{B}$ 在环内横截面上几乎是均匀的。 假设电流变化，使得磁感应强度在 $d\tau$ 时间间隔内改变了 $d\mathscr{B}$，根据法拉第电磁感应原理，线圈内将感应出一个反电动势 $\mathscr{E}$，

$$\mathscr{E} = -NA\frac{d\mathscr{B}}{d\tau}.$$

在时间间隔 $d\tau$ 内，电路中转移了电荷 dZ。 因此，为了维持这个电流，外电路对体系作功为*

$$dW = -\mathscr{E}dZ = NA\frac{d\mathscr{B}}{d\tau}dZ = NA\frac{dZ}{d\tau}d\mathscr{B}$$
$$= NAid\mathscr{B}.$$

式中 i 是瞬时电流，等于 $dZ/d\tau$。

环形线圈的电流 i 在环内产生的磁场强度 $\mathscr{H}$ 为

$$\mathscr{H} = \frac{Ni}{L} = \frac{NAi}{AL} = \frac{NAi}{V},$$

式中 V 是磁性物质的体积. 所以,

$$NAi = V\mathscr{H}$$

和

$$dW = V\mathscr{H}\,d\mathscr{B}. \qquad (3\text{-}9)$$

设 M 是该物质(假设为各向同性)的总磁矩或总磁化, 则有关系式

$$\mathscr{B} = \mu_0\mathscr{H} + \mu_0\frac{M}{V}. \qquad (3\text{-}10)$$

因而,

$$dW = V\mu_0\mathscr{H}\,d\mathscr{H} + \mu_0\mathscr{H}\,dM.$$

若环形线圈内没有物质存在, M 便为零, 因而 $\mathscr{B}$ 等于 $\mathscr{H}$, 则有

$$dW = V\mu_0\mathscr{H}\,d\mathscr{H} \text{ (真空)}.$$

这是使体积为 V 的真空空间内磁场增加 $d\mathscr{H}$ 所需的功. 第二项 $\mu_0\mathscr{H}\,dM$ 是使物质的磁化增加 dM 所作的功. 本书将只涉及因物质作功或对物质作功而引起的物质温度、能量等性质的变化. 因此,对本书来说,

$$\boxed{dW = \mu_0\mathscr{H}\,dM.} \qquad (3\text{-}11)$$

若 $\mathscr{H}$ 的单位为安培每米, M 为安培·平方米, 则功的单位是焦耳. 如果磁化从 M_i 到 M_f 发生了一个有限的变化, 则功是

$$W = \mu_0\int_{M_i}^{M_f}\mathscr{H}\,dM^*.$$

在任何实际情形下, 磁化的变化都是非常接近准静态地施行的, 因而在对功的表达式求积分时, 可以用状态方程.

---

* 此后一段与 2-12 节第二段重复, 略去. ——译者注

3-12 小结

表 3-1 概括了各种简单体系的功值. 应当指出，功的每个表达式都是一强度量和一广延量之积;因此,功是广延量.

我们已经看到，如果就任一强度坐标对其相应的广延坐标作图,就得到一种示功图. 所以，有多少种体系,就有多少种示功图. 有时为了论述方便，希望设计一种能代表任何体系的行为而不专指某一体系的示功图.若把强度量 P, $\mathscr{F}$, $\mathscr{S}$, $\mathscr{E}$, E 及 $\mathscr{H}$ 称为广义力，把相应的广延量 V, L, A, Z, Π 及 M 称为广义位移,并就广义力 Y 对广义位移 X 作图,我们就能在所得的广义示功图上表示任一简单体系的功. 由这种广义示功图作出的结论对任何简单体系都适用.

表 3-1 简单体系的功

简单体系	强度量(广义力)	广延量(广义位移)	功，焦耳
流体静力学体系	P, 帕	V, 米^3	$-PdV$
金属丝	$\mathscr{F}$, 牛顿	L, 米	$\mathscr{F}dL$
表面膜	$\mathscr{S}$, 牛顿/米	A, 米^2	$\mathscr{S}dA$
可逆电池	$\mathscr{E}$, 伏特	Z, 库仑	$\mathscr{E}dZ$
电解质固体	E, 伏特/米	Π, 库仑·米	$Ed\Pi$
磁性固体	$\mathscr{H}$, 安培/米	M, 安培·米^2	$\mu_0\mathscr{H}dM$

3-13 合成体系

到现在为止,我们只处理了简单体系,这种体系的平衡态由三个热力学坐标描述，而温度总是其中的一个坐标. 在每一种情况下,都发现有一个简单的状态方程存在,因而只有两个坐标是独立的. 然而下面几章中将要引出的热力学诸定律

应当适用于无论多么复杂的任何体系；例如，多于三个热力学坐标和多于一个状态方程的体系。

考虑画在图 3-8*a* 中的合成体系（composite syetem）。它有两个不同的简单流体静力学体系，由透热壁隔开，以保证两部分温度相同。合成体系有五个热力学坐标（P，V，P'，V'和θ），有两个状态方程；每个简单体系各有一状态方程。因此，五个坐标中只有三个是独立的。当每个活塞都发生一任意小的位移时，功为

$$dW = -PdV - P'dV'.$$

最适于显示这个体系特征的图，是将θ，V，V'沿三个垂直轴作图而得的三维图，如图 3-8*b* 所示。一个典型的等温过程是标有 $\theta =$ 常数的平面上的一条曲线。在标有 $V =$ 常数的平面上，一条线代表左侧部分不作功的一个过程。*a* 和 *b* 处在一条竖直线上，而竖直线上每一点代表恒定的V和V'。因此，直线 *ab* 表示合成体系不作功的一个过程。

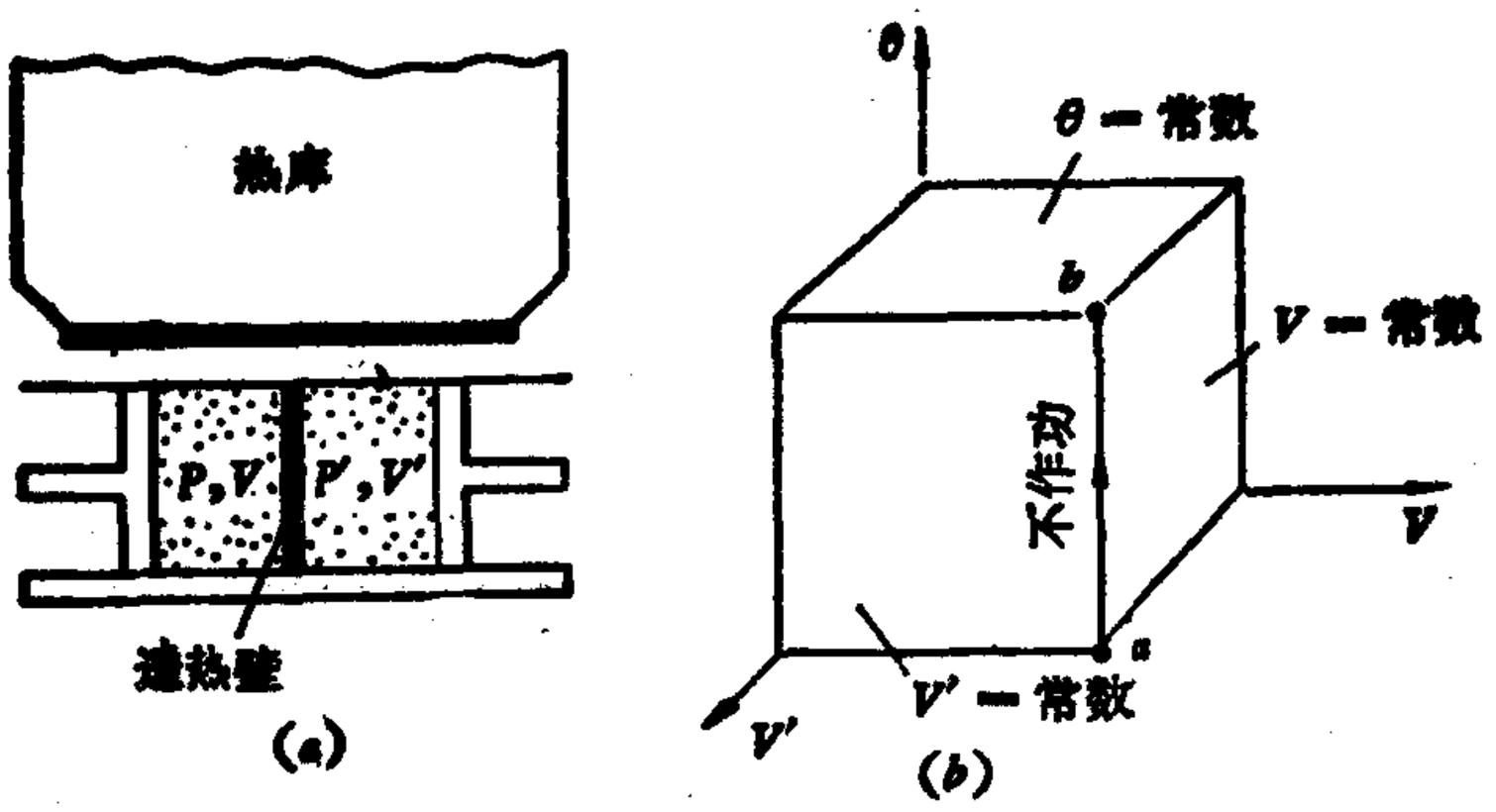


图 3-8 （*a*）一个坐标为 P，V，P'，V' 和θ的合成体系
（*b*）独立坐标 θ，V 和 V' 图

为了使两个简单体系有两个状态方程和共同的温度，并不一定非用透热壁在空间上将它们隔开不可。考虑图 3-9*a*

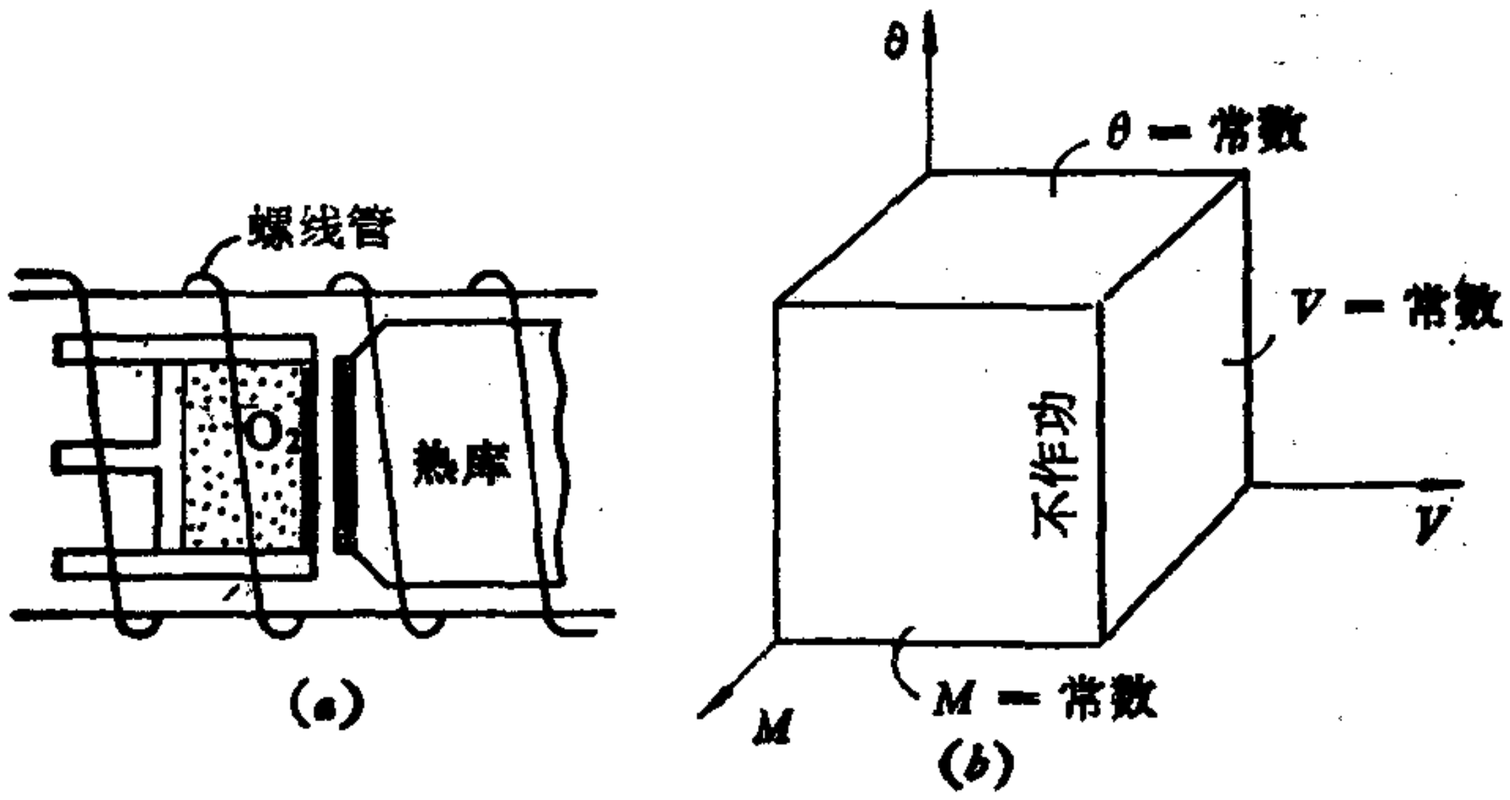


图 3-9 (*a*) 一个坐标为 P, V, $\mathscr{H}$, M 和 θ 的合成体系
(*b*) 独立坐标 θ, V 和 M 图

所示的理想顺磁气体，例如低压氧气. 氧气自身有压强 P 和体积 V，可用活塞-汽缸组合装置来改变它们. 把气体置于磁场中，磁场强度 $\mathscr{H}$ 可通过调节样品周围螺线管的电流加以改变. 气体的温度 θ 保持均匀. 热力学坐标有 P, V, $\mathscr{H}$, M 和 θ，但其中只有三个坐标是独立的. 这是因为有两个状态方程：理想气体状态方程 $PV = nR\theta$ 和居里方程 $M/\mathscr{H} = C_c'/\theta$. 由于任一无穷小过程中所作的功是

$$dW = -PdV + \mu_0 \mathscr{H} dM,$$

所以最方便的独立坐标是 θ, V 和 M，它们沿三根垂直轴画于图 3-9*b*. 任一竖直线代表一个不作功的过程.

以后我们将要讨论普遍的五坐标体系. 设坐标为 Y, X, Y', X' 和 θ，功为

$$dW = YdX + Y'dX'.$$

对于这种体系，最方便的独立坐标是 θ, X 和 X'.

习　　题

3-1 一体积为 V_B 的薄壁金属储气瓶，内盛高压气体. 有一根毛细管

和一个活栓连在储气瓶上. 微微开启活栓，气体徐徐漏入汽缸. 汽缸装有一不漏气、无摩擦的活塞. 汽缸内的压强保持在恒定的大气压强值 P_0.

(a) 试证明当瓶内气体不再漏出时，作功为

$$W = -P_0(V_0 - V_B),$$

其中 V_0 是该气体在大气压强和大气温度下的体积.

(b) 若气体直接漏入大气，作功多少?

3-2 设 1 摩尔气体的状态方程是:

(a) $P(v - b) = R\theta$ (R、b = 常数),

(b) $Pv = R\theta\left(1 - \frac{B}{v}\right)$ [R = 常数; $B = f(\theta)$].

计算气体在准静态等温膨胀过程中，从初体积 v_i 到终体积 v_f 所作的功.

3-3 理想气体作准静态绝热膨胀时，任意瞬时的压强由方程

$$PV^\gamma = K$$

给出，这里 γ 和 K 都是常数. 试证明在从态 (P_i, V_i) 至态 (P_f, V_f) 的膨胀过程中，作功为

$$W = -\frac{P_fV_f - P_iV_i}{\gamma - 1}.$$

若初态的压强和体积分别 10^6 帕和 10^{-4} 米^3，终态值为 2×10^5 帕和 3.16×10^{-3} 米^3，$\gamma = 1.4$，问气体作了多少焦耳的功?

3-4 一底部密封的立式汽缸放在一弹簧秤上. 汽缸内盛有气体，气体体积可借助于一无摩擦、不漏气的活塞来改变. 将活塞下压.

(a) 当气体被压缩 dV 同时弹簧秤下缩 dy 时，外力作功多少?

(b) 若此装置仅用来在气体内引起效应，换言之，若气体就是体系，功将以什么表达式为宜?

3-5 一静止不动的直立汽缸，顶部密封，内盛气体，气体体积可借助于一重量为 w 的无摩擦、不漏气的重活塞来改变.

(a) 当活塞上升 dy 距离使气体压缩 dV 时，外力作功多少?

(b) 如果此装置仅用来使气体温度发生变化，功将以什么表达式为宜?

(c) 试将本题的情况与习题 3-4 及磁性物质环中磁感应强度增加的情况加以比较.

3-6 使 0.1 千克金属上的压强准静态地、等温地从 0 增加到 10^9 帕. 假设密度和等温压缩系数均保持恒值,分别为 10^4 千克/米^3 和 6.75×10^{-12} 帕$^{-1}$,试计算功(以焦耳为单位).

3-7 (a) 一金属丝的张力准静态地、等温地从 $\mathscr{F}_i$ 增至 $\mathscr{F}_f$. 若丝的长度、截面积及等温杨氏模量实际上保持恒定,试证明作功为

$$W=\frac{L}{2AY}(\mathscr{F}_f^2-\mathscr{F}_i^2).$$

(b) 长 1 米、截面积 1.0×10^{-7} 米^2 的金属丝,在 0℃ 下,使它的张力准静态地、等温地从 10 牛顿增至 100 牛顿,问作了多少焦耳的功?(0℃ 时等温杨氏模量是 2.5×10^{11} 牛顿/米^2.)

3-8 理想弹性体的状态方程是

$$\mathscr{F}=K\theta\left(\frac{L}{L_0}-\frac{L_0^2}{L^2}\right),$$

式中 K 是常数,L_0(零张力时的 L 值)仅为温度的函数. 把该弹性体准静态地、等温地从 $L=L_0$ 压缩至 $L=L_0/2$,计算所需的功.

3-9 在一准静态等温过程中,吹成一半径为 R 的球形肥皂泡,试证明所需的功等于 $8\pi\mathscr{S}R^2$.

3-10 电解质的状态方程为 $\Pi/V=\chi E$,χ 仅是 θ 的函数. 试证明当电解质的状态等温而准静态地变化时,功为

$$W=\frac{1}{2V\chi}(\Pi_f^2-\Pi_i^2)=\frac{V\chi}{2}(E_f^2-E_i^2).$$

3-11 一遵从居里方程的顺磁体,当它的状态准静态地等温改变时,试证明功为

$$W=\frac{\mu_0\theta}{8\pi C_c'}(M_f^2-M_i^2)=\frac{2\pi\mu_0C_c'}{\theta}(\mathscr{H}_f^2-\mathscr{H}_i^2).$$

3-12 使体积为 2×10^{-4} 米^3 的顺磁物质保持恒温,磁场准静态地、等温地从 0 增至 10^6 安/米. 假设居里方程成立,且单位体积的居里常数为 0.15 度:

(a) 若无物质,需作多少功?

(b) 当温度为 300 开和 1 开时，为改变该物质的磁化各需作多少功?

(c) 在上面两个温度下,产生磁场的装置作了多少功?

3-13 一个刚性壁的小室有两个隔间. 一个隔间盛有气体，另一个抽空. 突然毁去二隔间之间的隔板. 这以后气体所经历的过程叫做自由膨胀. 此过程的任一小段中作的功等于 PdV 吗? 试解释之.

3-14 一可逆电池由一种电解液、一固体电极和一个含有气态氢的电极构成.

(a) 描写该体系的平衡态需要些什么坐标?

(b) 有几个状态方程? 举出其中典型的例子.

(c) dW 的表达式是什么?

(d) 选择方便的独立坐标.

3-15 一个如图 3-4 所示的框子放在一容器内. 容器里空气的压强可以任意改变. 取两层表面膜和膜间的液体作为体系.

(a) 需要哪些坐标?

(b) 有几个状态方程?

(c) dW 的表达式是什么?

(d) 选择方便的独立坐标.

3-16 试设计一个由一理想非磁性气体、一顺磁固体和一可逆电池构成的体系,各部分之间由透热壁隔开. 请作图.

(a) 体系有哪些坐标?

(b) 有几个状态方程?

(c) dW 的表达式是什么?

(d) 选择方便的独立坐标.

第四章　热量和热力学第一定律

4-1　功和热量

第三章中已经指出，一体系可以怎样通过一准静态过程由一初态变到一终态，以及如何计算该过程中的功．然而，还有毋需作功就能改变体系状态的其它方法． 例如，考虑简略示于图 4-1 中的三个过程．图 (a) 中，流体在汽缸-活塞组合装置里作绝热膨胀．这个组合装置借助一悬垂物体与环境耦合，使得膨胀时提高悬垂物，而流体始终接近于平衡．图 (b) 中，与自己的蒸气平衡的液体，经一透热壁与本生灯的炽热燃烧产物接触并发生气化，温度和压强随之增加，但没有作功．图 (c) 中，流体在本生灯火焰接触下发生膨胀．

把温度不同的两个体系放在一起时所发生的现象，是人类最熟悉的经验之一． 众所周知，两个体系所达到的最后温度介于两个初始温度之间．这类现象构成了量热学的内容．直到十九世纪初叶，这类现象是用假设在每一物体中都存在一种叫做热质(即热量)的物质或物质形式来解释的．人们认为，高温物体含有很多热质，而低温物体则只有少许热质．如果把两个物体放在一起，富含热质的物体将丢失一些热质，并把它们传给另一物体，因而最后的温度取居间值．现在，我们知道，热量不是总量保持恒定的物质．虽然如此，我们还是把图 4-1b 和 c 中发生的变化说成是有“某种东西”自温度较高的物体转移到了温度较低的物体，并把这“某种东西”称为热量． 因此，我们采用体系与环境间仅因温度差而转移的量作为热量的量热学定义．显然，绝热壁就是不透热的壁，即热绝

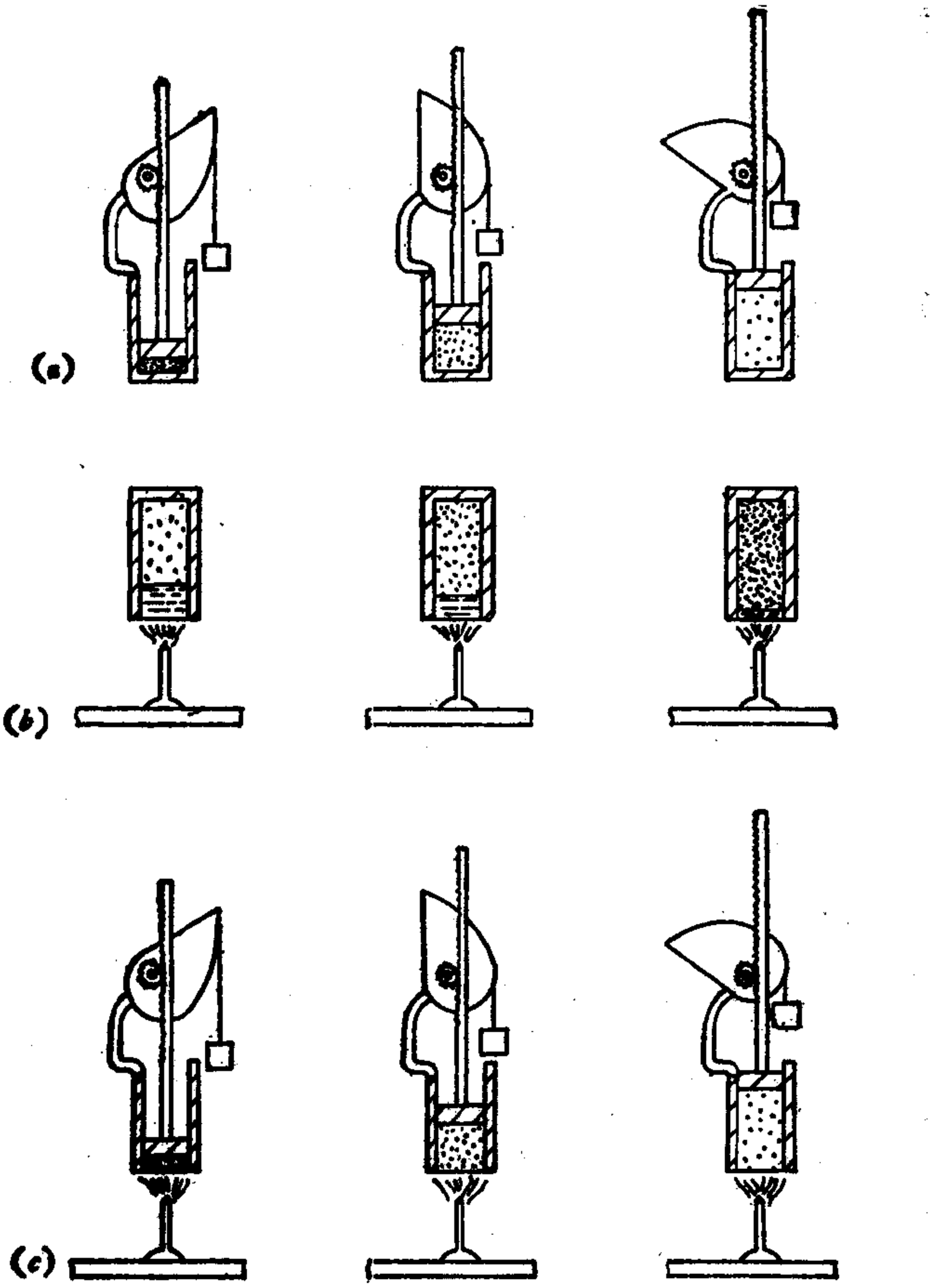


图 4-1　功和热量的区别（a）绝热功；（b）无功的热流；（c）功和热量

缘体，而透热壁则是导热体.

注意到下面一点是很重要的，即判定状态的某一特定变化是否包含作功或传热，首先需要明确回答什么是体系和什么是环境. 例如，在图 4-2 中，发电机借助于一个下降物体而

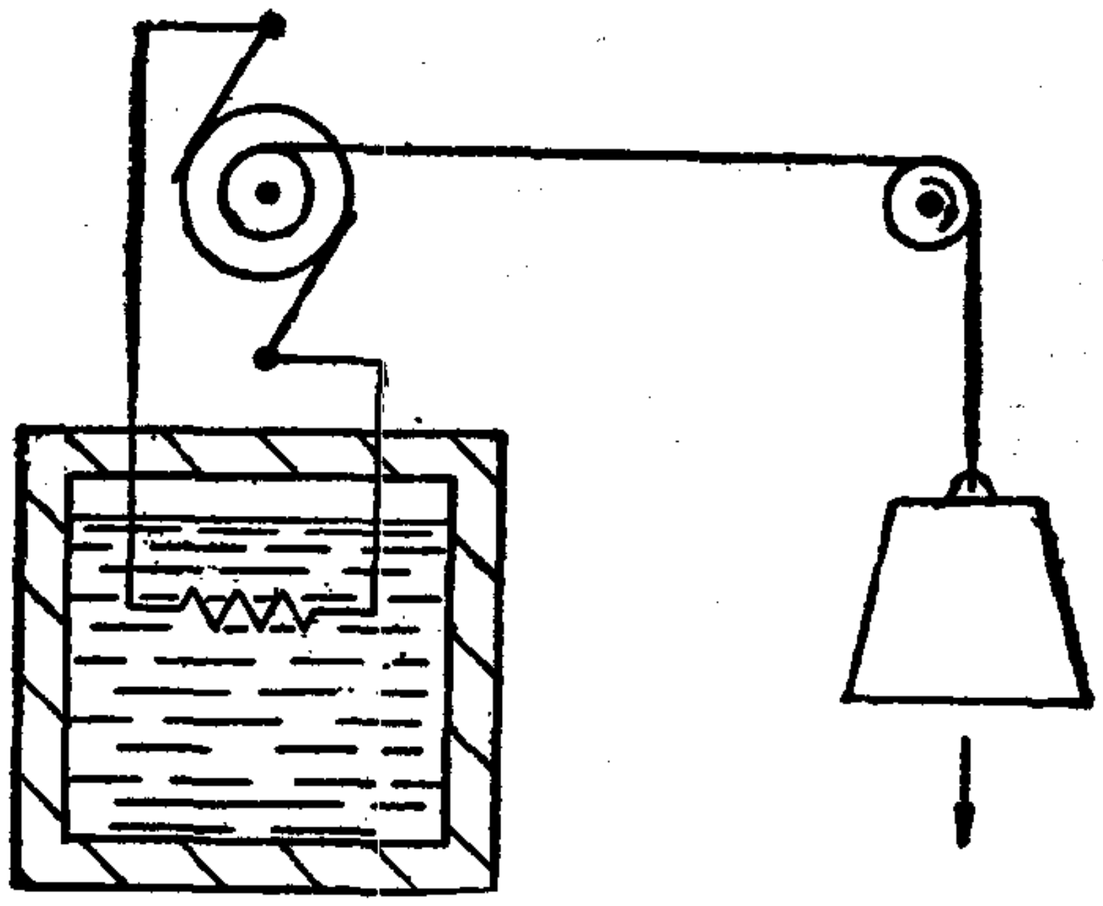


图 4-2　某一过程究竟被称为功的相互作用，还是热的相互作用，取决于体系的选择

运转，使电流通过一浸没在水中的电阻器．若假设滑轮的轴没有摩擦，发电机和连接导线内都没有电阻，我们就有了一种装置，它能用纯机械的方法，即作功，来改变由水和电阻器构成的体系的热力学状态．然而，如果把电阻器看作体系，把水看作环境，则由于电阻器和水之间的温度差，将有热量从电阻器转移出去．再者，若把一部分水看作体系，而把其余的水视为环境，这时也有热量转移．然而，当考虑包括水和电阻器的合成体系时，环境中没有与体系温度不同的任何物体，因而在这个合成体系和其环境之间没有热量转移．

4-2　绝热功

图 4-1a 和图 4-2 表明，一个由绝热外套完全包围着的体系仍可与环境耦合而作功．图 4-3 是关于绝热功的另外三个简单例子．一个重要的经验事实是，仅凭绝热作功就可以使体系的状态从一给定的初态改变到终态．

考虑图 4-4a 中的合成体系，它由静止流体和浸没在透热壁两侧流体中的电阻器构成．该体系可用两种方法以绝热功

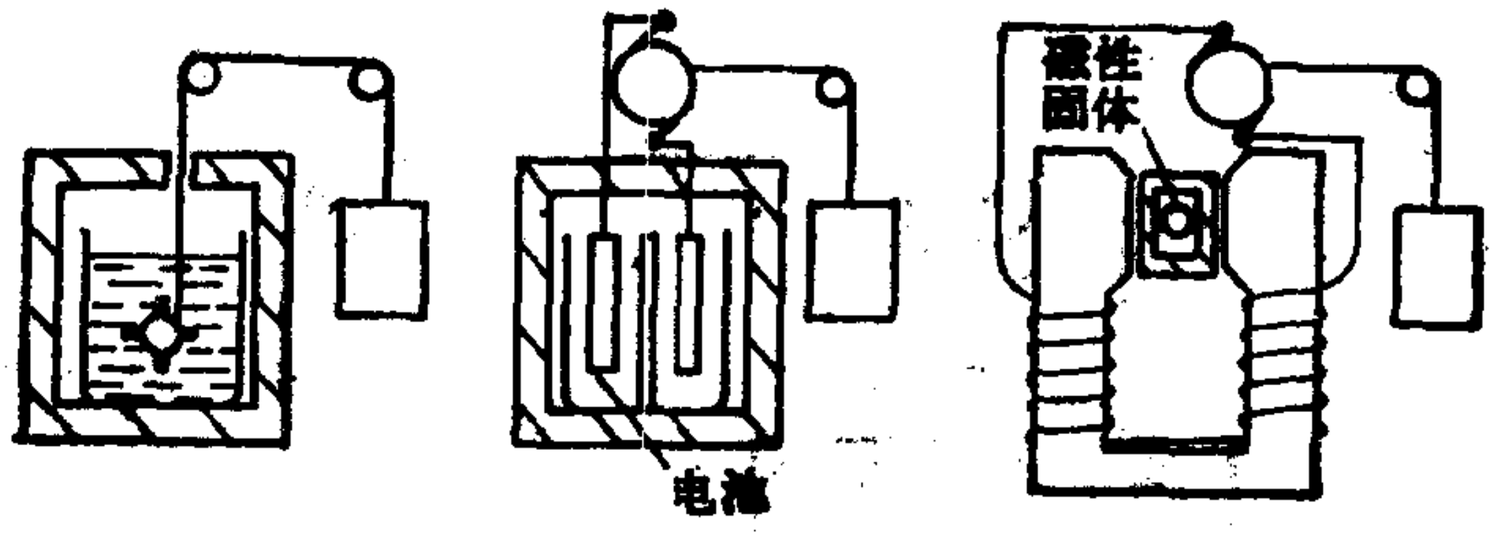


图 4-3　绝热功

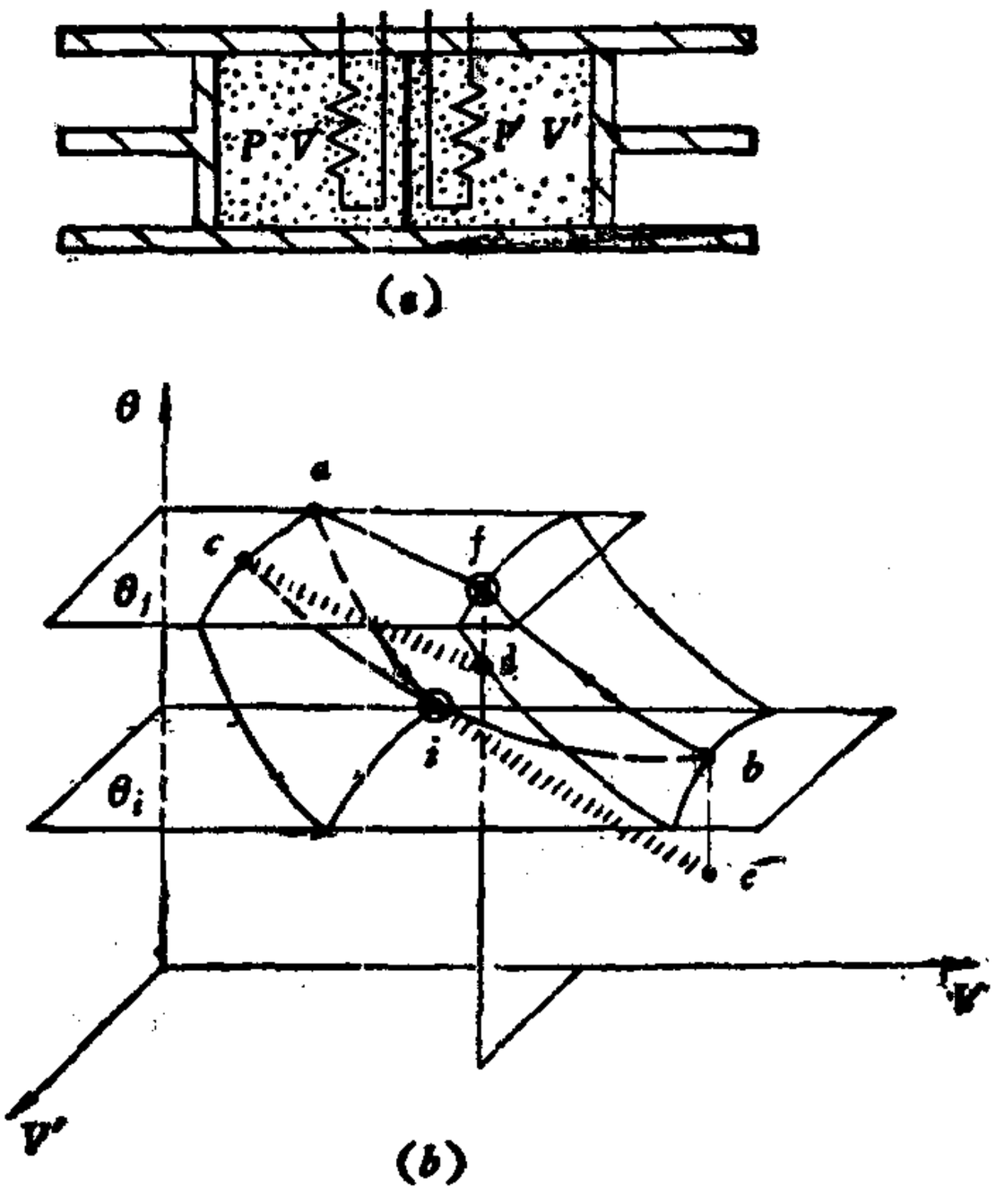


图 4-4　(*a*) 能以两种方式作绝热功的合成体系. (*b*) 用几条不同的路径连接 *i* 和 *f* 二态

与环境相互作用. 推入或拉出一个或两个活塞就能做到这一点. 可以缓慢地移动活塞 (准静态过程), 使得

$$W = -\int P dV,$$

且 P 等于平衡值; 也可以快速移动活塞(非准静态过程), 这时活塞表面处的压强低于平衡值. 如果向外拉出活塞的速率大

于流体分子的速率，则流体完全不对活塞作功。这样的过程叫做自由膨胀，将在下一章较详细地予以讨论。重说一遍，一种作功的方法是或慢或快地向内或向外移动一个或两个活塞，另一种可以对体系作功的方法是借助于电阻器内电能的耗散。该电阻器的电流由下降物体驱动的发电机供给。（下降物体驱动桨轮对流体进行无规搅动造成机械能在流体中耗散，也可产生完全相同的效应。）

和第三章中一样，这个体系最方便的独立坐标是公共温度 θ 和两个体积 V，V'。$\theta VV'$ 图（图 4-4b）上标出的体系的状态 i 和 f 是随意选取的，因而 f 态的温度高于 i 态纯属偶然。路径 iaf 中，虚线 ia 代表由一个活塞作的无摩擦准静态绝热压缩，它画在与二等温平面相截的某一个面上。在 7-7 节中，我们将证明这种可逆绝热曲面是存在的。但是，这里应当指出，由于 ia 是仅由活塞缓慢地作无摩擦运动实现的，所以，过程既能沿 ia 方向进行，也能沿 ai 方向进行。曲线 af 代表这样一个过程，在该过程中电能的绝热耗散，与活塞运动一起，使体系温度保持恒定。换句话说，线段 af 表示一个绝热而又等温的过程！然而，这一过程和前一过程之间有一个重要的区别：过程 af 只能沿一个方向进行。你可以让电流通过电阻器而使体系添加能量，但无法把这份能量取出来。

路径 ibf 代表使体系从 i 变到 f 的另一条绝热路径。曲线 ib 表示由电阻器完成的耗散过程，曲线 bf 代表仅由无摩擦的活塞实现的准静态过程。同前面一样，bf 可以沿两个方向中的任一方向进行，而 ib 则只能单向进行。

当然，还有许多连接 if 的其它绝热路径，例如 $icdf$，其中过程 cd 是使一个或两个活塞迅速外移而实现的非准静态膨胀，过程 df 则是固定两个活塞不动而在一个或两个电阻器中耗散电能来实现的。另一条可能的绝热路径是先使两个活

塞快速向外移动产生非准静态膨胀 *ie*，然后继以定容电能消耗 *eb*，再继以准静态压缩 *bf*. 虽然对于两个确定的状态之间沿不同路径的绝热功从未精确测定过，但是间接的实验表明，沿所有这些路径的绝热功是相同的. 热力学第一定律就是对这一结果的概括：

若仅用绝热方法使体系由初态变到终态，则沿连接此二态的所有绝热路径所作的功相同.

一旦发现一个量仅与初态及终态有关，而与连接它们的路径无关，就总可以得出一个重要的结论. 读者还曾记得，力学中在无摩擦的情况下把物体从引力场中一点移到另一点所作的功，仅由这两点的位置决定，而与物体移动所经过的路径无关. 由此得出结论，存在着一个物体空间坐标的函数，它的终值减去初值等于所作的功. 这个函数叫做势能函数. 同样，在电场中把电荷从一点移到另一点所作的功也与路径无关，因而也可以把它表示成一个函数(电势能函数)在终态的值减去它在初态的值. 因此，由热力学第一定律可以得出，存在着一个热力学体系坐标的函数，它在终态的数值减去初态的数值等于使体系由初态到终态所作的功. 这个函数称为内能函数.

用 U 代表内能函数，得

$$\boxed{W_{i\to f}(\text{绝热}) = U_f - U_i,} \tag{4-1}$$

式中的符号是这样的：若对体系作正功，它的内能增加.

4-3 内能函数

差值 $U_f - U_i$ 的物理解释是体系能量的变化. 因此，能量变化与绝热功相等表达了能量守恒原理. 然而应当强调指出，这个方程所表述的内容比能量守恒原理要多. 它告诉我

们有一个能量函数存在，这个函数的两个值之差就是体系的能量变化。

确定一个体系的状态需要多少个热力学坐标，则内能就是这同样多个热力学坐标的函数。例如，可用 P，V 和 θ 三个热力学坐标描述的流体静力学体系的平衡态，仅由其中两个坐标就可完全确定，因为第三个坐标已由状态方程规定。因此，内能可看作只是这三个热力学坐标中任意两个坐标的函数。对于第二章中讲过的每一种简单体系，这个结论都是对的。这个内能函数并非总能写成简单的数学形式。严格的函数形式常常并不知道。但是，必须了解，实际上并不需要知道内能函数的具体形式，只要确知有这样一个函数存在即可。

假设表征两个态的坐标彼此只差一无穷小量，则内能的变化是 dU。dU 是一个真实函数的微分，所以是全微分。在流体静力学体系的情况下，若把 U 看作 θ 和 V 的函数，则有

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta dV;$$

若把 U 看作 θ 和 P 的函数，则有

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_P d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta dP.$$

读者应当注意，$(\partial U/\partial\theta)_V$ 和 $(\partial U/\partial\theta)_P$ 这两个偏微商是不同的。前者是 θ 和 V 的函数，而后者是 θ 和 P 的函数。它们在数学上不同、物理意义也不同。

4-4 热力学第一定律的数学表述

到目前为止，我们所讨论的过程都是仅因绝热作功而发生的体系状态的变化，为了测量体系能量函数的变化，我们必须作这样的实验；但是，它们并不是实验室常用的过程。图4-5中画出了体系状态的非绝热变化过程的两个例子。在图 a

中，气体与温度高于它的本生灯火焰接触，同时气体可以膨胀．在图 b 中，一顺磁固体在与液氦接触的情况下增大磁化，液氦的温度低于该固体的温度．事实上，在磁化过程中，有些氦沸腾掉了．

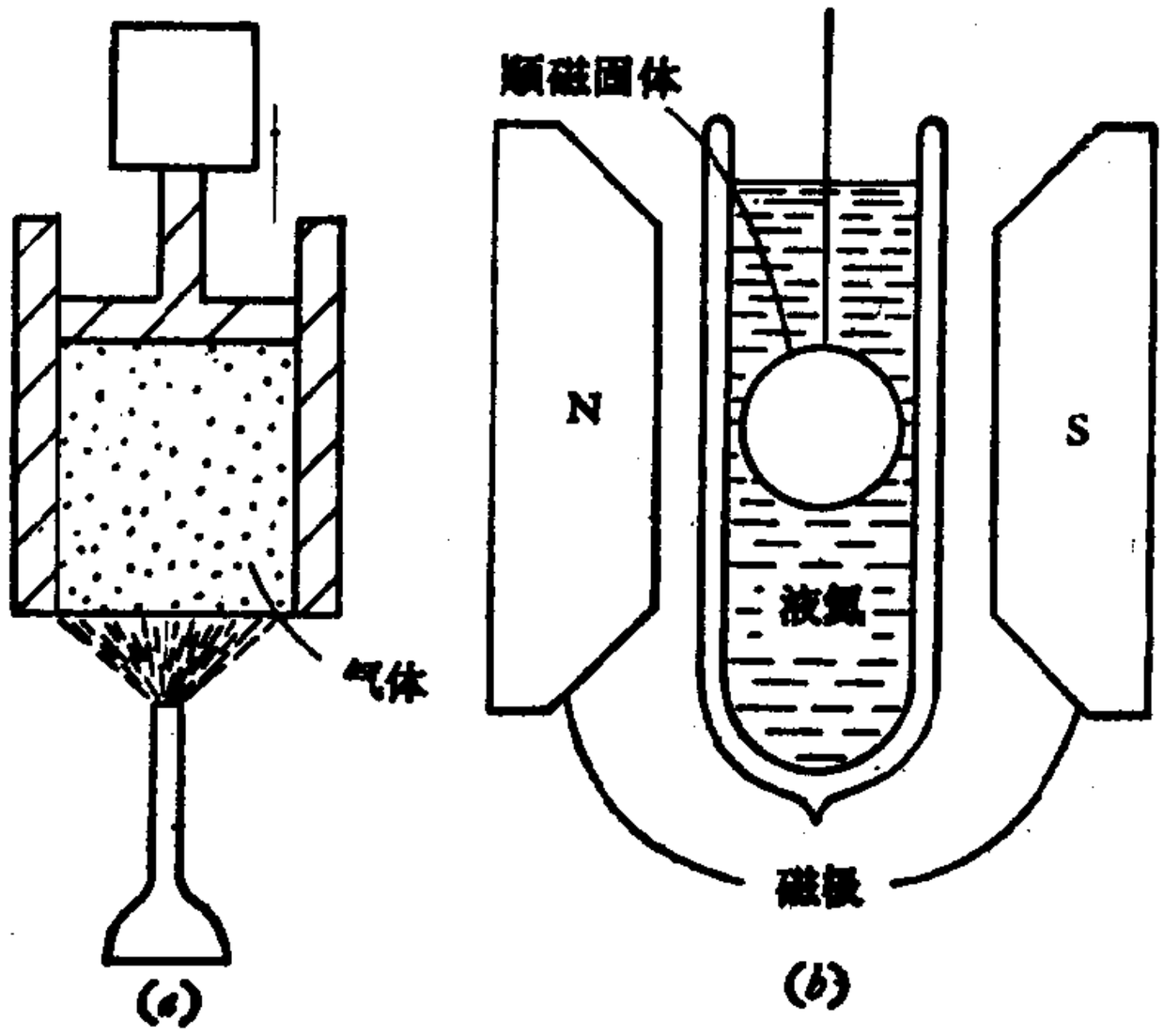


图 4--5　非绝热过程

现在设想对同一体系作两个不同的实验．在一个实验中测量使体系的状态从 i 变到 f 所必须作的绝热功　．它就是 $U_f - U_i$．在另一个实验中，让体系通过非绝热过程发生同样的状态变化，测量所作的功．所有这类实验的结果是，非绝热功不等于 $U_f - U_i$．为了使这个结果与能量守恒原理一致，我们不得不作出结论：除作功外，能量还以其它方式进行传递．这种根据能量守恒原理的要求而得出的仅因体系和其环境间的温差而在两者之间转移的能量，就是前面所说的热量．因而我们得出热量的热力学定义如下：若体系与其环境温度不同，且可对体系作功，则过程中由非机械方法所转移的能量叫做热量，其值等于体系内能的变化与环境对体系作功之差．用 Q 表示这个差值，得

$$Q = U_f - U_i - W$$

或

$$\boxed{U_f - U_i = Q + W.} \tag{4-2}$$

式中采用的符号规定如下：热量进入体系，Q 为正；热量离开体系，Q 为负．上面这个方程称为热力学第一定律的数学表述．

应当着重指出，第一定律的数学表述含有三个相关的概念：(1) 内能函数的存在；(2) 能量守恒原理；(3)“热量是因温度差而转移的能量”的定义．

人们经过了很多年的时间才认识到热量就是能量．关于热量不可能是物质的第一个真正决定性的证据是 Benjamin Thompson 提出的．Thompson 原是美国马萨诸塞州伍伯恩(Woburn)人，后来成了德国巴伐利亚州的伦福德伯爵．1798年，他观察到在镗大炮孔时黄铜屑温度上升，并推断镗孔时作的功是造成热流的原因．一年以后，Humphry Davy 爵士试图证明两块冰可因相互摩擦而熔化．他原想证明热量是能量的一种表现．但是，他的实验结果太没有说服力了．

法国工程师 Seguin 于 1839 年、德国医生迈尔于 1842 年先后提出了热量是能量的一种形式的观点，但是，他们谁都没有做过决定性的实验．这是焦耳做的．焦耳是一个独立的研究者，有一间私人实验室．他在 1840 至 1849 年间，以一系列令人钦佩的实验，使全世界都确信了热和功之间的关系，并一劳永逸地确立了这两个量之间的相当量．亥姆霍兹认识到焦耳工作的划时代的意义，于 1847 年写了一篇卓越的论文，把焦耳的思想应用到物理化学和生理学中．

4-5 热量的概念

热量是转移中的内能．它仅仅由于温度差而从体系的一

部分流到另一部分，或者由一体系流向另一体系。当热量在流动的时候，你并不知道整个过程，即不知道终态。过程进行期间，热量是未知的，已知量是热量流动的速率 $\dot{Q}$，它是时间的函数。因而，热量是

$$Q = \int_{\tau_1}^{\tau_2} \dot{Q} d\tau .$$

并且，只是在经过了时间 $\tau_2 - \tau_1$ 之后，才能确定这个量。这就是说，仅当热流结束之后，我们才能说到热量——自高温体系转移到低温体系的内能。

正如说“物体中的功”不正确一样，谈论“物体中的热量”也是不正确的。作功和热量流动都是改变体系内能的方法。把内能分成机械的部分和热的部分是不可能的。

我们已经知道，一般说来，对体系作的功或体系作的功，都不是体系坐标的函数，而与体系自初态至终态所经过的路径有关。传递给体系的，或自体系传出的热量也是如此。Q 不是热力学坐标的函数，而与路径有关。因而，热量的无穷小量不是全微分，用符号 dQ 表示。

设体系 A 与体系 B 热接触，并用绝热壁把两个体系包围起来。仅考虑体系 A，有

$$U_f - U_i = Q + W;$$

仅考虑体系 B，有

$$U'_f - U'_i = Q' + W'.$$

两式相加，得

$$(U_f + U'_f) - (U_i + U'_i) = Q + Q' + W + W'.$$

$(U_f + U'_f) - (U_i + U'_i)$ 是合成体系内能的变化，$W + W'$ 是对合成体系作的功，因而，$Q + Q'$ 是传递给合成体系的热量。因为合成体系是由绝热壁包围着的，所以

$$Q + Q' = 0,$$

即

$$Q = -Q'. \tag{4-3}$$

换言之，在绝热条件下，体系 A 损失(或获得)的热量，等于体系 B 获得(或损失)的热量.

4-6 热力学第一定律的微分形式

体系的热力学坐标只发生无穷小变化的过程，叫做无穷小过程. 对于这样的过程，第一定律变成

$$\boxed{dU = đQ + đW.} \tag{4-4}$$

如果无穷小过程是准静态的，则 dU 和 $đW$ 可以只用热力学坐标来表述. 一个无穷小准静态过程乃是体系从一初始平衡态出发到达某一邻近的平衡态所经历的过程.

对于流体静力学体系的无穷小准静态过程，第一定律为

$$dU = đQ - PdV,$$

或

$$đQ = dU + PdV. \tag{4-5}$$

式中 U 是三个热力学坐标中任意两个坐标的函数，P 自然是 V 和 θ 的函数. 对于每一个其它简单体系，我们也可以写出相似的方程，见表 4-1.

表 4-1 几种简单体系的热力学第一定律

体　　系	第一定律	U 是各行中任二热力学坐标的函数
流体静力学体系	$dU = dQ - PdV$	P, V, θ
金属丝	$dU = dQ + \mathscr{F}dL$	$\mathscr{F}$, L, θ
表面膜	$dU = dQ + \mathscr{S}dA$	$\mathscr{S}$, A, θ
电池	$dU = dQ + \mathscr{E}dZ$	$\mathscr{E}$, Z, θ
电解质板	$dU = dQ + Ed\Pi$	E, Π, θ
顺磁质棒	$dU = dQ + \mu_0\mathscr{H}dM$	$\mathscr{H}$, M, θ

要处理更复杂的体系，只需用两个或多个无穷小功的表

达式代替第一定律中的 dW 即可。例如，在合成体系是由透热壁隔开的两部分静流体构成的情况下，dQ 可写成

$$dQ = dU + PdV + P'dV'。 \tag{4-6}$$

而对于顺磁气体，则有

$$dQ = dU + PdV - \mu_0 \mathscr{H} dM。 \tag{4-7}$$

方程 (4-5)、(4-6) 和 (4-7) 的右端称为 Pfaffian 微分式。它们的可积性问题是一个有趣而重要的问题，我们将在后面研究。不过，在这里有必要指出方程 (4-5) 和 (4-6) 的一个基本区别，以说明为什么强调多于两个独立坐标的体系是适宜的。方程 (4-5) 和 (4-6) 的左端代表无穷小热量 dQ，而传递的热量又与路径有关，因而 dQ 不是全微分，Pfaffian 微分式也不是全微分。但是，一个非全微分乘以某一个函数，时常可以变成一个全微分，这个函数叫做积分因子。对于两个独立坐标的简单体系，代表 dQ 的 Pfaffian 微分式有一个数学性质，即总可以找到积分因子。这不是某一条自然定律的结果，而是仅有两个独立坐标这一事实的纯数学推论。

然而，当有三个或更多个独立坐标时，情况就完全不同了。含有三个微分的 Pfaffian 微分式一般是不能容纳有积分因子的！只是由于存在一条新的自然定律（热力学第二定律），代表 dQ 的 Pfaffian 微分式才有积分因子。一个最值得注意之点是，对于有任意多个独立变量的体系，积分因子都仅仅是经验温度的任意函数，并且对于一切体系，都是同一个函数。在第七章中我们将看到，这使我们能够定义绝对热力学温度，即开尔文温度。

4-7 热容量及其测量

当体系吸收热量时，它的温度可能变化，也可能不变化，取决于所经历的过程。如果在体系传递热量 Q 期间，体系的

温度从 θ_i 变到 θ_f，则定义该体系的平均热容量为热量和温度差之比，

$$\text{平均热容量} = \frac{Q}{\theta_f - \theta_i}.$$

当 Q 和 $\theta_f - \theta_i$ 变得越来越小时，这个比值就逼近热容量的瞬时值 C：

$$C = \lim_{\theta_f \to \theta_i} \frac{Q}{\theta_f - \theta_i},$$

$$\boxed{C = \frac{dQ}{d\theta}.} \tag{4-8}$$

在处理广延量(见 2-13 节)时，用样品的质量去除该广延量，从而规定单位质量的体积或单位质量的内能，时常是方便的. 这些量叫做“比”量. 形容词 “比” 意指“单位质量”. 热容量是广延量，“比热容量” 可缩写为 “比热”，其单位则是焦耳/千克·开或千焦耳/千克·开. 当把不同物质的比热容量加以比较时，没有什么引人注目的规律性. 然而，当采用所谓摩尔这种物质单位(1摩尔物质的质量因物质而异)时，就呈现出一些奇特的规律性来(关于这些规律性，我们将在第九章中予以解释).

若某物质中所包含的基本实体(分子、原子、离子等)数与 0.012 千克碳-12 的原子数目相等，就定义该物质的量为一摩尔，单位符号为 mol. 碳-12 的这个原子数称为阿伏伽德罗数 N_A，等于 6.023×10^{23} 粒子/摩尔. 若原子质量是 m，则一摩尔原子质量为 mN_A. 这个量叫做摩尔质量，以往称为“分子量”，以大写草体字母 $\mathscr{M}$ 表示摩尔质量，得

$$\mathscr{M} = mN_A.$$

摩尔数 n 为

$$n = \frac{\text{总质量}}{\mathscr{M}}.$$

若 C 为 n 摩尔物质的热容量，则摩尔热容量 c 为

$$c = \frac{C}{n} = \frac{1}{n}\frac{dQ}{d\theta},$$

单位为焦耳/摩尔·开，或千焦耳/千摩尔·开.

热容量可以为负、零、正或无穷大，取决于体系在传热时所经历的过程. 仅仅对于确定的过程，热容量才有确定的数值. 就流体静力学体系而论，当压强保持恒定时，比值 $dQ/d\vartheta$ 的值是唯一的. 在这些条件下，C 称为定压热容量，用符号 C_P 表示，即

$$C_P = \left(\frac{dQ}{d\theta}\right)_P. \tag{4-9}$$

一般说来，C_P 是 P 和 θ 的函数. 同样，定容热容量是

$$C_V = \left(\frac{dQ}{d\theta}\right)_V, \tag{4-10}$$

取决于 V 和 θ. 一般说来，C_P 和 C_V 是不同的. 我们将在全书各处对这两热容量进行详尽的讨论. 每一种简单体系都有自己的热容量，见表 4-2.

表 4-2 简单体系的热容量

体　系	热 容 量	符　号
流体静力学体系	定压强	C_P
	定容积	C_V
线状体系	定张力	$C_\mathscr{T}$
	定长度	C_L
表面	定表面张力	C_σ
	定面积	C_A
电池	定电动势	$C_\mathscr{E}$
	定负荷	C_Z
电解质	定电场	C_E
	定极化	C_Π
磁介质	定磁场	$C_\mathscr{H}$
	定磁化	C_M

每种热容量都是两个变量的函数。不过，当这些坐标变化范围不大时，热容量可以看作实际上是恒定的。常常可以令一种热容量等于另一种热容量，而不会带来太大的误差。例如，顺磁固体的 $C_{\mathscr{H}}$ 有时就与 C_P 很接近。

固体热容量的测定是近代物理学中最重要的实验课题之一，因为热容量的值为理论物理学家提供了验证计算结果的最直接的方法，据此决定某些近代理论假设是否正确。几乎总是采用电学方法来进行测量。如果把电阻丝绕在待测材料的圆柱形样品上，并把丝和样品两者看作体系，那末，电阻丝中耗散的电能应理解为功。但是，如果不把电阻丝算作体系的一部分，则消耗在电阻丝内并因丝和样品间的温度差(即使很小)而流入样品内的能量则应称为热量。这电阻丝通常叫做加热线圈。设电阻丝内的电流是 I，电阻丝两端的电位差是 $\mathscr{E}$，则 $d\tau$ 时间内自加热线圈流出的热量 dQ 为

$$dQ = \mathscr{E} I d\tau .$$

若 $\mathscr{E}$，I 和 τ 分别用伏特、安培和秒作单位，则热量的单位为焦耳。量热计、加热线圈、温度计等的形状、大小和结构取决于待测材料的性质和所要求的温度范围。要想设计一种满足所有用途的量热器是不可能的。一般说来，测定任何热容量，都是一项研究课题，它要求训练有素的物理学家和化学家发挥其全部聪明才智，还要求有良好的实验室设备和熟练的玻璃吹制技术。

在现代量热术中，特别是在低温固体的情况下，样品由尼龙线（或其它导热性不好的材料）悬挂在高真空的空间里。加热线圈绕在样品上。温差电偶或电阻温度计（铂、碳或锗，视温度范围而定）置放在专凿的小孔里。加热器引线以及测量温度计中的电流和测量温度计两端电势差用的引线，都要作得很细，不让样品和环境间发生较多热量传递。测量作为

时间函数的样品温度，按照图 4-6 作图，得直线 AB，记为“前期”．在与 B 点对应的时刻开启电动停表，同时闭合电键使加热器通电，经过一段短的时间间隔 $\Delta\tau$ 后，拉开电键，掐止停表． 然后再次测量温度随时间的变化，画出直线 DE，在图 4-6 中标为“后期”．

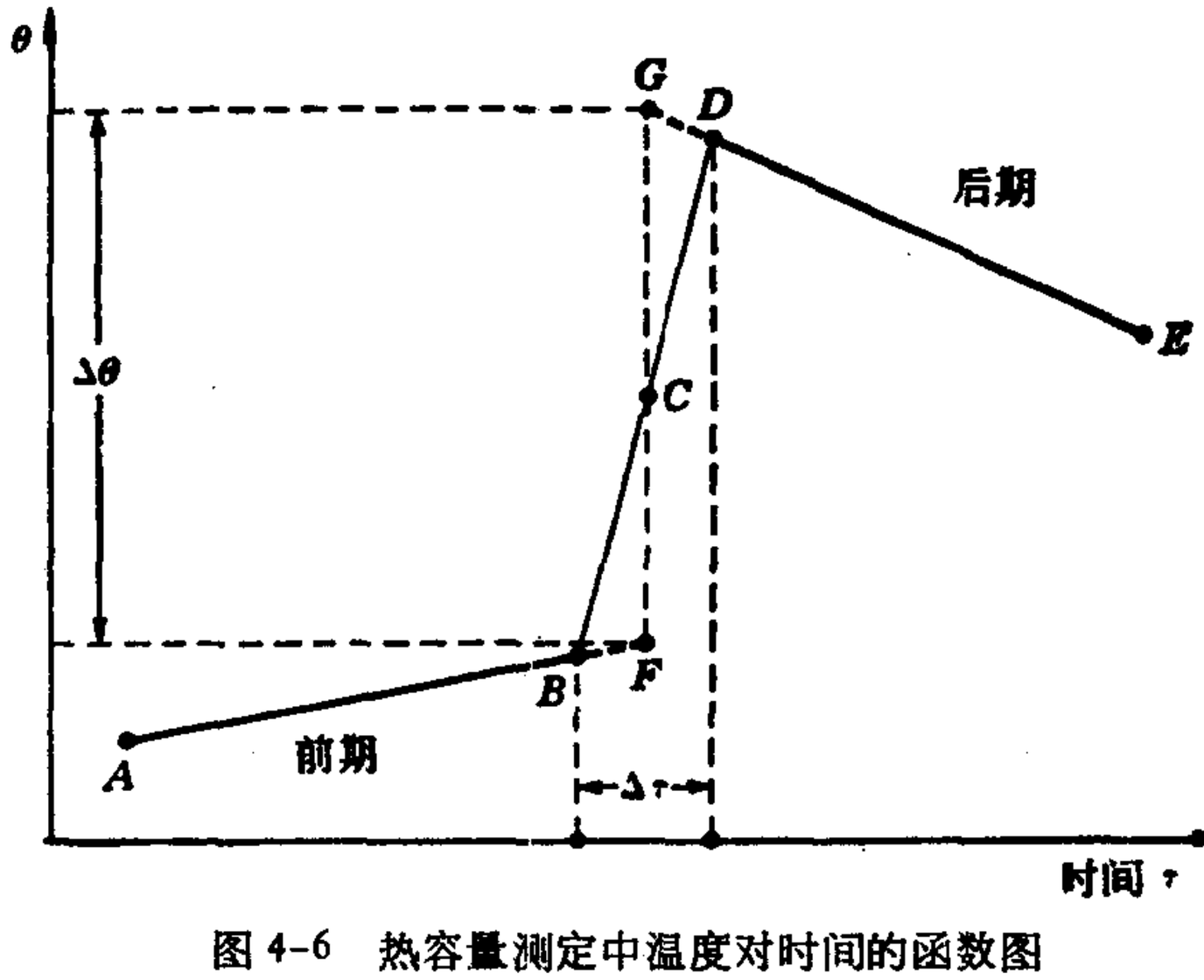


图 4-6　热容量测定中温度对时间的函数图

在停表开启期间，即 B 到 D，通常不读取温度或时间的数据．过直线 BD 的中心点 C 作一竖直线．将前期线和后期线外推到该竖直线，得点 F 和 G（见图）．于是得在对应于 C 点的温度下样品的摩尔热容量为

$$c = \frac{\mathscr{E} I \Delta\tau}{n\Delta\theta}.$$

有时将 $\Delta\theta$ 做得小到 0.01 度．严格地说，图 4-6 并不是 θ-τ 图，而是电阻 R'-τ 图，并且有可能用记录式电位差计自动画出整个 R'-τ 曲线．从记录图读取许多 R' 和 $\Delta R'$ 值后，便可用计算机算得相应的 θ，$\Delta\theta$ 和 c 值．

4-8 水的热容量;卡

当十八世纪中叶量热学刚诞生时，测量仅限于水的冰点和沸点之间这个温度范围．那时人们发现的最方便的热量单位是卡，它定义为使 1 克水的温度上升 1 摄氏度所需要的热量.为了测量在体系与某一定量的水之间所转移的热量,只需测定两个量：水的质量和水温的变化.后来,随着测量精度提高和对测量结果的精密修正，人们发现，使 1 克水从 0℃ 到 1℃ 所需要的热量与比如从 30℃ 到 31℃ 所需要的热量有所不同． 于是定义 1 卡为 1 克水从 14.5℃ 到 15.5℃ 所需要的热量(又称 15 度卡).

为了使单位质量的水从 14.5°升到 15.5℃(无论是采用使浸在水中的电阻通电还是无规地搅拌水的方法) 所必须耗散在水中的功叫做热功当量，测得其值为 4.1860 焦耳/卡． 在二十世纪二十年代，人们认识到，对这个热功当量的测定,实际上就是以焦耳为热量单位对水的比热的测定． 因为热量是能量的一种形式,而焦耳又是能量的通用单位,卡这个单位似乎就成为多余的了． 所以，当时出版的一本有关物理常数表的大型重要汇编——《国际标准表》(International Critical Tables) 中,所有热学量,例如比热和摩尔热容量,都取焦耳作热量单位． 后来证明，这一步骤有些操之过急．物理学家和化学家还是更愿意以卡为单位来思考问题，甚至在使用电学量热法时,尽管热量实际上是用焦耳测量的,他们也要把测量的结果转换成卡.

现在,物理学家和化学家们正在逐渐放弃卡这种单位.对于所有热学量，都用焦耳作热量单位——至少在很低温和很高温下是如此;因为在这些温度下,量热法都无例外地使用电学方法而不用水．这样一来,热功当量没有了,代替它的是以

千焦耳/千克·开为单位的水的比热. 在0℃到100℃范围内,水的比热随温度的变化示于图4-7.

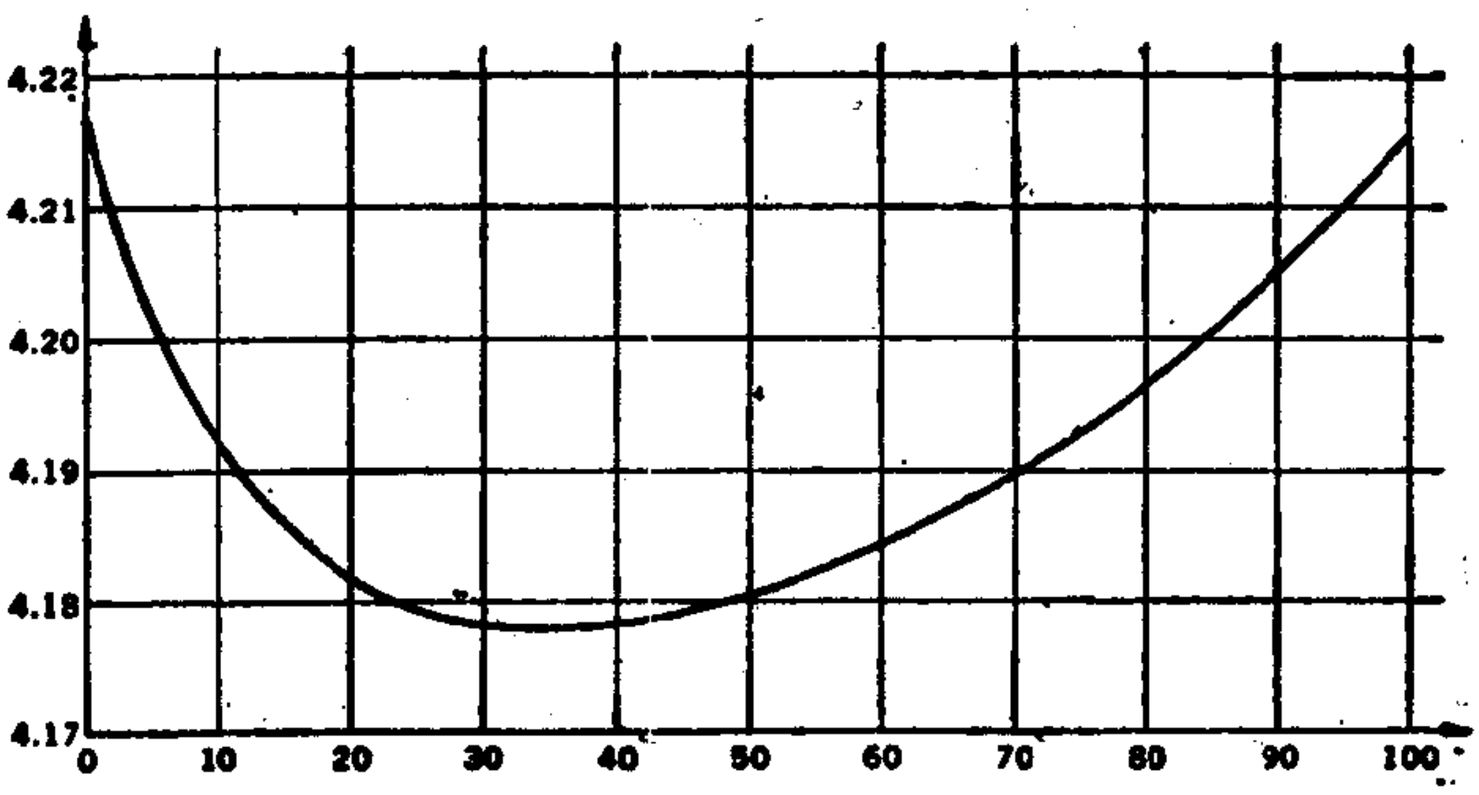


图4-7 水的比热

纵坐标为: 水的比热,千焦耳/千克·开;坐横标为: 温度℃

4-9 流体静力学体系的方程

对于流体静力学体系,第一定律的数学表述是

$$đQ = dU + PdV,$$

式中U是P, V和θ中任意两个量的函数. 当选择θ和V作自变量时,有

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V d\theta + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta dV.$$

因而,第一定律变成

$$đQ = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V d\theta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta + P\right] dV. \qquad (4\text{-}11)$$

除以$d\theta$, 得

$$\frac{đQ}{d\theta} = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta + P\right] \frac{dV}{d\theta}. \qquad (4\text{-}12)$$

这个方程对于含有任何温度变化$d\theta$和任何体积变化dV的任何过程都成立.

(a) 若 V 是常数,则 $dV = 0$, 因而

$$\left(\frac{đQ}{d\theta}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V.$$

按照定义,左端的比值是定容热容量 C_V, 故

$$\boxed{C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V.} \tag{4-13}$$

如果对某一特定材料的原子作一些特殊假设而从数学上计算出 U 来,那末检验这些假设的基本方法之一,就是在 V 恒定的条件下求 U 对 θ 的微商, 并将得到的量与实验上测得的 C_V 加以比较.

(b) 若 P 恒定,方程 (4-12) 变成

$$\left(\frac{đQ}{d\theta}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P.$$

按照定义, $(đQ/d\theta)_P = C_P$. 此外, $(\partial V/\partial\theta)_P = V\beta$, 故

$$C_P = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta + P\right] V\beta,$$

或

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = \frac{C_P - C_V}{V\beta} - P. \tag{4-14}$$

尽管这些方程现在的形式并不重要, 但是它是这样一类方程的一个很好的例子,这些方程把象 $(\partial U/\partial V)_\theta$ 等通常不能测量的量与诸如 C_P, C_V 及 β 等可观测的量联系起来了.

4-10 热量的准静态流动;热库

第三章中已经指出,由有限的未被平衡的力引起的过程, 伴随有象湍流、加速等现象, 而这些现象是不能用指示体系整体的热力学坐标来处理的. 当体系温度与环境温度之间存

在有限的差值时，也有相似的情况。 这时体系内部会呈现不均匀的温度分布。 计算温度分布及其随时间的变化，在大多数情况下都是一个复杂的数学问题。然而，在准静态过程中，体系和其环境之间的温度差是一个无穷小量。 其结果是，整个体系在任意时刻的温度都是均匀的，并且变化无限缓慢。热量的流动也无限缓慢，可以用指示体系整体的热力学坐标简单地计算出来。

假设体系与一个质量极大的物体有良好的热接触，并经历了一个准静态过程。 如果环境物体的质量是充分大的话。那末，该过程中有限的热流不会使环境物体温度发生可察觉的变化。例如，把一块普通大小的冰抛进海里，不会引起海水温度降低。同样，流入室外大气的普通热流，也不会使大气温度上升。海洋和室外大气是一种被称为热库的理想物体的近似例子。热库是质量很大的物体，它能吸收或释放无限量的热量而自身温度及任何其它热力学坐标都不发生明显的变化。这并不是说当有限的热量流入或流出热库时，它的热力学坐标没有变化。变化是有的，但是极其微小，不能测量。换句话说，在任何一个小的质量元中，物理性质的变化是无穷小量，而热库中有无穷多个这样的质量元。

与热库接触的体系所经历的任何准静态过程必然是等温的。 为了描述含有温度变化的准静态热流，可以设想使体系相继与一系列热库接触。 例如，如果设想有一系列温度在 θ_i 到 θ_f 之间的热库与压强恒定、热容量为 C_P 的体系相继接触，使得该体系和与之接触的热库间的温度差总是无穷小量，那末，热流将是准静态的，并且可以计算如下：

按定义

$$C_P = \left(\frac{đQ}{d\theta}\right)_P,$$

因而

$$Q_P = \int_{\theta_i}^{\theta_f} C_P d\theta .$$

例如，水在准静态等压过程中自温度由 θ_i 变到 θ_f 之间一系列热库吸收的热量为

$$Q_P = \int_{\theta_i}^{\theta_f} C_P d\theta .$$

若假设热容量 C_P 实际上保持恒定，则

$$Q_P = C_P(\theta_f - \theta_i).$$

对于准静态等容过程，

$$Q_V = \int_{\theta_i}^{\theta_f} C_V d\theta .$$

类似的考虑适用于其它体系和其它准静态过程。

4-11 热传导

使一物体的两部分保持在不同的温度，测量介于其间的物体每一小体积元的温度。实验表明，温度分布是连续的。相邻体积元间由于温度差而发生的能量传递称为热传导。对于通过平板并与板面垂直的线性热流实验结果进行概括，就得到热传导的基本定律。把一块材料作成厚为 Δx、面积为 A 的平板，板的一面保持在温度 θ，另一面保持在 $\theta + \Delta\theta$，测量在时间 τ 内垂直于板面流过的热量。用同一材料但 Δx 和 A 不同的其它平板重复进行这种实验。实验结果表明，对于给定的 $\Delta\theta$ 值，Q 与时间及面积成正比。此外，当时间和面积一定时，若 $\Delta\theta$ 和 Δx 很小，Q 与比值 $\Delta\theta/\Delta x$ 成正比。这些结果可以写成

$$\frac{Q}{\tau} \propto A \frac{\Delta\theta}{\Delta x}.$$

当 $\Delta\theta$ 和 Δx 是有限值时，这个公式只是近似成立。但是，在

$\Delta\theta$ 和 Δx 趋于零的极限情况下，公式严格成立。因此，如果我们把这个结果推广到两侧有温度差 $d\theta$、厚度为 dx 的无限薄板并引进比例常数 K 时，就得到热传导的基本定律：

$$\boxed{\dot{Q} = \frac{dQ}{d\tau} = -KA\frac{d\theta}{dx}.} \tag{4-15}$$

微商 $d\theta/dx$ 称为温度梯度。引进负号是为了使热流的正方向与 x 的正方向一致。为了使热量沿 x 的正向流动，θ 必须沿 x 的正向减小。K 称为热导率。热导率大的物体称为热导体，K 值小的物体叫做热绝缘体。下一节里，我们将看到，K 的数值是由多种因素决定的，其中之一就是温度。因而一个正在导热的材料内，各个体积元的热导率可能不同。然而，如果物体各部分之间的温差很小，该物体内各处的 K 实际上可看作是常数。在处理实际问题时，常作这种简化。

4-12 热导率

若待研究的物体是金属，可把它作成棒状，一端用电加热，另一端用流水冷却。棒的侧表面包有绝热层，通过绝热层损失的热量，可由电能输入速率减去热量进入水中的速率算得。就大多数金属而论，与流过棒的热量相比，从侧表面损失的热量很小。我们常用适当的温差电偶测量相距为 L 的两点的温度，由方程

$$K = \frac{L}{A(\theta_1 - \theta_2)}\dot{Q}$$

来确定在给定温度范围内的平均热导率。若 $\theta_1 - \theta_2$ 很小，K 实际上就等于在平均温度处的热导率。K 的单位为瓦/米·开。

若待研究的物体是非金属，可把它作成薄圆盘或薄板的形式，并采用同一通用方法进行测量。物体夹在二铜块之间，

其中一个铜块由电加热，另一块用流水冷却。在铜块和物体接触处涂有甘油，以改善它们之间的热接触。在大多数情况下，供给热量的速率几乎等于热量进入水中的速率。这表示通过边缘流失的热量很少。

实验表明，金属的热导率对杂质异常灵敏。铜中含有极微量的砷，就会使热导率减小到原值的三分之一。由于持续加热或大幅度地增加压强造成的内部结构的变化也会影响K值。但是，在中等压强变化下，固体和液体的K值不发生明显变化。液化总是使热导率减小，而液体的热导率则通常随温

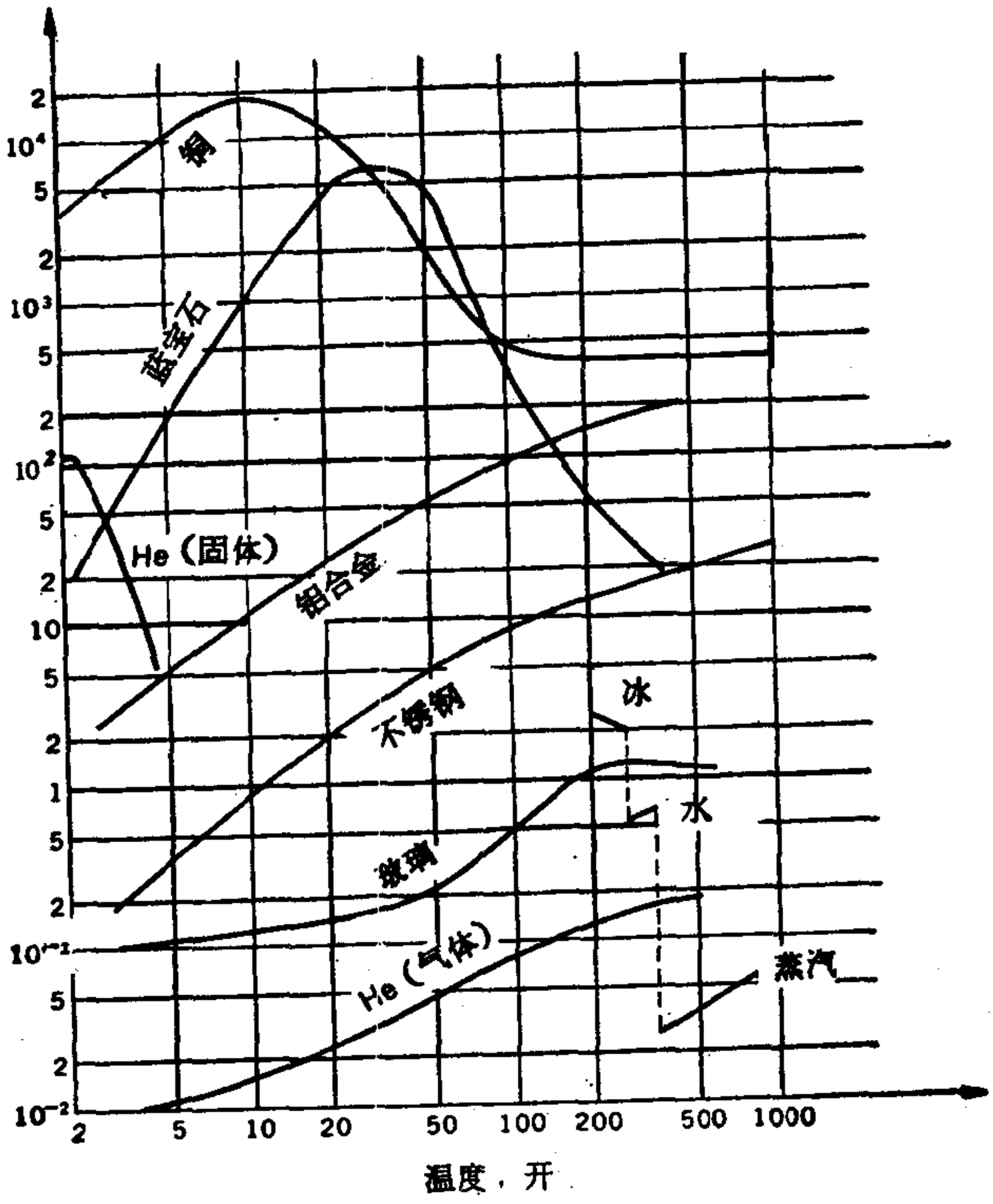


图 4-8　显示热导率对温度依赖关系的典型曲线

度上升而增大。非金属固体的行为有点象液体。常温下，非金属固体是热的不良导体；热导率一般随温度上升而增大.但是，如图 4-8 所示，在低温区，热导率的行为完全不同。由图可见，蓝宝石的热导率在 30 开时达极大值，超过 5000 瓦特/米·开(是室温下银的热导率的四倍)。有些金属的热导率在很宽的温度范围内完全不变。例如，银、铜、金的热导率在 100—1000 开温度范围内实际上保持恒定。通常，金属的热导率随温度降低而增加，达到一极大值。当温度继续减小时，热导率减小并趋于零，如图 4-8 中铜的情况所表明的那样。

气体是极不良的热导体。当压强大于某一定值时，气体的热导率与压强无关。这个极限压强值由气体性质和容器的大小决定，在通常的实验室条件下，它明显地小于 1 大气压。气体的热导率总是随温度升高而增大，这点在图 4-8 上看得很清楚。

4-13 热对流

若液体或气体在一处吸收热量流到另一处，同该处较冷的流体混合并放出热量，则称这种现象为对流。若流体的运动是由于伴随温度差而生的密度差所引起，则称为自然对流。若流体是由于泵或风扇的作用而运动的，则称为强迫对流。

考虑与一平坦壁或弯曲壁接触的流体，壁的温度比流体主体部分的温度高。虽然流体可能在运动，但是，在贴近壁的地方总有一层相当薄的滞流膜，其厚度决定于流体主体部分运动的特征。运动的骚动越剧烈，这滞流层就越薄。热量经由这层薄膜的传导和流体内的对流而从壁传递给流体。忽略辐射传热(对这个问题必须单独进行考虑)，我们可以定义对流系数 h，以包含透过薄膜的热传导和流体中的对流这两者的综合效应，即

$$\boxed{\dot{Q} = hA\Delta\theta.} \tag{4-16}$$

式中，$\dot{Q}$ 是对流传热的速率，A 是壁的面积，$\Delta\theta$ 或 Δt 是壁表面和流体主体之间的温度差．热对流的基本问题就是求适合于某一特定装置的 h 值．

实验表明，对流系数与下列诸因素有关：

1. 壁是平坦的或弯曲的．

2. 壁是水平的或垂直的．

3. 与壁接触的流体是气体或液体．

4. 流体的密度、粘滞性、比热及热导率．

5. 流体的速度是否小到足以形成层流，或大到足以引起湍流．

6. 有无蒸发、凝结或结垢发生．

因为流体的物理性质取决于温度和压强，很明显，严格计算给定壁和流体的对流系数是一个非常复杂的问题．只是近年来，才利用量纲分析法得到了一些较好的有实际用途的解．由这种分析得的 h 表达式中，含有流体的物理性质、速度以及一些未知常数和指数．这些常数和指数的数值由实验决定．

4-14 热辐射；黑体

有许多方法可以使物体激发而发出电磁辐射：

1. 载有高频交变电流的导体发射无线电波．

2. 热的固体或液体发出热辐射．

3. 放电气体可以发射可见光或紫外辐射．

4. 金属板受到高速电子轰击而发射 X 射线．

5. 放射性物质可以释放 γ 射线．

6. 暴露于外源辐射下的物体有可能放出荧光．

所有这些辐射都是电磁波，区别仅在于波长．本节只讨

论热辐射，即固体、液体或气体由于自身的温度而释放的辐射．用适当的棱镜使热辐射色散，就得到连续谱． 能量在不同波长中的分布是这样的：温度低于大约 500℃ 时，大部分能量与红外波长相联系；但是，在更高温度下，也发射一些可见辐射．一般说来，物体的温度越高，发射的总能量就越多．

物体由于热辐射而损失的能量可由多种途径得到补偿．发射体本身可能就是能源（例如太阳）；也可以象电灯灯丝那样由外界供给恒定的电能．还可以经由热导体或作功把能量输送给发射体． 在这些能源都不存在的情况下，物体可以接收能量的唯一途径就是吸收来自周围物体发出的辐射．当一物体被其它物体包围时， 如果物体发射辐射能量的速率等于吸收能量的速率，则物体的内能保持恒定．

实验表明，物体发射热辐射的速率取决于温度和表面的性质．单位面积上发射的总辐射功率称为物体的辐射度．例如，钨在 2177℃ 下的辐射度为 500 千瓦/米^2． 当从各个方向射到一个物体上的热辐射能量相等时，就说该辐射是各向同性的．可能有一些辐射被吸收，有一些被反射，也有些透过物体． 一般说来，入射到吸收物体上的所有波长的各向同性辐射，它被吸收的比率与该物体表面的温度及性质有关． 这个比率称为吸收系数． 钨在 2477℃ 时的吸收系数约为 0.25．作为总结，我们写出辐射度和吸收系数的定义如下：

辐射度 $= \mathscr{R} =$ 单位面积发射的总辐射功率；

吸收系数 $= \alpha =$ 被吸收的各向同性辐射总能量比率．

有些物质（例如灯炭）的吸收系数非常接近 1． 设想一种能吸收落在它上面的全部热辐射的理想物质，在理论上是有用的．这种物质叫做黑体．用下标 B 表示黑体，则有

$$\alpha_B = 1.$$

若一个空腔的内壁温度保持均匀，且通过一直径比空腔线度

小得多的孔与外部连通，这样的空腔就是实验上一个很好的近似黑体．进入孔内的任何辐射，一部分被吸收，一部分在内壁上受到多次漫反射，最后只有可以忽略的极小部分跑出孔外．不管空腔内壁是用什么材料作的，这个结论都成立．

同样地，腔内壁发射的辐射一部分被吸收，一部分经受许多次漫反射．所以，腔内充满各向同性的辐射．我们定义单位时间内落在腔内任一单位面积上的辐射能量为腔内的辐照度．假设把一温度与腔壁温度相同的黑体放进腔内，并用H代表辐照度[1]，则

单位面积吸收的辐射功率 $= \alpha_B H = H$，

和单位面积发射的辐射功率 $= R_B$．因为黑体的温度保持恒定，所以，黑体吸收能量的速率必定等于发射能量的速率；由此得出

$$\boxed{H = \mathscr{R}_B,} \tag{4-17}$$

即壁温为θ的空腔内的辐照度等于同一温度下黑体的辐射度．正因为如此，腔内的辐射叫做黑体辐射．研究这种辐射的方法是使少量辐射从小孔逃离空腔．由于H与内壁材料无关，所以，黑体的辐射度只是温度的函数．

4-15 基尔霍夫定律；辐射热

按照一条简单的定律可知，非黑体的辐射度既与温度有关，也与表面的性质有关．下面我们来导出这条定律．假设把一温度为θ、辐射度为$\mathscr{R}$、吸收系数为α的非黑体放入一内壁温度与之相同，辐照度为H的空腔内．则

单位面积吸收的辐射功率 $= \alpha H$，

1）在讲述电磁辐射的书籍中，辐射度是离开表面的辐射通量（符号为M），而辐照度则是入射在表面上的辐射通量（符号为E）．我们采用符号$\mathscr{R}$和H以避免与磁化及电场强度相混淆．

和　　单位面积发射的辐射功率 $= \mathscr{R}$.

因为非黑体是平衡的，故

$$\mathscr{R} = \alpha H.$$

但是，从方程 (4-17)，$H = \mathscr{R}_B$，故

$$\boxed{\mathscr{R} = \alpha \mathscr{R}_B,} \qquad (4\text{-}18)$$

即任何物体在任何温度下的辐射度等于该温度下黑体辐射度与该温度下的吸收系数的乘积.

这个方程称为基尔霍夫定律. 它表明，将测得的物体的辐射度除以同温度下黑体的辐射度，即可从实验上得出该物体的吸收系数. 表 4-3 列出了用这种方法测定的各种表面的

表 4-3　各种表面的近似的吸收系数

（在中间温度的吸收系数可用线性内插法求出）

材　料	温度范围，℃	吸收系数
抛光的金属：		
铝	250—600	0.039—0.057
黄铜	250—400	0.033—0.037
铬	50—550	0.08—0.26
铜	100	0.018
铁	150—1000	0.05—0.37
镍	20—350	0.045—0.087
锌	250—350	0.045—0.053
丝：		
钼	750—2600	0.096—0.29
铂	30—1200	0.036—0.19
钽	1300—3000	0.19—0.31
钨	30—3300	0.032—0.35
其它材料：		
石棉	40—350	0.93—0.95
冰(湿的)	0	0.97
灯炭	20—500	0.95
橡皮(灰色)	25	0.86

吸收系数。应当着重指出，表中所列吸收系数的值是对于第一栏中所列温度下的热辐射而言的。例如，表中冰的吸收系数 0.97，不是指对于可见辐射的吸收系数，而是对于物质在 0℃ 下发射的长红外波而言的。

应该注意的是，“热量”一词至此还未出现。如果物体和其环境之间有温度差存在，那么在一给定的时间间隔内，物体将损失某一定量的内能，其值等于物体辐射出的能量减去吸收的能量，而环境将获得内能，其值等于环境吸收的能量减去辐射的能量。一方所得，等于他方所失。这样获得或损失的内能叫做热量，它等于吸收的热辐射能量和发射的热辐射能量之差。这个说法与热量的原始定义是一致的，因为仅当物体和环境之间有温度差存在时，才会发生因发射和吸收而获得或损失能量的现象。如果物体与环境的温度相同，无论是物体还是环境的内能都不会有净增加或净损失，因而也就没有热量传递。

设想有一空腔，其内壁维持在恒定温度 θ_w。把一个温度 θ 与腔壁温度不同的非黑体放入腔内。如果物体比空腔的线度小得多，腔内辐射的特性不会因放入该物体而受到明显影响。和前面一样，令 H 代表腔内的辐照度，$\mathscr{R}$ 和 α 分别代表物体的辐射度和吸收系数，则有

单位面积吸收的辐射功率 $= \alpha H$，

和　　单位面积发射的辐射功率 $= \mathscr{R}$。

但是，现在这两个量是不等的。二者之差就是每秒每单位面积由辐射传递的热量。设物体面积为 A，在 $d\tau$ 时间内传给整个物体的热量为 dQ，则

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{d\tau} = A(\alpha H - \mathscr{R}). \qquad (4\text{-}19)$$

读者必须记住，式中 α 和 $\mathscr{R}$ 是指温度为 θ 时的值，而 H 是指

温度为 θ_w 时的值．现在，

$$H = \mathscr{R}_B(\theta_w),$$

和

$$\mathscr{R} = \alpha\mathscr{R}_B(\theta),$$

故

$$\dot{Q} = A\alpha[\mathscr{R}_B(\theta_w) - \mathscr{R}_B(\theta)], \qquad (4\text{-}20)$$

即通过辐射传递热量的速率与黑体在两个温度下的辐射度之差成正比．

4-16 斯忒藩-玻耳兹曼定律

Tyndall 最先测量了物体和环境之间由辐射传递的热量．1879 年，斯忒藩根据这些实验得出结论：辐射热与绝对温度的四次方之差成正比． 其后，玻耳兹曼从热力学理论导出了这一纯粹实验结果． 玻耳兹曼证明，黑体在任一温度下的辐射度等于

$$\boxed{\mathscr{R}_B(\theta) = \sigma\theta^4.} \qquad (4\text{-}21)$$

这个定律现在叫做斯忒藩-玻耳兹曼定律，σ 叫做斯忒藩-玻耳兹曼常数．

参照 (4-20) 式，可得温度为 θ 的物体与温度为 θ_w 的壁之间辐射传热的速率为

$$\boxed{\dot{Q} = A\alpha\sigma(\theta_w^4 - \theta^4),} \qquad (4\text{-}22)$$

式中 α 是温度 θ 时的值．

有两种简单的方法可用来确定斯忒藩-玻耳兹曼常数：

1. 非平衡法．把一涂黑的圆银盘置放在一个涂黑的大铜半球中心．将银盘覆盖，以屏蔽辐射，直到铜半球达到凝结水蒸汽的温度；用热电偶测量这个温度． 然后揭去银盘上的覆盖物，测量温度随时间的变化． 从测得的加热曲线求出斜率 $d\theta/d\tau$．假设银盘是黑体，并令 $dQ = C_P d\theta$，C_P 是定压热容量，于是有

$$\frac{C_P d\theta}{d\tau} = A\sigma(\theta_W^4 - \theta^4),$$

因而

$$\sigma = \frac{C_P}{A(\theta_W^4 - \theta^4)} \frac{d\theta}{d\tau}.$$

2. 平衡法. 把一个装有电热器和热电偶的空心涂黑铜球悬挂在壁温维持在 θ_W 不变的容器中. 以恒速率 $\mathscr{E}i$ 供给电能，直到球达到平衡温度；这时，供能速率等于辐射发射速率. 假设球是黑体，平衡时有

$$\mathscr{E}i = A\sigma(\theta^4 - \theta_W^4),$$

因而

$$\sigma = \frac{\mathscr{E}i}{4\pi r^2(\theta^4 - \theta_W^4)},$$

式中 r 是球的半径. 迄今最好的测量得出的值为

$$\boxed{\sigma = 56.703 \frac{\text{毫微瓦}}{\text{米}^2 \cdot \text{开}^4}.} \tag{4-23}$$

习　　题

4-1 迅速压缩装在由厚毛毡包裹着的汽缸内的气体，使气体温度上升数百度，问此过程中有热量传递吗？“气体的热量”增加了吗？

4-2 有一体积恒定的钢瓶浸在水槽里. 在钢瓶内作燃烧实验，使燃料和氧气的混合物燃烧. 实验过程中观察到水温上升. 如果把燃料和氧气看作体系，问：

(a) 有热量传递吗？

(b) 作功了吗？

(c) ΔU 为正或为负？

4-3 液体在一个绝热很好的容器内受到无规搅动，因而温度上升. 若把液体看作体系，问：

(a) 有热量传递吗？

(b) 作功了吗?

(c) ΔU 的符号是什么?

4-4 湖中蓄水量可以因地下泉水的作用、河水流入和降雨而增加，也会由于各种流出和蒸发而减少. 问:

(a) "湖里有多少雨"这种问法对吗?

(b) "湖里有多少水起因于雨"的问法是否较为可取或较为合理?

(c) 什么概念与"湖中的雨"类似?

4-5 有一刚性壁容器,外面包裹着石棉. 容器内部由一隔板分成两部分,一部分盛有气体,另一部分抽成真空. 如果隔板突然破碎，试证明气体初态和终态的内能相等.

4-6 一气体密封在一汽缸-活塞组合装置中. 气体内放有一个两种不同金属的接头(温差电偶接头). 温差电偶接头的连线穿出汽缸壁，经一个双向开关接到发电机上. 发电机由下降重物驱动. 重物下降时，发电机发出的电流可以在温差电偶接头内沿两个方向中任一方向流动. 对于珀耳帖效应,若电流沿一个方向流动时接头温度上升,则电流反向时,接头的温度将下降. 整个体系作绝热屏蔽,以使所有功的相互作用都是绝热的. 假设 θ 和 U 是指由气体和温差电偶接头构成的整个体系而言的.

(a) 画出这个装置的示意图.

(b) 在接头内没有电流的情况下使活塞向外移动，会出现什么结果? ΔU 的符号是什么?

(c) 保持活塞静止不动，怎样才能使温度上升? ΔU 的符号是什么?

(d) 保持活塞静止不动,能使温度下降吗? 如果温度降低了，ΔU 的符号是什么?

(e) 怎样才能产生一个绝热等温过程?

4-7 当某一电流通过酸化水的电解槽，使 1 摩尔的水电解成氢和氧时,有 2 法拉电荷通过电动势 $\mathscr{E}$ (1 法拉=96,500 库仑),体系的能量变化是 + 286,500 焦耳,吸收热量 50,000 焦耳. 问 $\mathscr{E}$ 是多少?

4-8 有一根圆柱形的刚性壁管子,外面包着石棉. 管子内部由开有一小孔的刚性绝热壁分成两部分. 一个无摩擦的绝热活塞顶住这个有孔

的隔板，以防止另一侧气体漏过小孔．气体的压强由另一无摩擦的绝热活塞维持在 P_i．设想两个活塞同时动作，使得气体流过小孔时，隔板这一侧的压强仍然保持恒定值 P_i，而另一侧则保持在一个较低的恒定值 P_f，直到所有气体都被压过小孔为止．试证明

$$U_i + P_iV_i = U_f + P_fV_f.$$

4-9 一个由非导热壁作成的被抽空的室，经由一阀门与大气相连．大气压强为 P_0，打开阀门，空气流入室内，直到室内压强等于 P_0．试证明 $u_0 + P_0v_0 = u_f$，u_0 和 v_0 分别为空气在大气温度和压强下的摩尔内能和摩尔体积，u_f 是室内空气的摩尔内能．（提示：把一装有无摩擦、不漏气活塞的圆筒与该室相连．假设圆筒含有的空气量恰好等于活塞打开后进入室内的空气量．一旦有少量空气进入室内，圆筒里的压强就略为减少，小于大气压强．于是外面的大气就压着活塞向里．）

4-10 一体积为 V 的钢瓶装有几摩尔高压气体．有一根毛细管和气瓶相连．气体可以通过毛细管缓慢地漏入大气．大气压强为 P_0．钢瓶和毛细管都浸在水槽内．水槽里还浸有一个电阻器．让气体通过毛细管缓慢地漏入大气；同时，以适当的速率在电阻器中消耗电能，使得气体、钢瓶、毛细管及水的温度与外界大气的温度保持相等．试证明在时间 τ 内气体尽可能地漏出后，内能的变化为

$$\Delta U = \mathscr{E}i\tau - P_0(nv_0 - V_B),$$

式中 v_0 是气体在大气压下的摩尔体积，$\mathscr{E}$ 是电阻器两端的电位差，i 是电阻器中的电流．

4-11 一热绝缘的厚壁金属室，装有 n_i 摩尔、压强为 P_i 的高压氦气．该室经由一阀门与一大贮气罐相连．罐内的气压维持在一个恒定值 P'_i，P'_i 非常接近大气压值．微微开启阀门，氦气缓慢而绝热地流入气罐，直到阀门两侧的压强相等为止．证明

$$\frac{n_f}{n_i} = \frac{h' - u_i}{h' - u_f},$$

式中，n_f = 留在室内的氦的摩尔数，

u_i = 室内氦的初始摩尔能量，

u_f = 室内氦的末了摩尔能量，

$h' = u' + P'v'$（式中 u' = 气罐内氦的摩尔能量；v' = 气罐内

氦的摩尔体积).

4-12 --气体的定压摩尔热容量按方程

$$c_p = a + b\theta - \frac{c}{\theta^2}$$

随温度变化，式中 a, b 和 c 都是常数. 当 n 摩尔气体在等压过程中温度从 θ_i 变到 θ_f 时，传递了多少热量?

4-13 某金属的摩尔热容量在低温下按方程

$$c = \frac{a}{\Theta^3}\theta^3 + b\theta$$

随温度变化，式中 a, b 和 Θ 都是常数. 在温度自 0.01Θ 变到 0.02Θ 的过程中，每摩尔金属传递了多少热量?

4-14 把流体静力学体系的内能看作是 θ 和 p 的函数，导出下列方程:

(a) $$dQ = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_P + P\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_P\right] d\theta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta + P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_\theta\right] dP,$$

(b) $$\left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_P = C_P - PV\beta,$$

(c) $$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta = PV\kappa - (C_P - C_V)\frac{\kappa}{\beta}.$$

4-15 取 U 作为 P 和 V 的函数，试导出下列方程:

(a) $$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V dP + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P + P\right] dV,$$

(b) $$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_V = \frac{C_V\kappa}{\beta},$$

(c) $$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_P = \frac{C_P}{V\beta} - P.$$

4-16 导出附表中列出的方程

体　系	广延量恒定时的热容量	强度是恒定时的热容量
张紧的丝	$C_L = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_L$	$C_{\mathcal{J}} = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_{\mathcal{J}} - \mathcal{J}L\alpha$
遵从居里方程的顺磁固体	$C_M = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_M$	$C_{\mathscr{H}} = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_{\mathscr{H}} + \frac{M^2}{C_c'}$

4-17 设有一摩尔气体遵从状态方程

$$\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\theta,$$

式中 v 是摩尔体积. 气体的摩尔内能由

$$u = c\theta - \frac{a}{v}$$

确定,式中 a, b, c, R 都是常数. 试计算摩尔热容量 c_V 和 c_P.

4-18 某单原子固体的状态方程为

$$Pv + f(V) = \Gamma(u - u_0),$$

式中 v 是摩尔体积,Γ 和 u_0 是常数,试证明

$$\Gamma = \frac{\beta v}{c_V \kappa},$$

式中 κ 是等温压缩系数. 这个关系式是由格临爱森首先导出的,在固态理论中有用.

4-19 在顺磁气体情况下:

(a) 导出方程

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_{V,M} d\theta + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{M,\theta} + P\right] dV + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_{\theta,V} - \mu_0 \mathscr{H}\right] dM.$$

(b) 导出 $C_{V,M}$, $C_{V,\mathscr{H}}$ 和 $C_{P,\mathscr{H}}$ 的表达式.

4-20 设有一空心圆柱,柱的内半径为 r_1,温度为 θ_1,外半径为 r_2,温度为 θ_2. 透过圆柱壁的热传导速率 $\dot{Q}$ 恒定. 试证明对于长度为 L、热导率 K 为常数的圆柱体,壁内外表面的温度差为

$$\theta_1 - \theta_2 = \frac{\dot{Q}}{2\pi LK} \ln \frac{r_2}{r_1}.$$

4-21 一外径为 r_2 的圆柱形绝缘体紧套住一外径为 r_1 的蒸汽管. 热量通过该绝缘体径向地流出. 绝缘体内表面温度为 θ_1,外表面温度为 θ_2. 问温度正好是 θ_1 和 θ_2 的中值处,离蒸汽管中心的径向距离是多少?

4-22 设一空心球的内半径为 r_1,温度为 θ_1,外半径为 r_2,温度为 θ_2,球内热传导的速率 $\dot{Q}$ 恒定. 试证明,当热导率 K 为常数时,内外表面的

温度差为

$$\theta_1 - \theta_2 = \frac{\dot{Q}}{4\pi K}\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right).$$

4-23 两个同心薄球壳的半径分别为 0.05 和 0.15 米. 二球壳之间的环形腔用木炭填满. 当以 10.8 瓦的稳定速率对位于中心的加热器供能时,二球壳之间的温差为 50.0℃. 求木炭的热导率.

4-24 一个温度 t_W 保持恒定的壁涂有一层厚度为 x、热导率为 K 的绝热材料. 绝热层的外面和温度为 t_A 的大气接触. 热量因传导而经过绝热层,并在大气中以自然对流的方式传递.

(a) 证明稳态时

$$\frac{\dot{Q}}{A} = \bar{U}(t_W - t_A),$$

式中 $\bar{U}$ 是总热量传递系数,由

$$\frac{1}{\bar{U}} = \frac{x}{K} + \frac{1}{h}$$

确定.

(b) 如何确定绝热层外表面的温度 t?

4-25 某淡水湖湖面上空气的温度是 θ_A,湖水的温度在冰点 $\theta_i(\theta_A < \theta_i)$. 经过时间 τ 后,形成了厚度为 y 的一层冰. 假设水结冰时释放的热量以传导方式向上流过冰层,然后因自然对流而进入空气. 试证

$$\frac{y}{h} + \frac{y^2}{2K} = \frac{\theta_i - \theta_A}{\rho l}\tau,$$

式中 h 是单位面积的对流系数;假设在冰形成时 h 不变,K 是冰的热导率,l 是冰的熔解热. (提示: 冰的上表面温度是变化的. 假设冰的厚度是 y,并设想在 $d\tau$ 时间内生成无穷小厚度 dy 的冰.)

4-26 一实心圆轴形铜棒,长 10 厘米. 一端温度保持在 20.00 开,另一端涂黑,暴露在温度为 300 开的物体所发出的辐射中. 铜棒没有别的能量得失. 问达到平衡时,两端温度差是多少? (注: 参看图 4-8.)

4-27 高 0.10 米、直径 0.05 米的圆柱形金属罐,外部涂黑,内盛处于正常沸点 4.2 开的液氦. 氦在此温度下的汽化热为 21 千焦耳/千克. 一个维持在液氮温度(78 开)的壁将氦罐完全包围住,两者之间的空隙抽成真空. 问每小时损失多少液氦?

4-28 白炽灯内钨丝的工作温度是 2460 开，吸收系数是 0.35. 求 100 瓦灯泡灯丝的表面积.

4-29 长1.302 米、直径 3.26×10^{-4} 米的铜丝经黑化后沿一抽空的玻璃管管轴放置. 铜丝与一蓄电池、一可变电阻器、一安培表及一伏特表相连. 增大电流，直到安培表读数为 12.8 安培、伏特表读数为 20.2 伏特，这时铜丝快要熔化. 假设所供给的全部能量都被辐射出来，且玻璃管的辐射可以忽略不计，试计算铜的熔化温度.

4-30 太阳常数是单位时间内落在地球大气层外表面与太阳光线垂直的单位面积上的能量. Abbot 测得的值为 1.35 千瓦/米². 半径为 93,000,000 英里*的球面面积是 2.806×10^{23} 米²，太阳的表面积是 6×10^{18} 米². 设太阳是黑体，试计算太阳表面的温度.

4-31 (a) 把一个温度为 θ、吸收系数为 α 的小物体放在一抽空的大腔内，腔内壁的温度是 θ_W. 证明当 $\theta_W - \theta$ 很小时，辐射传热的速率是

$$\dot{Q} = 4\theta_W^3 A\alpha\sigma(\theta_W - \theta).$$

(b) 如果物体保持在恒压下，证明物体的温度由 θ_1 变到 θ_2 所需的时间为

$$\tau = \frac{C_P}{4\theta_W^3 A\alpha\sigma} \ln \frac{\theta_W - \theta_1}{\theta_W - \theta_2}.$$

(c) 有两个同样大小的、经过黑化的小球，一个是铜的，一个是铝的. 用丝线把它们吊在一正在熔化的冰块的大空洞里. 发现铝的温度从 3℃降到 1℃化了 10 分钟，而铜经历同样的温度变化则花了 14.2 分钟. 问铝和铜的比热之比是多少？(Al 和 Cu 的密度分别为 2.7×10^3 和 8.9×10^3 千克/米³.)

4-32 把一半径为 0.02 米的涂黑的固体铜球放在一抽空的盒子内，盒壁保持在 100℃. 问过了多长时间后铜球的温度从 103℃ 变到 102℃? ($c_P = 3.81$ 千焦耳/千克·开; $\rho = 8.93 \times 10^3$ 千克/米³.)

---

* 1 英里 = 1609.344 米. ——译者注

第五章　理想气体

5-1　气体的状态方程

在第一章中，我们曾经强调指出，气体是性能最好的一种测温物质．这是基于下述事实：当一种气体在任意温度下的压强 P 与其在三相点温度下的压强 P_{TP} 趋于零时，二者之比趋于一个与气体性质无关的数值．这个极限比值乘以 273.16 开就定义为气体压强 P 时该体系的理想气体温度．研究气体的 PV 积与密度的关系（若质量恒定时，则为 PV 与体积倒数的关系），可以发现支配这种规则行为的原因．

假设 n 摩尔气体处于任一恒定温度，在很宽的压强范围内测量它的压强和体积，并就乘积 Pv 对 $1/v$ 的函数作图（$v = V/n$）．现在许多标准局和大学都作这类测定工作．Pv 与 $1/v$ 间的关系，可表示成幂级数形式（即维里展开）

$$Pv = A\left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \cdots\right), \qquad (5\text{-}1)$$

式中 A，B，C，$\cdots$ 叫做维里系数．A 是一级维里系数，B 是二级维里系数等．它们与温度及气体的性质有关．在 0 到大约 40 标准大气压的压强范围内，Pv 和 $1/v$ 间的关系实际上是线性的．所以，在展开式中只有头两项是有意义的．一般说来，压强范围越大，维里展开中项数就越多．

维里系数不仅在实用热力学中有重要作用，而且在把它们与分子性质联系起来的理论物理学中也很重要．表 5-1 列出氮气在 80 开到 273 开温度范围和 0 到 200 标准大气压压强范围内的维里系数．从表可见，除很低的温度以外，维里系

表 5-1　氮的维里系数

T, K	B, $\frac{10^{-3}\text{米}^3}{\text{千摩尔}}$	C, $\frac{10^{-4}\text{米}^6}{\text{千摩尔}^2}$	D, $\frac{10^{-5}\text{米}^9}{\text{千摩尔}^3}$	E, $\frac{10^{-6}\text{米}^{12}}{\text{千摩尔}^4}$	F, $\frac{10^{-7}\text{米}^{15}}{\text{千摩尔}^5}$
80	−250.80	210	−2000		
90	−200.50	135	−1000		
100	−162.10	85	−600		
110	−131.80	65	−200		
120	−114.62	48	−27		
150	−71.16	22	13	−12.3	4.1
200	−34.33	12	14	−11.8	3.6
273	−9.50	8.2	16	−7.5	−1.6

数都很小。这些数据是由俄亥俄州低温实验室的 Friedman, White 和 Johnston 得到的，已列入美国物理学会手册 (American Institute of Physis Handbook，以下简称 AIP 手册)中。

图 5-1 展示了气体的这个突出性质，它在测温术中是相当有用的。该图画出了四种不同气体的 Pv 乘积对 P 的函数图：上图全是在沸腾水的温度下得到的，中图全是在水的三相点温度下得到的，下图全是在固态 CO_2 的温度下得到的。我们看见，在每一种情况下，当压强趋于零时，对于同温度下的所有气体，Pv 乘积趋于同一数值。一个质量恒定的气体，当它的压强趋于零时，体积趋于无穷大，根据维里展开 [(5-1)式]，乘积 Pv 趋于第一级维里系数 A。因此，

$$\lim_{P\to 0}(Pv) = A = \text{只是温度的函数，与气体无关。} \quad (5\text{-}2)$$

理想气体温标 θ 定义为

$$\theta = 273.16\lim \frac{P}{P_{TP}} \text{开} \quad (V \text{ 和 } n \text{ 恒定})。$$

所以，

$$\theta = 273.16\lim \frac{PV/n}{P_{TP}V/n} \text{开} = 273.16\,\frac{\lim(Pv)}{\lim(Pv)_{TP}} \text{开}$$

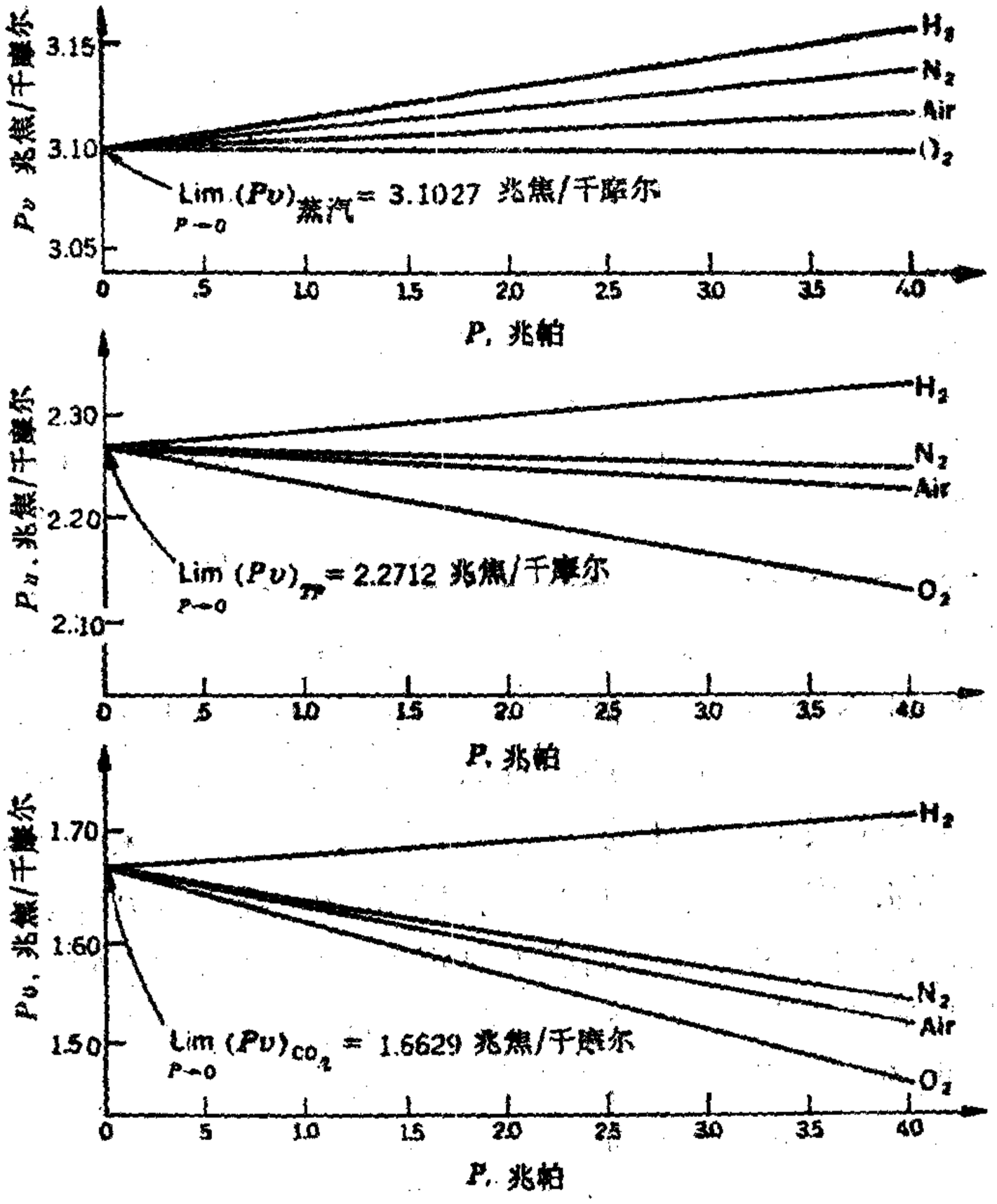


图 5-1　气体的基本性质是，$\lim_{P\to 0}(Pv)_\theta$ 与气体的性质无关，仅取决于 θ

和

$$\lim(Pv) = \left[\frac{\lim(Pv)_{TP}}{273.16\text{开}}\right]\theta.$$

方括号内的项称为摩尔普适气体常数，记作 R，

$$R = \frac{\lim(Pv)_{TP}}{273.16\text{开}}. \qquad (5\text{-}3)$$

1972 年 Batuecas 测定氧的 $\lim(Pv)_{0^\circ C}$ 是 22.4132 升·大气压/摩尔 (2.27102 千焦耳/摩尔). 因而由极限密度法确定的气体常数为 $R = 8.31441$ 焦耳/摩尔·开. 另一种确定气体常数的独立方法将在 5-8 节中说明.

最后，用 V/n 代替 v，可以把气体在低压极限下的状态方程写成如下形式

$$\boxed{\lim(PV) = nR\theta.} \tag{5-4}$$

因为 $\lim(PV) = A = R\theta$，维里展开可写成

$$\frac{Pv}{R\theta} = 1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \cdots.$$

比值 $Pv/R\theta$ 称为可压缩因子，记作 Z. 在美国国家标准局公布的一些报告和通报中已将许多温度和压强下的 Z 值列成表. 在 AIP 手册中，给出了各种重要气体的 Z 值表.

可压缩因子的一般行为可以用 $v(Pv/R\theta - 1)$ 对 $1/v$ 图显示出来，因为

$$v\left(\frac{Pv}{R\theta} - 1\right) = B + \frac{C}{v} + \cdots.$$

在小 $1/v$ 值的区域，左端应与 $1/v$ 成线性关系，B 等于 y 截距，C 等于斜率. 氮的几条典型曲线示于图 5-2. 从图可见，在低密度区域，图是线性的，并且它们与 y 轴交截的值同表 5-1 中的 B 值一致.

5-2 气体的内能

设想有一个隔热的刚性壁容器，由一隔板分成两部分. 假设其中一部分内有气体，另一部分是空的. 如果撤去隔板，气体将经历一个叫作自由膨胀的过程. 在这过程中既不作功也不传热. 由于 Q 和 W 都等于零，由第一定律得出，在自由膨胀过程中，内能保持不变. 气体在自由膨胀过程中温度是否变

化，如果有则变化有多大．近百余年来，这些问题一直受到物理学家们的关注．

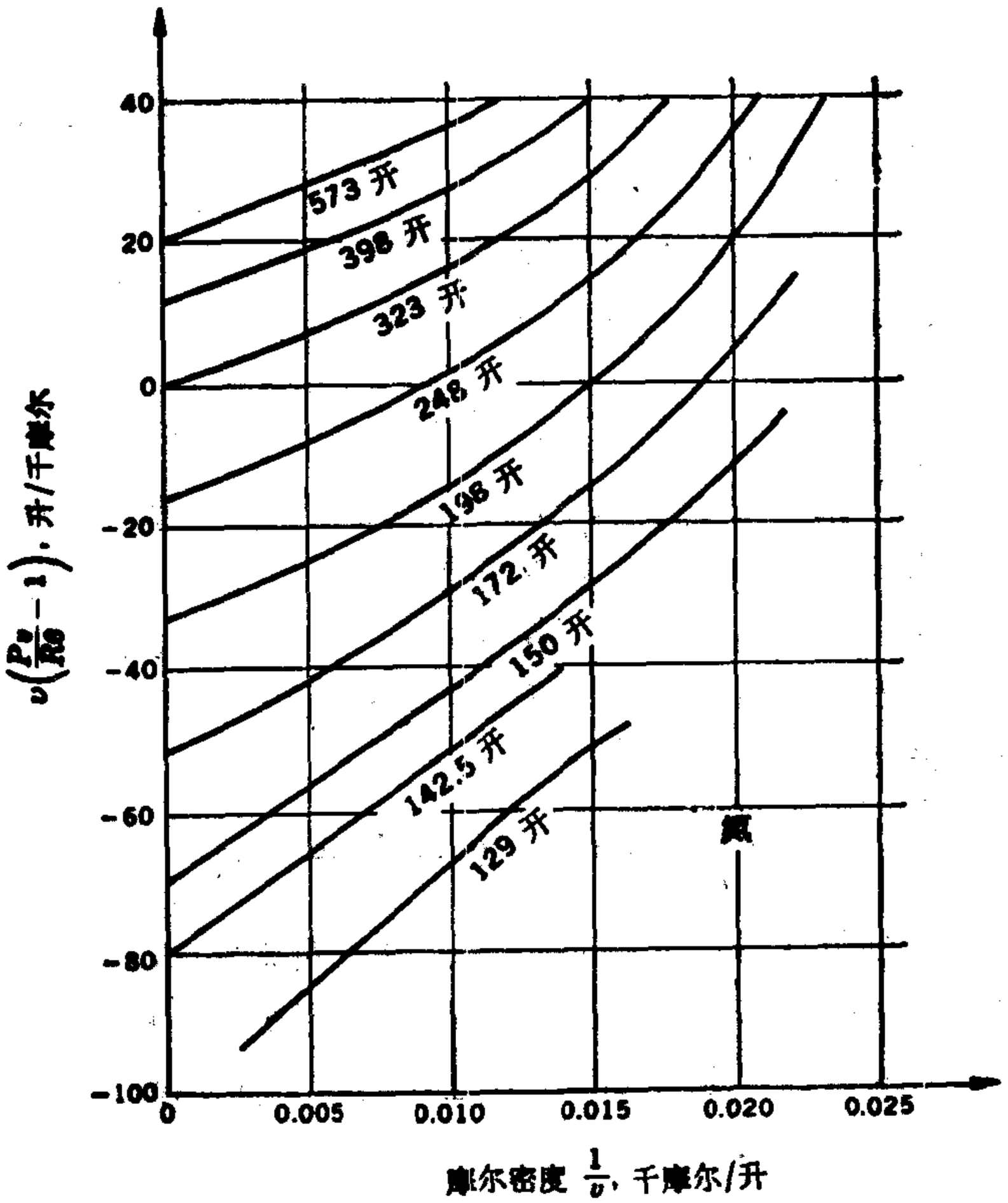


图 5-2　氮的维里方程的图示

1843 年由焦耳开始，人们作过许多努力，试图测定量 $(\partial\theta/\partial V)_v$ 及其它能以某种方式量度自由膨胀效应的相关量．自由膨胀效应常常称为焦耳效应，而量 $(\partial\theta/\partial V)_v$ 则称为焦耳系数．

一般说来，气体的能量是 P，V 和 v 三个坐标中任意两个

的函数．若设U为θ和V的函数，则有

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial\theta}\right)_V d\theta+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta dV.$$

如果在自由膨胀（$dU=0$）中温度不变（$d\theta=0$），则得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta=0;$$

或者换句话说，U与V无关．若设U为θ和P的函数，则有

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial\theta}\right)_P d\theta+\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta dP.$$

如果在自由膨胀（$dU=0$）中，温度不变，则得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta=0;$$

或者换句话说，U与P无关．于是很明显，如果在自由膨胀中温度不变，则U与V及P无关，因而U只是θ的函数．

为了研究气体的自由膨胀，焦耳用一根短管和一个活栓将两个容器连接起来，浸在水槽里．一个容器装有高压空气，另一个容器抽空．测量膨胀前后水的温度，目的是想从水温的降低推断气体温度的减小．由于容器和水的热容量约为空气热容量的一千倍，焦耳未能探测出水温的变化；虽然根据我们现在的知识，空气的温度必定降低好几度．

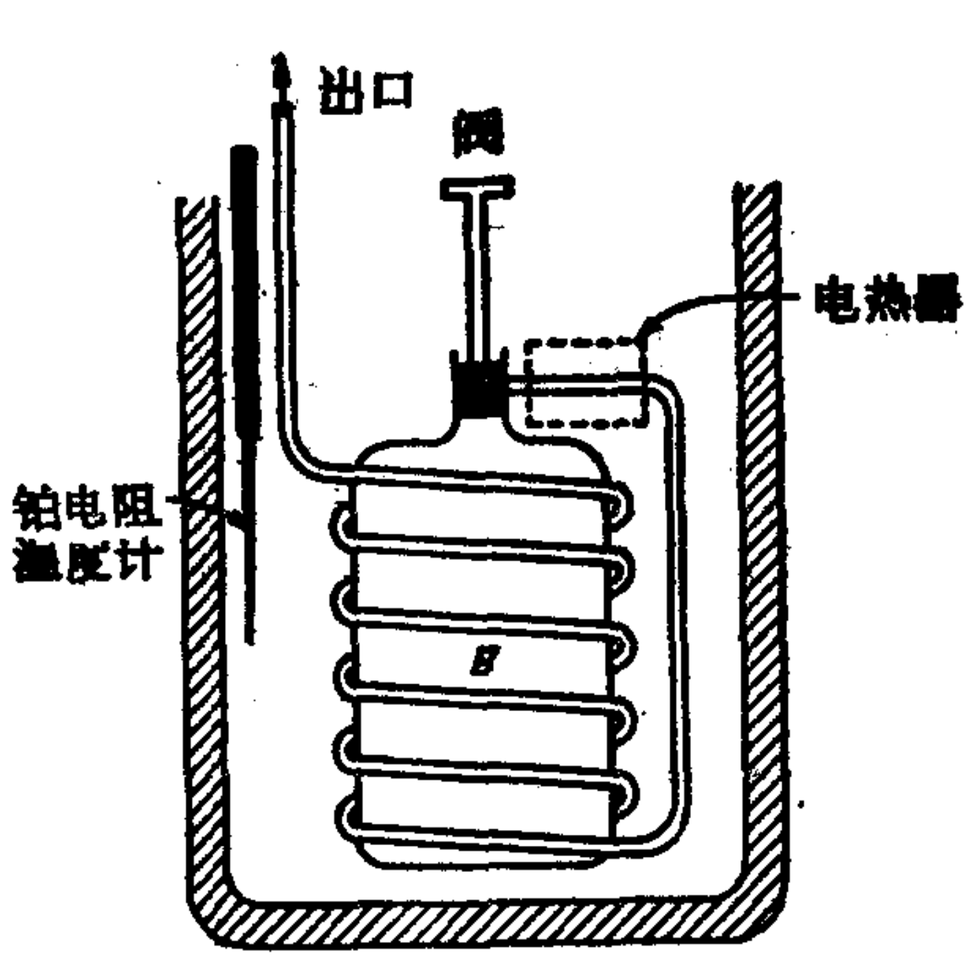


图 5-3 Rossini 和 Frandsen 测量气体的 $(\partial u/\partial P)_\theta$ 的装置

直接测量与自由膨胀相联系的温度变化是如此困难，看来必须放弃精确测定焦耳系数的想法．现在解决气体内能问题的方法是使气体进行

既传热又作功的等温膨胀，测定 $(\partial u/\partial P)_\theta$. 这类测量中，最广泛的一组测量是美国国家标准局的 Rossini 和 Frandsen 于 1932 年进行的. 他们用的装置如图 5-3 所示. 弹状储气瓶 B 里盛有 n 摩尔压强为 P 的气体，通过一绕在气瓶上的长蛇管与大气连通. 整个装置浸在水槽里，水的温度可以保持在与周围大气温度完全相同的值.

实验的做法如下：当活塞微微开启时，气体慢慢流过长蛇管而进入大气. 同时，气体、气瓶、蛇管以及水的温度由一浸在水里的电热线圈维持不变. 因而供给水的电能就是气体在膨胀期间吸收的热量 Q. 显然，气体作功为

$$W = -P_0(nv_0 - V_B),$$

其中 P_0 是大气压，v_0 是在大气温度和大气压强下的摩尔体积，V_B 是气瓶体积，nv_0 大于 V_B.

设 $u(P_0, \theta)$ 是在压强 P、温度 θ 时的摩尔能量，$u(P_0, \theta)$ 是在大气压强和同一温度下的摩尔能量. 假设已对气瓶壁收缩引起的能量变化作了修正，则按照第一定律有

$$u(P_0, \theta) - u(P, \theta) = \frac{Q + W}{n}.$$

用这个方法对于不同的初始压强值测量摩尔内能的变化，并且画出摩尔内能变化对压强的函数图，如图 5-4 所示. 因为 $u(P_0, \theta)$ 是恒定的，故所得直线在任何 P 值处的斜率就等于 $(\partial u/\partial P)_\theta$. 从图可见，在 1—40 标准大气压压强范围内，$(\partial u / \partial P)_\theta$ 与压强无关，只与温度有关. 因此

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_\theta = f(\theta),$$

和

$$u = f(\theta)P + F(\theta),$$

其中 $F(\theta)$ 是另一个仅含温度的函数.

Rossini 和 Frandsen 用空气、氧以及氧和二氧化碳混合物

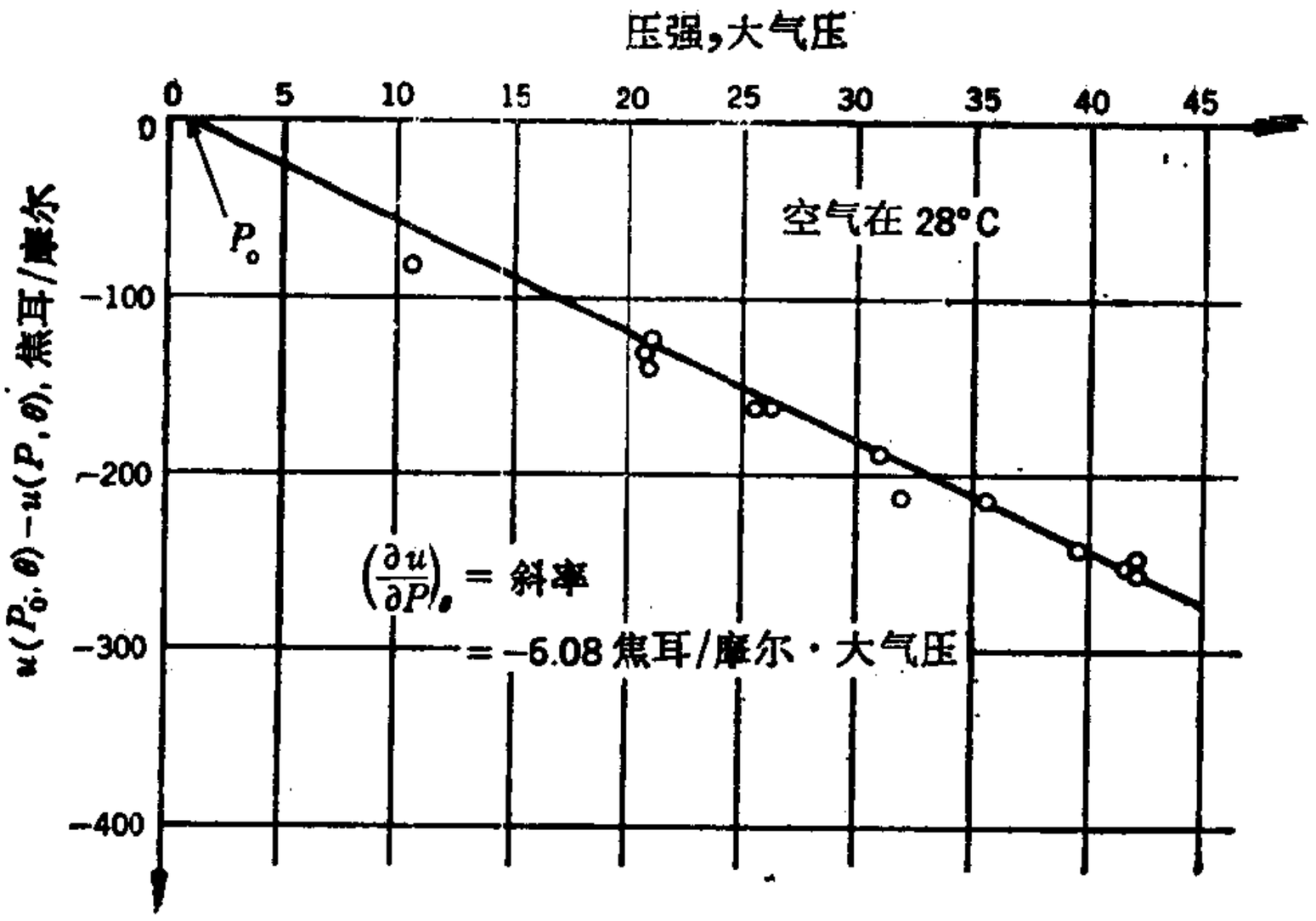


图 5-4　气体的内能对气压的依赖关系.
1 大气压等于 101.3 千帕

所作的实验得到如下结论：气体的内能既是温度的函数，又是压强的函数. 他们发现，在任何压强范围和温度范围内，$(\partial u/\partial P)_\theta$ 都不等于零.

他们的实验多少有点与焦耳原始实验存在相同的缺点；因为气体的热容量仍然比量热器和水的热容量小得多. 为了保持气体温度在合理的范围内恒定不变，水温的变化必须小于千分之一度. 在 Rossini 和 Frandsen 的测量中，最后的精度估计是 2.5%.

5-3　理想气体

我们已经看见，真实气体仅在压强趋于零的极限情况下，状态方程才取 $PV = nR\theta$ 这种简单形式. 此外，真实气体的内能既是压强的函数，也是温度的函数. 现在我们这样来定义理想气体是方便的：它的性质虽然不与任何实际存在的气体相符，但却是真实气体在低压下的近似. 按此定义，理想气

体满足下列方程，

$$\boxed{\begin{aligned} PV &= nR\theta \\ \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta &= 0 \end{aligned}} \quad \text{（理想气体）.} \tag{5-5}$$

关于 $(\partial U/\partial P)_\theta = 0$ 这个要求可以改写成其它形式．因为

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = \left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_\theta \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\theta ,$$

并且 $(\partial P/\partial V)_\theta = -nR\theta/V^2 = -P/V$ 不等于零，而 $(\partial U/\partial P)_\theta$ 是零，所以对于理想气体，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = 0 \quad \text{（理想气体）.} \tag{5-6}$$

最后，因为 $(\partial U/\partial P)_\theta$ 和 $(\partial U/\partial V)_\theta$ 都为零，故

$$U = f(\theta) \quad \text{（理想气体）.} \tag{5-7}$$

一个实际气体是否可以当作理想气体来处理，取决于在给定的计算中所允许的误差．当实际气体的压强低于大约两个标准大气压时，就可以当作理想气体处理，而不致引起比百分之几更大的误差．甚至在与其液体平衡的饱和蒸气情况下，如果蒸气压强不大，仍可采用理想气体的状态方程，所引入的误差也是很小的．

对于流体静力学体系的无穷小准静态过程，第一定律为

$$dQ = dU + PdV ,$$

定容热容量为

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

在理想气体这个特殊情况下，U 仅是 θ 的函数，因而对 θ 的偏微商与全微商相同．所以

$$C_V = \frac{dU}{d\theta}$$

和

$$\boxed{dQ = C_V d\theta + PdV.} \tag{5-8}$$

现在，一切平衡态都由理想气体方程

$$PV = nR\theta$$

表示，并且对于无穷小准静态过程，有

$$PdV + VdP = nRd\theta.$$

把上式代入方程(5-8)中，得

$$dQ = (C_V + nR)d\theta - VdP.$$

除以 $d\theta$，得

$$\frac{dQ}{d\theta} = C_V + nR - V\frac{dP}{d\theta}.$$

在恒定压强下，左端便为 C_P，因而

$$\boxed{C_P = C_V + nR} \quad \text{(理想气体).} \tag{5-9}$$

这样，我们得到一个结果：理想气体的定压热容量总是大于定容热容量，两者之差是常数，等于 nR。

由于 U 仅是 θ 的函数，因此

$$C_V = \frac{dU}{d\theta} = \text{仅为 } \theta \text{ 的函数},$$

和

$$C_P = C_V + nR = \text{仅为 } \theta \text{ 的函数}.$$

我们还可以得到一个更有用的方程．因为

$$dQ = (C_V + nR)d\theta - VdP,$$

故得

$$\boxed{dQ = C_P d\theta - VdP.} \tag{5-10}$$

5-4 热容量的实验测定

气体的热容量是用电学方法来测量的． 为了测量 C_V，把气体装在一薄壁钢瓶内，钢瓶外绕有加热电阻丝． 使电阻

丝通电，把一等效的热量供给气体，测出气体温度的上升值，就可得到气体的定容比热．同样的方法可用来测量 C_P，只是这时不把气体限制在恒定体积内，而是让气体在恒定压强下流过量热器，并且用电学方法使量热器内的气体在单位时间内吸收一定量的等效热量．从初温(入口处)、终温(出口处)、供热率以及气流率，可算出 C_P 值．对于低压气体（近似理想气体)，这类测量结果可以用摩尔热容量简述如下．

1. 一切气体:

(a) c_V 仅是 θ 的函数．

(b) c_P 仅是 θ 的函数，且 $> c_V$．

(c) $c_P - c_V =$ 常数 $= R$．

(d) $\gamma = c_P/c_V =$ 仅是 θ 的函数，且 > 1．

2. 单原子气体，例如 He, Ne, A 及大多数金属蒸气（如 Na, Cd 及 Hg 的蒸气):

(a) c_V 在很宽的温度范围内是一个常数，且非常接近于 $\frac{3}{2}R$．

(b) c_P 在很宽的温度范围内是一个常数，且非常接近于 $\frac{5}{2}R$．

(c) γ 在很宽的温度范围内是一个常数，且非常接近于 $\frac{5}{3}$．

3. 所谓的永久双原子气体，即空气，H_2, D_2、O_2, N_2, NO 及 CO:

(a) c_V 在常温下是常数，约等于 $\frac{5}{2}R$，随温度上升而增大．

(b) c_P 在常温下是常数，约等于 $\frac{7}{2}R$，随温度上升而增

大.

(c) γ 在常温下是常数,约等于 $\frac{7}{5}$, 随温度上升而减小.

4. 多原子气体和化学活性气体, 如 CO_2, NH_3、CH_4, Cl_2 和 Br_2: c_P, c_V 及 c_P/c_V 均随温度变化, 且每种气体的变化规律各不相同.

这些结果表明, 普适气体常数 R (8.31 千焦耳/千摩尔·开)是表示气体摩尔热容量的一个自然单位. 一个饶有兴趣的理论结果是: 对于固体,普适气体常数也是一个自然单位. 在本书的以后各部分里,我们将不列出比热本身的数值,而只给出比值 c_V/R 和 c_P/R.

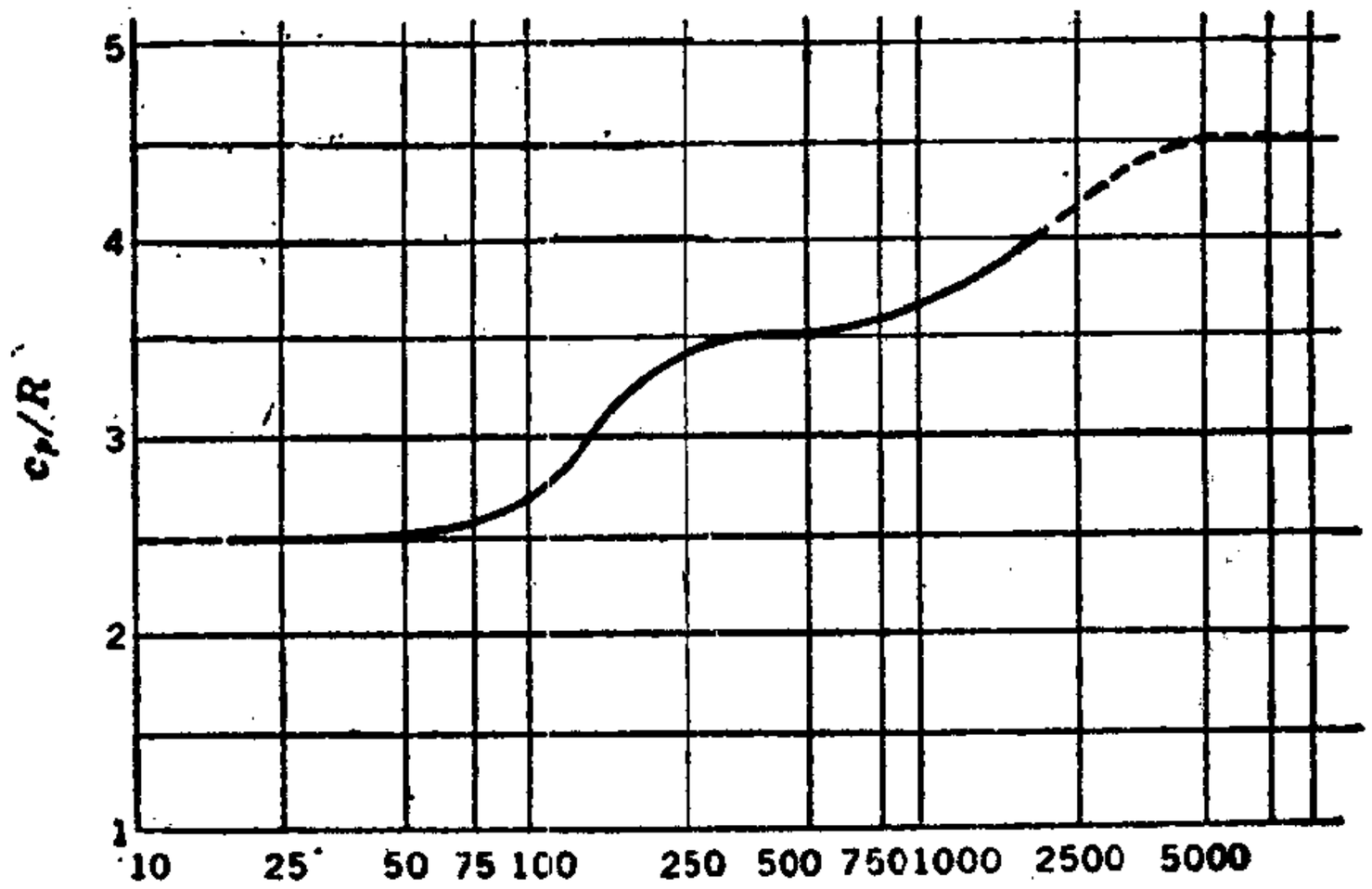


图 5-5 氢的 c_P/R 的实验值对温度的函数.
温度按对数标尺画出

如图 5-5 所示, 氢的行为极不寻常. 温度很低时, c_P/R 降到 5/2, 相当于单原子气体的值. 对于所有其它双原子气体, c_P/R 总可以写成

$$\frac{c_P}{R} = \frac{7}{2} + f(\theta),$$

式中 $f(\theta)$ 常常是一个或多个形如

$$\left(\frac{b}{\theta}\right)^2 \frac{e^{b/\theta}}{(e^{b/\theta}-1)^2}$$

的函数.

严格的上述形式的方程很难处理，不适于实验科学工作者作实际计算.因此,人们采用近似的经验方程. H. M. Spencer 汇集了一些最重要气体在 300—1500 开温度范围内的 c_P/R 的经验方程,现列于表 5-2.

表 5-2 一些重要气体的 c_P/R

$c_P/R = a + b\theta + c\theta^2$ (从 300 到 1500 开)

气 体	a	b, (千开)$^{-1}$	c, (千开)$^{-2}$
H_2	3.495	−0.010	0.243
O_2	3.068	1.638	−0.512
Cl_2	3.813	1.220	−0.486
Br_2	4.240	0.490	−0.179
N_2	3.247	0.712	−0.041
CO	3.192	0.924	−0.141
HCl	3.389	0.218	0.186
HBr	3.311	0.481	0.079
CO_2	3.206	5.082	−1.714
H_2O	3.634	1.195	0.135
NH_3	3.116	3.970	−0.366
H_2S	3.214	2.871	−0.608
CH_4	1.702	9.083	−2.164

5-5 准静态绝热过程

当一理想气体经历准静态绝热过程时,压强、体积和温度将按一定的规律变化,这个规律可由 P 和 V 之间、θ 和 V 之间或 P 和 θ 之间的某种关系式描述. 为了导出 P 和 V 之间的关系式,我们可从 5-4 节的 (5-8) 和 (5-10) 式,

$$đQ = C_V d\theta + PdV,$$

$$đQ = C_P d\theta - VdP$$

出发. 因为绝热过程中 $đQ = 0$, 故有

$$VdP = C_P d\theta,$$

和

$$PdV = -C_V d\theta.$$

第二式除第一式得

$$\frac{dP}{P} = -\frac{C_P}{C_V}\frac{dV}{V}.$$

用符号 γ 表示两个热容量的比值,则得

$$\frac{dP}{P} = -\gamma\frac{dV}{V}.$$

仅当我们知道了 γ 的某些行为之后, 才能对这个方程求积分. 我们已看到,单原子气体的 γ 是常数, 但是, 双原子和多原子气体的 γ 随温度变化. 然而, 要使 γ 发生可察觉的变化,需要有很大的温度变化. 以二氧化碳为例,温度从 0 上升到 2000℃ 时, 仅使 γ 从 1.4 减小到 1.3. 我们要处理的绝大多数绝热过程,并不包含如此大的温度变化的. 因此,在仅涉及中等温度变化的绝热过程中, 我们完全可以忽略 γ 的很小的伴生变化. 把 γ 看作常数并积分,得

$$\ln P = -\gamma \ln V + \ln \text{常数},$$

或

$$\boxed{PV^\gamma = \text{常数}.} \tag{5-11}$$

这个方程对于理想气体在准静态绝热过程中通过的所有平衡态都成立. 了解下面一点很重要: 自由膨胀是绝热过程, 但不是准静态的. 因此,试图把方程 (5-11) 应用于理想气体自由膨胀过程中所经历的诸状态是完全谬误的.

对 (5-11) 式中的常数指定不同的数值, 就可在 PV 图上画出一族代表准静态绝热过程的曲线. 任何绝热曲线的斜率为

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S = -\gamma\text{常数}\cdot V^{-\gamma-1} = -\gamma\frac{P}{V},$$

下标 S 用来表示绝热过程.

准静态等温过程由一族等轴双曲线来表示，指定方程 $PV = nR\theta$ 中的 θ 以不同的值，便可得到这族曲线. 因为

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_\theta = -\frac{P}{V},$$

所以绝热曲线的负斜率比等温线在同一点的负斜率要陡.

理想气体的等温曲线和绝热曲线可用显示法在 $PV\theta$ 面上示出. 若把 P, V 和 θ 分别沿三个垂直轴画出，所得的面如图 5-6 所示. 由图可见，绝热曲线与等温曲线相交.

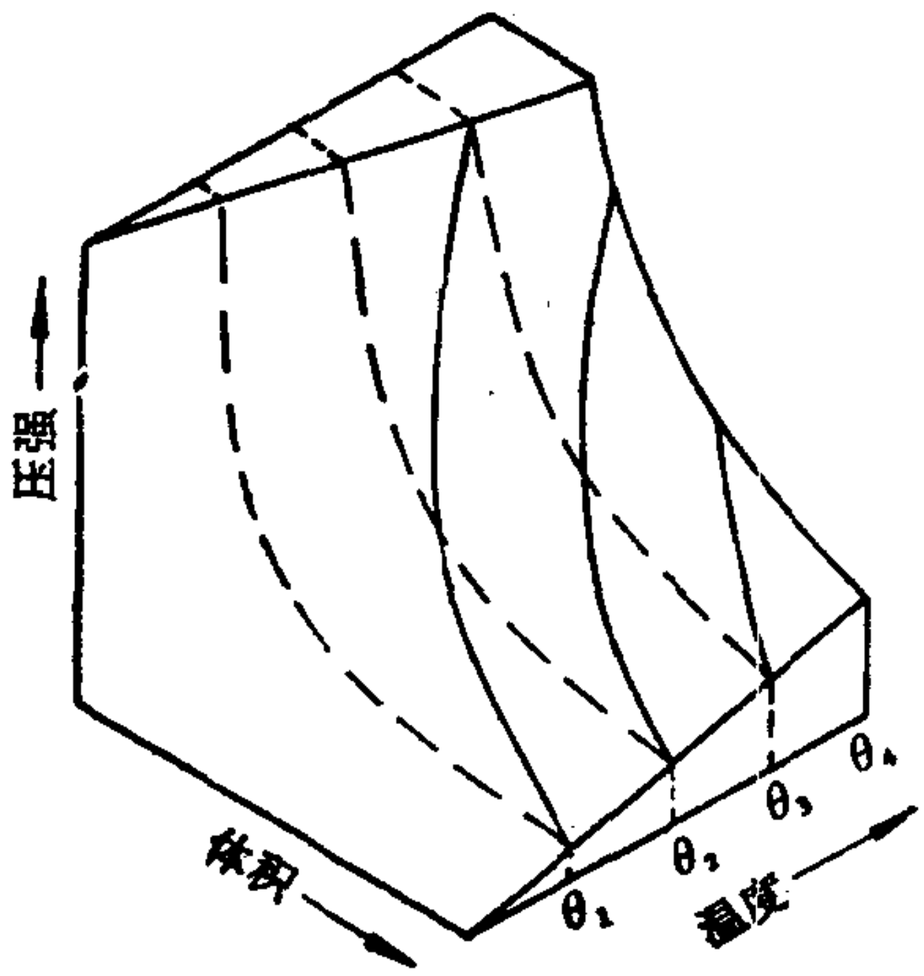


图 5-6 理想气体的 $PV\theta$ 面. (虚线表示等温线，实线表示绝热线)

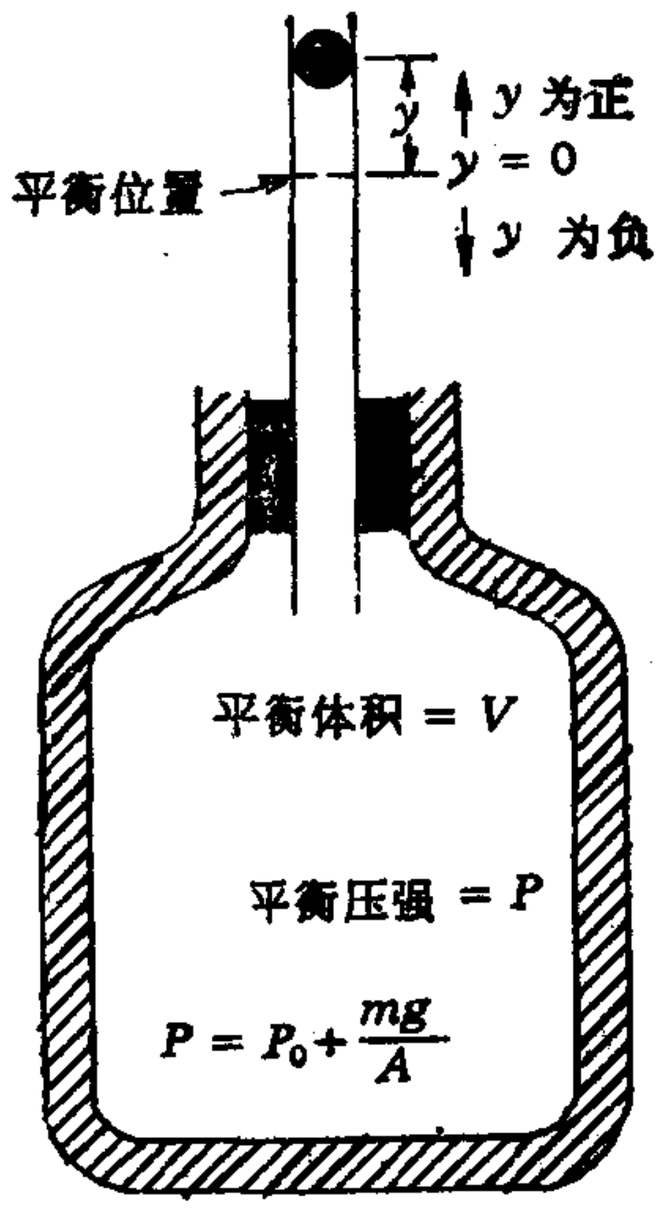


图 5-7 测定 γ 的 Rüchhardt 方法

5-6 测定 γ 的 Rüchhardt 方法

1929 年 Rüchhardt 使用基本力学原理研制出了测定 γ

的巧妙方法．气体装在一体积为 V 的大瓶内．有一根玻璃管安装在瓶上（见图 5-7）．玻璃管的内孔非常精密，横截面为 A．一质量为 m 的金属球象活塞一样紧密地装在玻璃管内．因为钢球在平衡位置时气体略受压缩，所以气体的压强 P 稍大于大气压强 P_0．忽略摩擦可得

$$P = P_0 + \frac{mg}{A}.$$

使球发生一微小的向下位移，然后让它自由活动，球将以周期 τ 振动．摩擦终究又会使球静止下来．令 y 表示球在任一瞬时离平衡位置的位移，并规定球在平衡位置上方时 y 为正，在平衡位置下方为负．小的正位移使体积增大，但与平衡体积相比，这个增加量很小，所以可用 dV 表示，

$$dV = yA.$$

同样地，小的正位移使压强下降，但与平衡压强相比这个减小量很小，故可用 dP 表示，dP 是负值．忽略摩擦，则作用在球上的合力 $\mathscr{F}$ 等于 AdP，即

$$dP = \frac{\mathscr{F}}{A}.$$

注意，y 为正时，dP 为负，故 $\mathscr{F}$ 是负的；也就是说，$\mathscr{F}$ 是恢复力．

因为球振动很快，P，V 的变化是绝热的．又因为 P 和 V 的变化很小，气体所经过的诸状态可近似地看作平衡态．因而可以假设 P 和 V 的变化代表一个近似的准静态绝热过程，从而写出

$$PV^{\gamma} = \text{常数},$$

和

$$P\gamma V^{\gamma-1}dV + V^{\gamma}dP = 0.$$

将 dV 和 dP 代入，得

$$\mathscr{F} = -\frac{\gamma PA^2}{V}y.$$

这个方程表述了这样一个事实：恢复力与位移成正比而方向则相反。这正是胡克定律，也是简谐振动的条件，该振动的周期 τ 为，

$$\tau = 2\pi\sqrt{\frac{m}{-\mathscr{F}/y}},$$

故

$$\tau = 2\pi\sqrt{\frac{mV}{\gamma PA^2}},$$

最后得

$$\gamma = \frac{4\pi^2 mV}{A^2 P\tau^2}.$$

球的质量、平衡体积、玻璃管的横截面及平衡压强都是事先知道的。为了获得 γ，唯一要测的量是周期。Rüchhardt 对于空气和 CO_2 获得的 γ 值与量热法测得的值符合得很好。

Rüchhardt 方法的误差来自以下三个简化假设：(1) 气体是理想气体；(2) 没有摩擦；(3) 体积变化是严格绝热的。估计第二个假设引起的误差最大，约为百分之三。

使用略带锥度的玻璃管（粗口端朝上），可以避免通常的 Rüchhardt 方法中大的摩擦阻尼。缓慢的气流维持球在平衡位置附近稳定振动。气流由实验装置和高压气罐之间的节流阀控制。Flammersfeld 用这种方法测得氩的 γ 是 1.659，空气是 1.404，二氧化碳是 1.300。如果在振动球的下部安装一根小棒，在小棒上添加金属垫圈就能改变振动系统的总质量，并测量振动周期随质量的变化。H. C. Jensen 的结果示于图 5-8。图中的直线几乎通过原点。这表明，该实验装置与一个接近无质量的弹簧相当。

1940 年 Clark 和 Katz 对真实气体的状态方程、摩擦的存在以及对于严格绝热过程的偏离进行了精密的考虑，完成

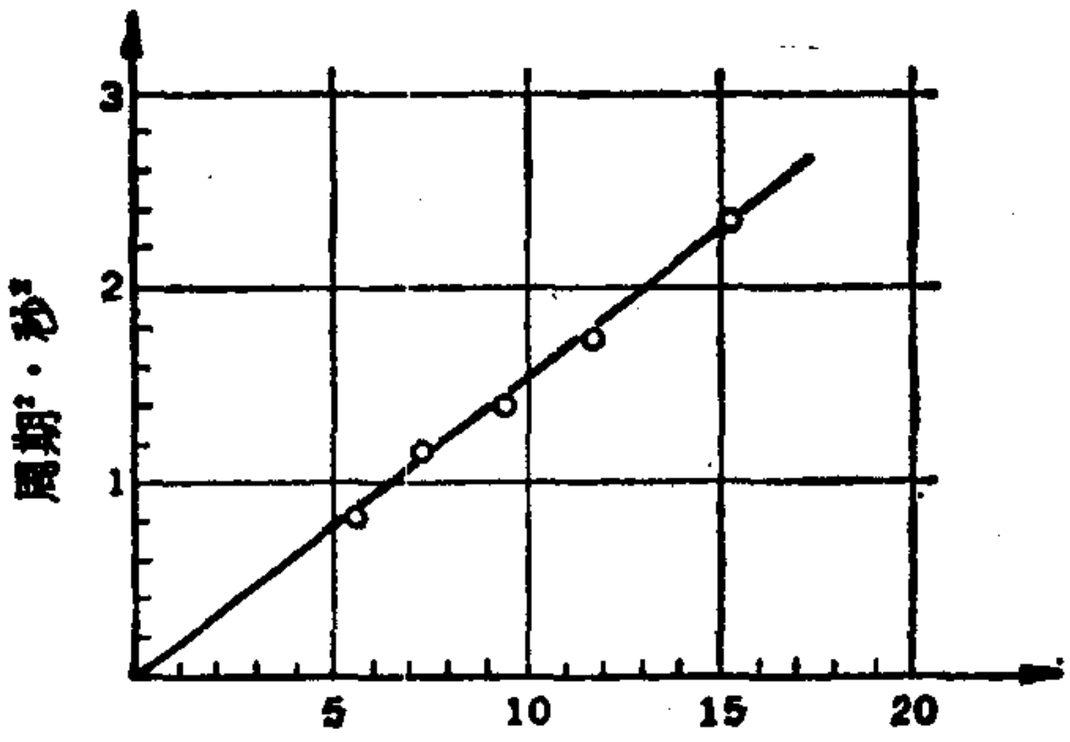


图 5-8　Rüchhardt 实验中振动球振动周期的
平方对质量的函数图

了对 Rüchhardt 实验的修正。此法于 1979 年经 D. G. Smith 修改而作为大学生教学实验。在圆柱形管子的中心有一钢质活塞将气体分成两个相等的部分，如图 5-9 所示。外线圈通有适当频率的交流电，使活塞以任何需要的频率振动。圆柱体水平置放，并借助于一电磁铁的吸力去平衡活塞的重量以减小圆柱体与活塞之间的摩擦。

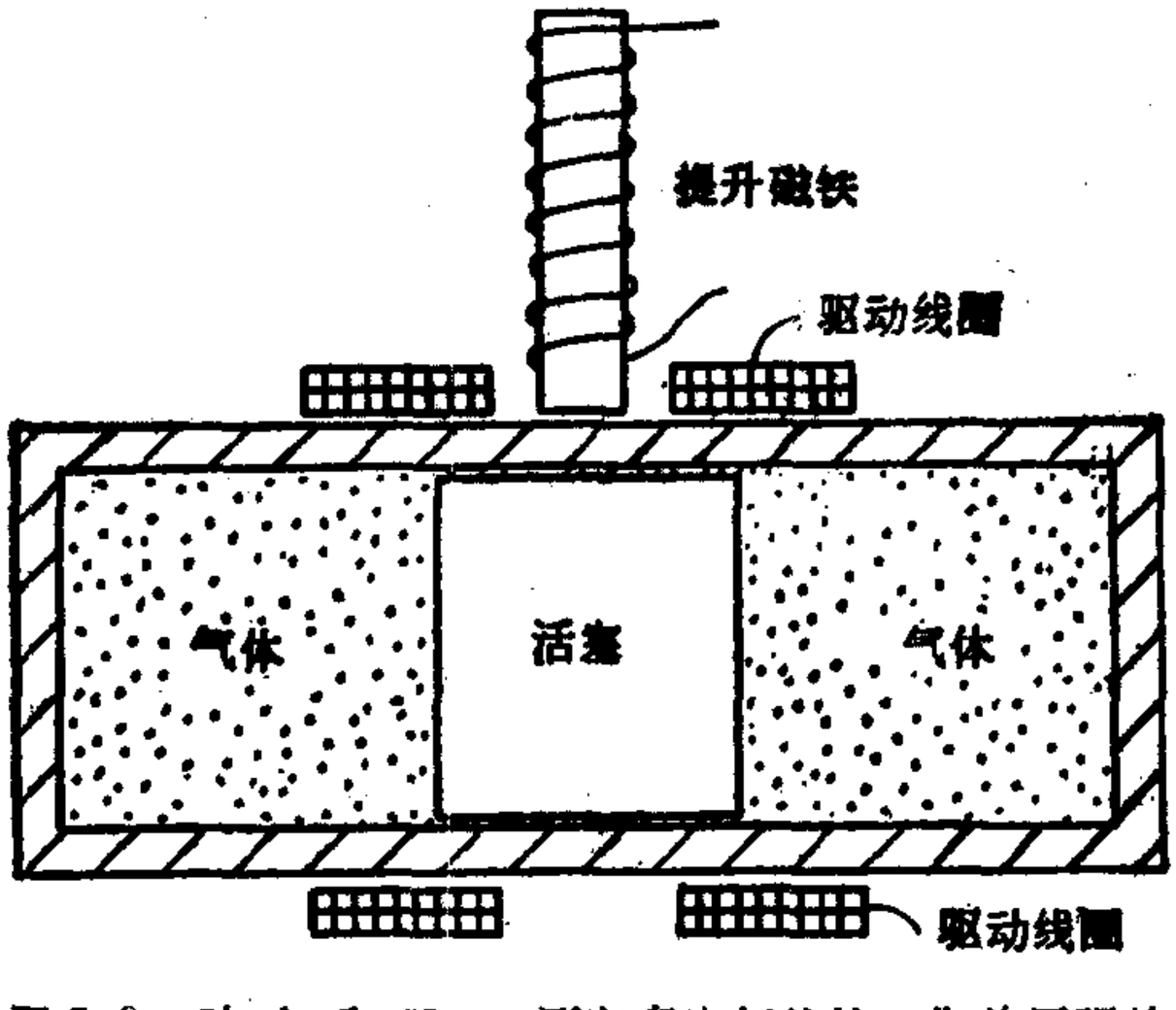


图 5-9　Clark 和 Katz 测定真实气体的 γ 作为压强的
函数时所用的仪器

在外加交流电的若干频率下，用有测微目镜的显微镜测量活塞振动的振幅，并作共振曲线．从共振频率出发，不用Rühhardt 的诸假设，经过极繁重的计算，也可得出 γ．因为摩擦被提升磁铁大为减小，改正总量仅约百分之一． 作者在1—25 标准大气压范围内测量了不同压强下的 γ 值，并将所得结果表示成经验方程式，如表 5-3 所示．

表 5-3 γ 值随压强的变化 ($\gamma = a + bP + cP^2$)

气体	温度 开	a	b (千兆帕)$^{-1}$	c (兆帕)$^{-2}$	外推到零压时的 γ 值 (理想气体)
He	296.25	1.6669	−1.97	0	1.667
Ar	297.35	1.6667	34.8	0	1.667
H_2	296.55	1.4045	2.47	0	1.405
N_2	296.15	1.4006	21.8	0	1.401
CO_2	303.05	1.2857	62.1	0	1.286
N_2O	298.45	1.2744	22.2	0.0948	1.274
CH_4	298.25	1.3029	−10.4	0.0472	1.303

5-7 纵波速率

如果物质内某处发生了压缩，它就以恒定的速率 w 传播出去．压缩传播的速率取决于物体的某些性质．下面我们就来求出这个速率．考虑一横截面为 A 的物质柱．假设图 5-10 左方的活塞在外力 $A(P + \Delta P)$ 驱动下以恒速 w_0 向右运动．这就造成一个以恒速 w 传播的压缩． 在时间 τ 内，这个压缩传播了距离 $w\tau$，而活塞则移动了距离 $w_0\tau$．

把这个受到压缩的柱体看作一“自由体”，它未受到压缩时的长度为 $w\tau$，体积 $V = Aw\tau$．设 ρ 为正常(即未受压缩)物质的密度，则该自由体的质量为 $\rho Aw\tau$．在 τ 时刻，

$$\text{压缩柱质量的增加率} = \frac{\rho Aw\tau}{\tau} = \rho Aw.$$

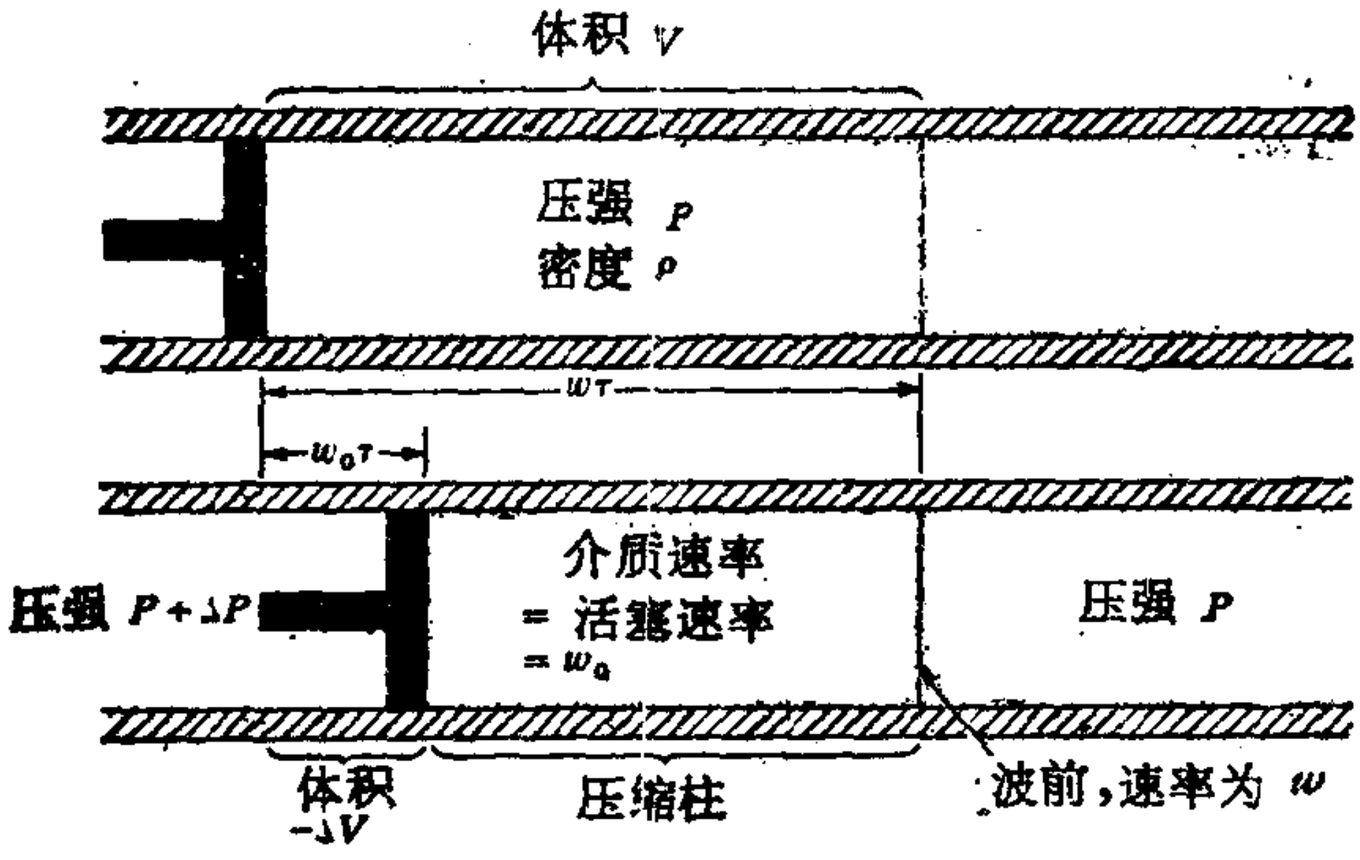


图 5-10　活塞以恒速 w_0 运动而产生的压缩以恒速 w 传播.
上图是开始时的情形；下图是过了时间 τ 之后的情形

整个压缩柱的速率等于活塞速率 w_0，因此

$$\text{压缩柱动量的增加率} = \rho A w w_0.$$

作用在自由体上的力有：　$A(P+\Delta P)$，向右；AP，向左.因此，

$$\text{作用在压缩柱上未被平衡的力} = A\Delta P.$$

根据牛顿第二定律，这个未被平衡的力等于动量变化率，

$$A\Delta P = \rho A w w_0,$$

或

$$\Delta P = \rho w^2 \frac{w_0}{w}.$$

这体积 $V = 4\pi\tau$ 的“未受压缩的自由体”经受的压缩为 $(-\Delta V) = A w_0 \tau$. 这就是说，

$$\frac{-\Delta V}{V} = \frac{A w_0 \tau}{A w \tau} = \frac{w_0}{w}.$$

因而

$$\Delta P = \rho w^2 \left(\frac{-\Delta V}{V}\right).$$

这个式子也可以改写成

$$w = \sqrt{\frac{-1}{\rho \Delta V / V \Delta P}}.$$

牛顿最先获得这个公式，并把量 $\Delta V/V\Delta P$ 看作等温压缩系数. 后来拉普拉斯证明，量 $\Delta V/V\Delta P$ 实际上是绝热压缩系数. 为了看清为什么是这样，让我们考虑一横截面为 A 的物质柱，它以两个平面为界面，其一在压缩中心，另一在稀疏中心，两者相距 $\lambda/2$，这里 λ 是波长. 假定压缩中心的温度比稀疏中心高 $\Delta\theta$. 于是，在波传播 $\lambda/2$ 距离所需的时间 $\lambda/2w$ 内，传过 $\lambda/2$ 距离的热量为

在波传播 $\lambda/2$ 距离的时间

$$\text{内传导的热量} = KA\frac{\Delta\theta}{\lambda/2}\frac{\lambda}{2w} = KA\frac{\Delta\theta}{w},$$

式中 K 是介质的热导率. 压缩和稀疏之间物质的质量是 $\rho A\lambda/2$. 所以，使这些质量的温度升高 $\Delta\theta$ 所需要的热量为

$$\text{使质量 } \rho A\lambda/2 \text{ 升温 } \Delta\theta \text{ 所需之热量} = \rho A\frac{\lambda}{2}c_V\Delta\theta,$$

其中 c_V 是定容比热.

若传导的热量太小，远不足以使质量 $\rho A\lambda/2$ 升温 $\Delta\theta$，即

$$\frac{KA\Delta\theta}{w} \ll \rho A\frac{\lambda}{2}c_V\Delta\theta \text{ (绝热条件)},$$

$$\frac{2K}{w\rho c_V} \ll \lambda \text{ (绝热条件)},$$

则波的传播将是绝热的. 压缩波通常的波长范围是几厘米到几百厘米. 让我们把这些值与 $2K/w\rho c_V$ 加以比较. 取气体比如 0℃ 时的空气作为一个典型的例子，粗略地，我们有

$K = 0.0237$ 瓦/米·开，

$w = 331$ 米/秒，

$\rho = 1.293$ 千克/米^3，

$$c_V = 0.716 \text{ 千焦耳/千克·开},$$

和

$$\frac{2K}{w\rho c_V} = \frac{2 \times 0.237 \text{ 瓦/米·开}}{(331\text{米/秒})(1.293\text{千克/米}^3)(0.176\text{千焦耳/千克·开})}$$

$$= 155 \text{ 纳米}.$$

金属的K要大得多。但是，这却因w和ρ的值也大得多而得到补偿，以致量 $2K/w\rho c_V$ 比 155 纳米还要小。这样，我们看到，这个量比压缩波通常的波长小得多（155 纳米是紫外线的波长），绝热条件得到很好的满足。因此我们得出结论，考虑到普通物质的性质，在普通频率的纵波作用下发生的体积变化是绝热的，而不是等温的。

现在回到纵波速率的表达式。把（$-\Delta V/V\Delta P$）视作绝热压缩系数 κ_S，最后得

$$w = \sqrt{\frac{1}{\rho\kappa_S}}.$$

对于理想气体，从 5-5 节知，

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S = \frac{1}{\gamma P},$$

和

$$\rho = \frac{\mathscr{M}}{v}.$$

其中，$\mathscr{M}$ 是摩尔质量，v 是摩尔体积，故

$$w = \sqrt{\frac{\gamma P v}{\mathscr{M}}},$$

或

$$\boxed{w = \sqrt{\frac{\gamma R\theta}{\mathscr{M}}}.} \qquad (5\text{-}12)$$

（5-12）式使我们能够从实验测定的w和θ值计算 γ。例如，

声在 0℃ 空气中的速率约为 331 米/秒．采用以下数值，

$$w = 331 \text{ 米/秒},$$

$$\theta = 273 \text{ 开},$$

$$R = 8.31 \text{ 千焦耳/千摩尔·开},$$

$$\mathscr{M} = 28.96 \text{ 千克/千摩尔},$$

我们得

$$\gamma = \frac{\mathscr{M} w^2}{R\theta}$$

$$= \frac{(28.96 \text{ 千克/千摩尔})(331 \text{ 米/秒})^2}{(83.1 \text{ 千焦耳/千摩尔·开})(273 \text{ 开})} = 1.40.$$

声波在气体中的传播速率可用 Kundt 管作粗略测量．气体充入一圆柱形管内，管的一端密封，另一端有一可动活塞沿管轴振动．管内有少许轻的粉尘． 对于一定的频率，可以找到有驻波形成时活塞的位置． 这时，在各个波节处堆积起小堆粉尘．任二相邻波节间的距离就是半个波长．波的速率等于频率和波长之积．

5-8 声测温术

使用声干涉仪，获得的精度要大得多． 声干涉仪的一端是声波源，例如压电晶体，另一端是接收器．若保持两者间的距离不变而改变速率，则可记录到与不同的波腹数相对应的各种共振． 压缩波的频率可以从声频变到超声频， 但对于粘滞性、热传导及边界层吸收而引起的误差，必须进行修正． 画出声速的平方对压强的函数图，便可利用 (5-2) 式确定理想气体温度，

$$\theta = \frac{w_0^2 \mathscr{M}}{\gamma R}, \tag{5-13}$$

w_0^2 是声速的平方外推到压强为零（保证理想气体条件）时的

值.

由于在 20 开以下，初级的和次级的温度测量结果不一致，美国国家标准局的 Plumb 和 Cataland 才研制了这种声温度计，它的可再现性在 2 开时为 0.001 开；20 开时，为 0.005 开. 他们用 ^{4}He 作测量气体，对平衡氢三相点的测量结果示于图 5-11.

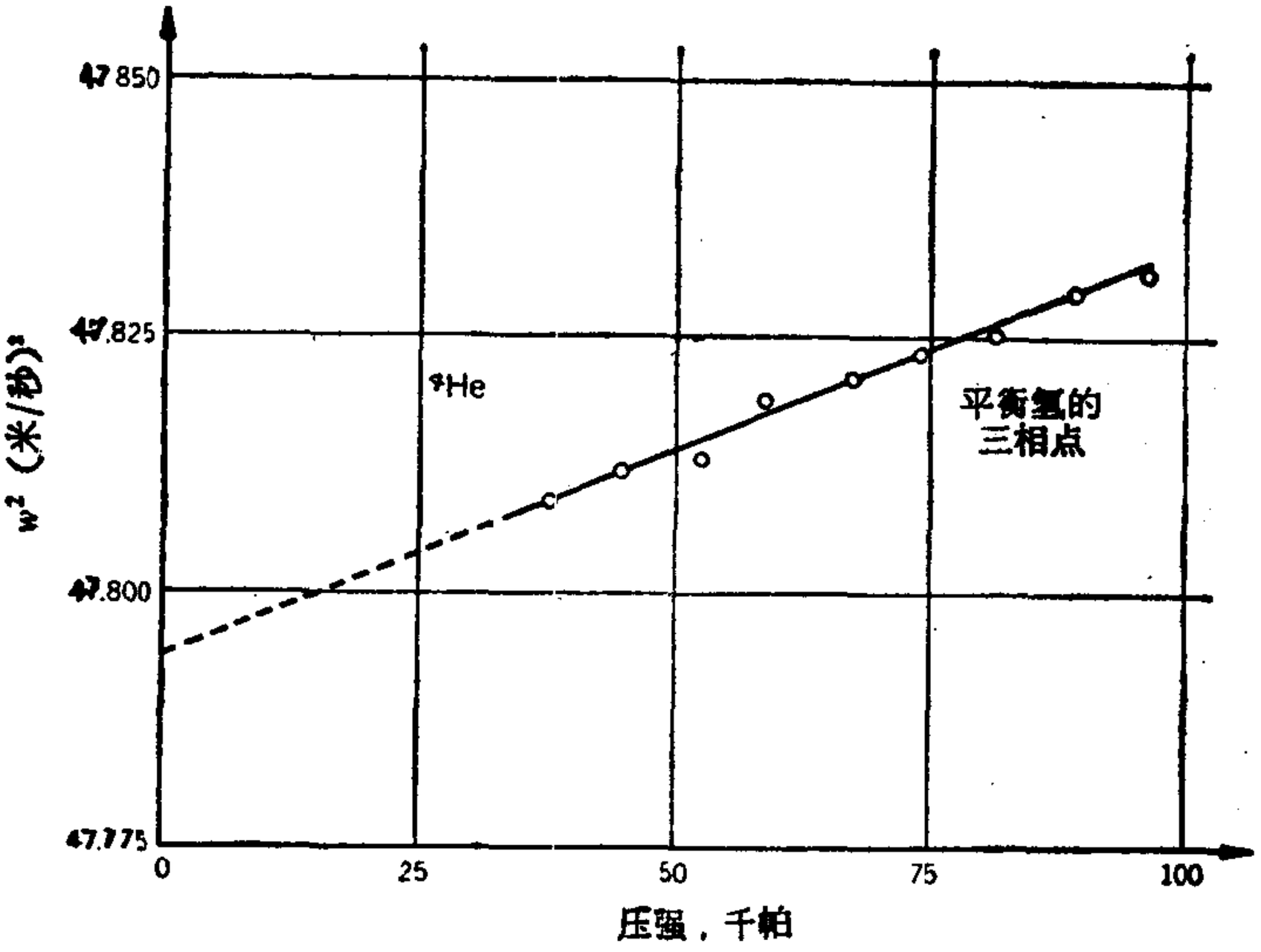


图 5-11　在氦中超声波速率的平方对压强的函数

使用 (5-13) 式确定理想气体温度需要有关气体常数 R 的独立知识. 英国国家物理实验室的 A. R. Colclough 和他的同事曾使用声干涉仪仅在定义温度(即水的三相点，273.16 开) 下工作，去测量普适气体常数. 1979 年他们采用氩气作测量气体，测得 R 值为 8.31448 焦耳/摩尔·开，在随机误差范围内与本章初讨论的 Batuecas 从极限密度实验确定的数值一致.

5-9 微观观点

我们曾经强调过，经典热力学的观点完全是宏观的。体系是借助于它们的整体的或大尺度的属性来描述的。热力学第一定律代表功、内能和热量三个基本物理量之间的关系。当把第一定律应用于某一类体系时，所得的普遍关系式对于该类体系中任何成员都适用，但不包括一个特定体系与其它体系相区别的那些量或属性的知识。例如，(4-13) 式

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

对于所有流体静力学体系都成立，无论它是固体、液体或气体。倘若内能作为 θ 和 V 的函数已知，就可由该式计算流体静力学体系的 C_V。一旦所考虑的特定体系的 C_V 作为 θ 的函数已知，等容过程中转移的热量(见 4-10 节)

$$Q_V = \int_{\theta_i}^{\theta_f} C_V d\theta$$

便可算出。但是，经典热力学无法提供关于 U 和 C_V 的任何详细的知识。

说明经典热力学局限性的另一个例子，是它不能给出任何所需体系的状态方程。要使用任何含有 P, V, θ 以及微商 $(\partial P/\partial V)_\theta$, $(\partial V/\partial \theta)_P$, $(\partial \theta/\partial P)_V$ 的热力学方程，我们必须有状态方程。实验值常常是很有用的，但也有无法进行必须的实验的场合。比如，如果我们对氧作了实验，只能得到氧的状态方程中的数值常数，而对于任何其它气体的常数值，并不能提供任何线索。

为了获得体系的热力学坐标和热学性质的详尽知识而又不诉诸实验测量，就需要在关于体系分子的性质和行为知识的基础上进行计算。这样的微观理论有两种：一种叫分子运

动论，另一种叫统计力学．两种理论都研究分子、分子的内部运动和外部运动，分子间的碰撞和分子与任何存在的壁的碰撞，以及分子间的相互作用力．分子运动论运用力学规律和概率论，讨论分子运动和分子碰撞的细节，能够处理下列非平衡情况：

1. 分子从容器上的孔逸出，即所谓泻流过程．

2. 分子在压力差作用下通过管子，即层流运动．

3. 具有动量的分子穿过一平面而与动量较小的分子混合——产生滞粘的分子过程．

4. 具有动能的分子穿过一平面而与动能较小的分子混合——引起热传导的过程．

5. 一种分子穿过一平面与它种分子混合，即所谓扩散过程．

6. 两种和多种分子间以有限速率进行化合，称为化学动力学．

7. 悬浮在流体中极细物体不同方面受到的分子撞击不相等，这种差异引起悬浮粒子作无规的曲折运动，即布朗运动．

统计力学不讨论分子运动的力学细节，而只处理分子的能量方面．它主要依靠概率论，虽然概念上比分子运动论更精细，但数学上却比后者简单．它只能处理平衡态，但方法都是相同而又易做的，只要分子或分子体系的能级已知，就可实行一套计算程序，求出状态方程、能量以及其它热力学函数．

本章将限于理想气体分子运动论的一小部分内容．统计力学的简化处理将留到第十一章讲述．

5-10 理想气体的状态方程

理想气体分子运动论的基本假设如下：

1. 任何小的气体样品都含有数目极大的N个分子．对于

同一化学成分，其所有分子都完全相同．设m是每一分子的质量，则总质量是mN． 若m表示以千克每千摩尔为单位的摩尔质量(从前叫分子量)，则摩尔数n为

$$n = \frac{mN}{\mathscr{M}}.$$

每摩尔气体的分子数称为阿伏伽德罗常数N_A，这里

$$N_A = \frac{N}{n} = \frac{\mathscr{M}}{m} = 6.0225 \times 10^{23} \frac{\text{分子}}{\text{摩尔}}.$$

因为一摩尔理想气体在273开和标准大气压下占有的体积为2.24×10^4厘米^3，因而仅1立方厘米内就约有3×10^{19}个分子，每立方毫米中约有3×10^{16}个分子，即使象一立方微米这样小的体积内，也含有多达3×10^7个分子．

2. 假设理想气体分子如同不间断地作无规运动的小钢球． 在理想气体的温度和压强范围内，相邻分子间的平均距离比分子本身的线度大得多． 分子直径是2或3×10^{-10}米数量级． 在标准条件下，分子间的平均距离大约是分子直径的50倍．

3. 假设理想气体分子除它们互相碰撞及与器壁碰撞的一瞬间外，气体分子之间没有吸引力和排斥力． 因此，在两次碰撞之间，分子作匀速直线运动．

4. 受到分子碰撞的那部分器壁被认为是光滑的，并且假设碰撞是完全弹性的． 设w是分子接近器壁的速率，当分子碰撞器壁时，只有速度的垂直分量$w_\perp$发生变化，从$w_\perp$变为$-w_\perp$，即总变化量为$-2w_\perp$．

5. 无外场力时，分子在整个容器内均匀分布． 假设分子密度N/V是常数，则在任一小体积元dV内的分子数dN为

$$dN = \frac{N}{V} dV.$$

在分子运动论中，无穷小量 dV 必须满足与热力学中同样的条件，即它与 V 相比很小，但又大得足以使 dN 是一个很大的数．例如，若 1 立方厘米体积内含有 10^{19} 个分子，那末一百万分之一立方厘米内仍将有 10^{13} 个分子，因而符合微分体积元的条件．

6. 任何分子的速度均无从优方向，所以在任何瞬时，沿不同方向运动的分子数相同．

7. 并非所有分子都具有相同的速率．在任何时刻都有少数分子在缓慢地运动，也有少数分子运动得很快，所以可以认为速率范围是从零到光速．因为大多数分子的速率远小于光速，所以积分时，速率取 0 到 ∞ 不会引进误差．设 dN_w 代表速率在 w 和 $w + dw$ 之间的分子数，虽然分子在不断地因碰撞而改变速率，但仍可认为平衡时 dN 保持不变．

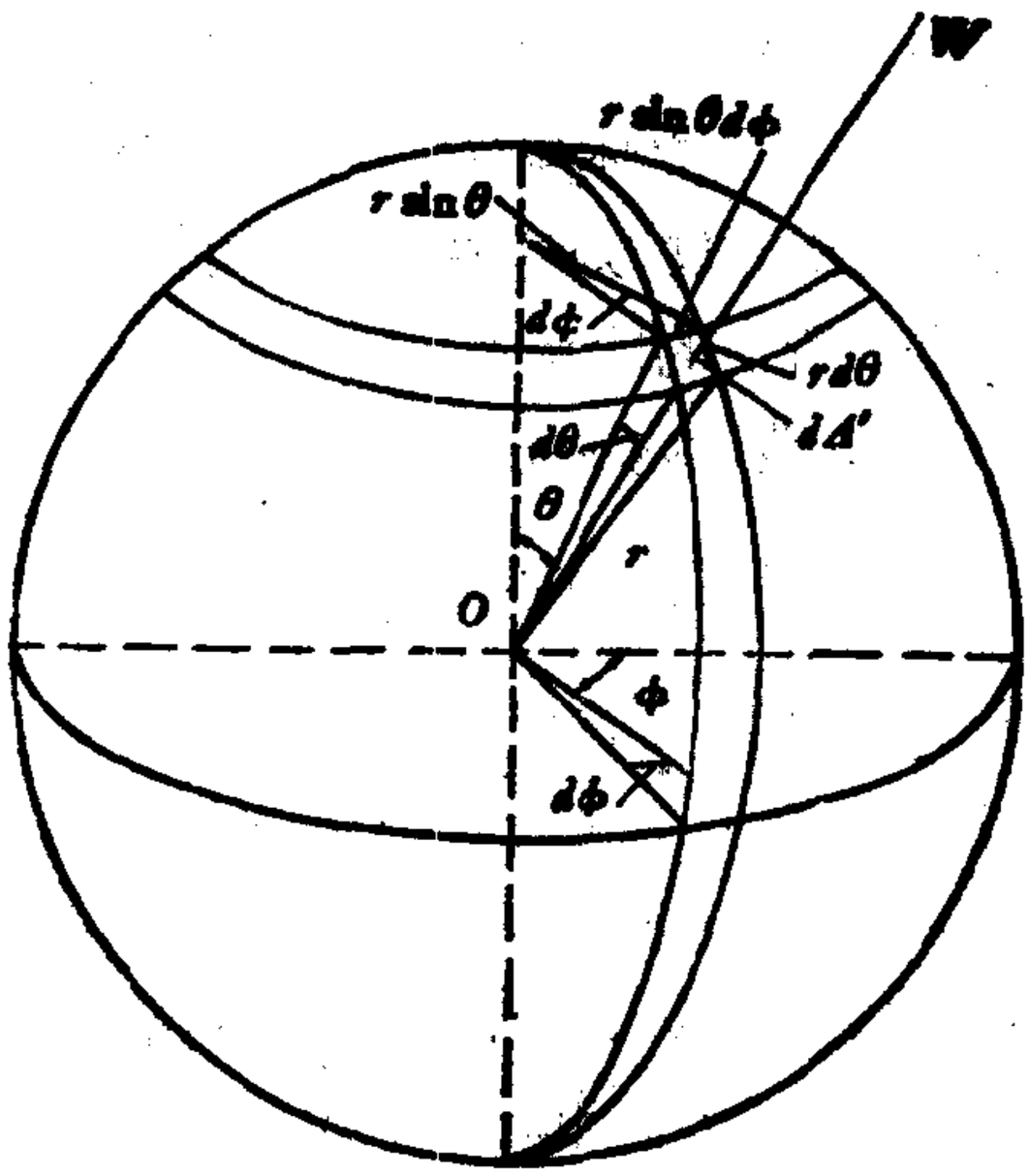


图 5-12　立体角 $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$

因为气体分子的速度矢量没有从优方向，让我们考虑任

一速度矢量 $\boldsymbol{w}$，它自 0 点指向面元 dA'（图 5-12）. 重要的是要知道速度矢量处在 $\boldsymbol{w}$ 附近的分子有多少. 这个量的计算涉及立体角的概念. 取 O 作球极坐标 r，θ 和 ϕ 的原点，作半径为 r 的球. 球面上由纬度差为 $\Delta\theta$ 的两个纬度圈和经度差为 $d\phi$ 的两个经度圈围成的面元 dA'，其大小为

$$dA' = (rd\theta)(r\sin\theta d\phi).$$

按定义，自 O 点发出并与 dA' 的边相切的射线所构成的立体角 $d\Omega$ 为

$$d\Omega = \frac{dA'}{r^2} = \frac{(rd\theta)(r\sin\theta d\phi)}{r^2},$$

即

$$d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi. \tag{5-14}$$

由于球面上最大的面积就是整个球面的面积 $4\pi r^2$，故最大立体角是 4π 立体弧度.

速度矢量在 $\boldsymbol{w}$ 附近的那部分分子，其速率处在 w 和 $w+dw$ 之间，方向在 $\boldsymbol{w}$ 周围立体角 $d\Omega$ 内. 设 dN_w 是速率在 w 和 $w+dw$ 之间的分子数，则这些分子中速度矢量方向处在立体角 $d\Omega$ 内的分子所占的比率为 $d\Omega/4\pi$. 所以，速率，θ 和 ϕ 各在 dw，$d\theta$ 和 $d\phi$ 范围内的分子数为

$$d^3N_{w,\theta,\phi} = dN_w\frac{d\Omega}{4\pi}. \tag{5-15}$$

这个方程表述了分子速度没有从优方向这一事实.

现在设想这群分子正在向器壁上一个小面积接近. 其中许多分子将在途中遭到碰撞，但是，如果我们只考虑这群分子中处在图 5-13 上长度为 $wd\tau$ 的圆柱体内的那些成员（时间间隔 $d\tau$ 很短，以致在这段时间间隔内没有碰撞发生），则在此圆柱内的所有 $d^3N_{w,\theta,\phi}$ 个分子都将同 dA 碰撞. 圆柱的体积 dV 是

$$dV = wd\tau\cos\theta dA. \tag{5-16}$$

设 V 是容器的总体积，则分子中处在该圆柱内的分子所占的比率为 dV/V. 因而在时间 $d\tau$ 内撞在 dA 上速度在 dw, $d\theta$, $d\phi$ 范围内的分子数可写成，

$$\text{在时间 } d\tau \text{ 内撞在 } dA \text{ 上的 } w, \theta, \phi \text{ 分子数} = d^3N_{w,\theta,\phi}\frac{dV}{V}. \tag{5-17}$$

这个方程表述了分子没有从优位置这一事实.

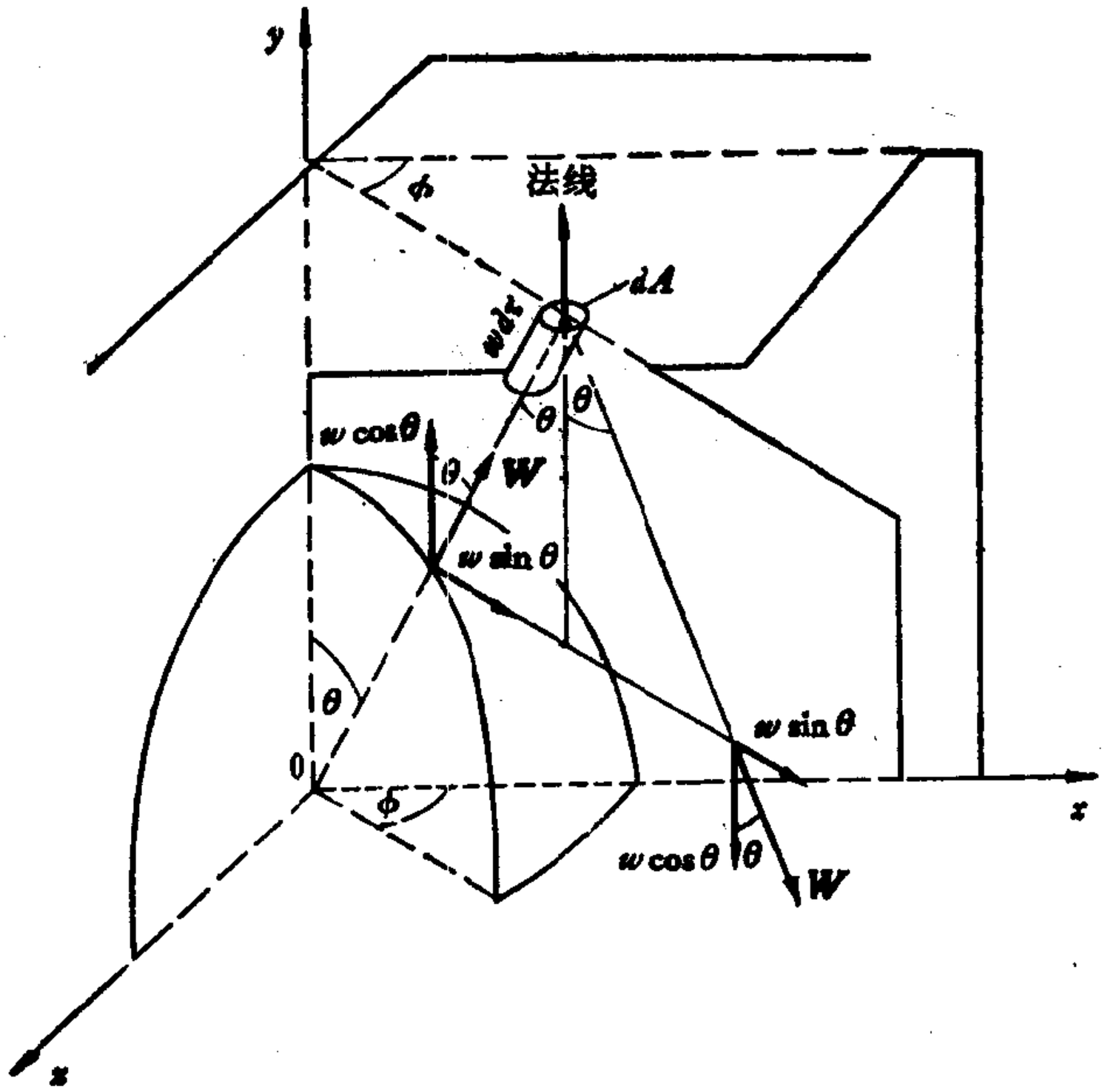


图 5-13　在长度为 $wd\tau$ 的圆柱内的所有分子都与法线成 θ 角撞到面积 dA 上. 速度的垂直分量 $w\cos\theta$ 反向，但水平分量 $w\sin\theta$ 不变

根据我们的基本假设，分子碰撞是完全弹性的. 由此得出，以速率 w、方向与器壁法线成 θ 角运动的分子，仅速度的垂直分量发生变化，如图 5-13 所示. 进而还可得出，每次碰

撞中动量的总变化为

$$\text{每次碰撞的动量变化} = -2mw\cos\theta。 \tag{5-18}$$

于是，

$$\text{动量的总变化} = \begin{bmatrix}\text{速率为 } w \text{ 并处}\\ \text{于立体角 } d\Omega\\ \text{内的分子数}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\text{这些分子中在时}\\ \text{间 } d\tau \text{ 内撞在 } dA\\ \text{上的比率}\end{bmatrix}\begin{bmatrix}\text{每次碰撞的}\\ \text{动量变化}\end{bmatrix}$$

$$= \left(dN_w\frac{d\Omega}{4\pi}\right)\qquad\left(\frac{dV}{V}\right)\qquad(-2mw\cos\theta)$$

$$= \left(\frac{dN_w}{4\pi}\sin\theta d\theta d\phi\right)\left(\frac{1}{V}wd\tau\cos\theta dA\right)(-2mw\cos\theta).$$

[(5-14) 式]　[(5-16) 式]　[(5-18) 式]

单位时间内单位面积上由于来自所有方向的碰撞而引起的动量变化就是器壁施予这 dN_w 个气体分子的压强 dP_w. 改变动量变化的符号，就得到 dN_w 个分子施予器壁上的压强 dP_w 为，

$$dP_w = mw^2\frac{dN_w}{V}\left(\frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}d\phi\int_0^{\pi/2}\cos^2\theta\sin\theta d\theta\right). \tag{5-19}$$

括号里的量可以立即积分出来，它等于 1/3 . 所以，各种速率的分子产生的总压强由

$$PV = \frac{1}{3}m\int_0^{\infty}w^2dN_w$$

确定. 分子速率平方的平均值 $\langle w^2\rangle$ 定义为

$$\langle w^2\rangle = \frac{1}{N}\int_0^{\infty}w^2dN_w, \tag{5-20}$$

故有

$$PV = \frac{1}{3}Nm\langle w^2\rangle,$$

或

$$PV = \frac{2}{3}N\left(\frac{1}{2}m\langle w^2\rangle\right). \tag{5-21}$$

量 $\frac{1}{2}m\langle w^2\rangle$ 是每个分子的平均动能。把理论状态方程和实验状态方程加以比较，我们看到，在每个分子的平均动能和理想气体温度之间是有联系的，即

$$\frac{2}{3}N\left(\frac{1}{2}m\langle w^2\rangle\right)=nR\theta.$$

但 N/n 是每摩尔的分子数，即阿伏伽德罗常数 N_A。所以，

$$\frac{1}{2}m\langle w^2\rangle=\frac{3}{2}\frac{R}{N_A}\theta=\frac{3}{2}k\theta, \qquad (5\text{-}22)$$

式中 k 是玻耳兹曼常数，其值为

$$k=\frac{R}{N_A}=\frac{8.3143\text{ 千焦耳/千摩尔·开}}{6.0225\times10^{26}\text{ 分子/千摩尔}}$$
$$=1.3805\times10^{-23}\text{ 焦耳/开}.$$

在这个推导中，每个分子的平均能量 $\frac{1}{2}m\langle w^2\rangle$ 完全是平动能。这是一个不受邻近分子影响的钢球分子所具有的唯一的能量形式。为此，我们前面的讨论仅限于单原子分子。双原子分子和多原子分子还会转动和振动，因此可以预期，即使邻近分子之间没有作用力，它们也还具有转动和振动动能以及振动势能。

这里，对比一下我们在论述分子运动论时使用的符号和热力学中使用的符号是值得的。表 5-4 展开了这种对比。理想气体方程的分子形式还具有其它的简单形式。因为

$$PV=\frac{2}{3}N\left(\frac{1}{2}m\langle w^2\rangle\right)$$

和

$$\frac{1}{2}m\langle w^2\rangle=\frac{3}{2}k\theta,$$

故有

$$PV=\left(\frac{2}{3}N\right)\left(\frac{3}{2}k\theta\right)=Nk\theta$$

和

$$P = \frac{N}{V} k\theta. \tag{5-23}$$

表 5-4　符号比较

热 力 学	分子运动论
M' = 体系质量	N = 分子数
n = 摩尔数	m = 分子质量
$\mathscr{M}$ = 每摩尔质量 = M'/n (摩尔质量；分子量)	N_A = 每摩尔分子数 = N/n (阿伏伽德罗常数)
R = 普适气体常数	k = 玻耳兹曼常数 = R/N_A
V = 体积	V = 体积
ρ = 质量密度 = M'/V	分子数密度 = N/V

习　　题

5-1　大气气流以速率 w 通过一静止障碍物．假设该障碍物使质量为 m 的空气绝热地停止运动．

(a) 试证这个质量的空气温度升高了

$$\Delta T = \frac{w^2}{5R/\mathscr{M}},$$

式中 $\mathscr{M}$ 是空气的分子量．

(b) 计算 w = 600 英里*/小时时的 ΔT 值．

(c) 把 (a) 中的方程应用于以 20 英里/秒速率通过静止大气的陨石，会发生什么现象？

5-2　一个高度大于 0.76 米的垂直圆桶，顶端由一紧密配合的无摩擦活塞密封．活塞的重量可以忽略．圆桶内空气的绝对压强为 1 大气压 (1 大气压 = 1.013×10^5 帕)．缓慢地把水银注于活塞上，使活塞下压，而维持空气温度不变．问：当水银开始从圆桶顶部溢出时空气柱的高度是多少？

5-3　把水银由 J 形玻璃管的开口端注入，该管的短端是密封的，空气

* 1 英里 = 1609.344 米．——译者注

被驱到此端. 假设空气的行为象理想气体，问: 在水银溢出之前可以注入多少水银? 长端和短端的长度分别为 1 米和 0.5 米，且底部弯曲的影响可忽略不计. 取大气压强为 75 厘米汞.

5-4 有个 15 厘米高、截面积为 35 平方厘米的玻璃酒杯，装有直到 10 厘米刻度的水. 用卡片盖住顶部. 手压住卡片把杯子翻转. 问: 移走支撑物后，必须有多少水从杯子流走，才能使其余的水留在杯内? 假设卡片的重量可以忽略不计.

(注意: 要在水池上做这个试验.)

5-5 两个泡内都装有空气，其中一个的体积是另一个的三倍. 两个泡由一根体积可以忽略的毛细管连接，并且起初的温度相同. 大泡内空气的温度必须升高到多少，才能使压强增加一倍? 忽略毛细管内空气的热传导.

5-6 (a) 证明真实气体的体膨胀系数 β 和压缩因子 Z 之间有下面的关系式:

$$\beta = \frac{1}{\theta} + \frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial \theta}\right)_P.$$

(b) 证明真实气体的等温压缩系数 κ 可由关系式

$$\kappa = \frac{1}{P} - \frac{1}{Z}\left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_\theta$$

确定.

5-7 把下列诸方程展开成

$$Pv = R\theta\left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^3} + \cdots\right)$$

的形式，并决定每一种情况中的二级维里系数:

(a) $\left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\theta$ (范氏方程),

(b) $P = \frac{R\theta(1 - c/v\theta^3)}{v^2}\left[v + B_0\left(1 - \frac{b}{v}\right)\right] - \frac{A_0(1 - a/v)}{v^2}$

(Beattie-Bridgeman 方程),

(c) $Pv = R\theta + B'P + C'P^2 + D'P^3 + \cdots$ (另一类维里展开),

(d) $P = \frac{R\theta}{v - b} e^{-a/R\theta v}$ (Dieterici 方程).

5-8 一汽缸安装有面积为 A、无摩擦、不漏气活塞，内盛有理想气体．当压强为大气压强 P_0 时，活塞面与密封端的距离为 l．使活塞移动一距离 x，以使气体压缩．分别计算在 (a) 等温条件下和 (b) 在绝热条件下的弹簧常数即力常数 $\mathscr{F}/x$．(c) 气垫在什么方面优于钢丝弹簧？(d) 利用 (4-14) 式证明，对于理想气体，$C_P - C_V = nR$．

5-9 在一横截面积不变的毛细管内，理想气体的温度自一端 ($x = 0$) 到另一端 ($x = L$) 按照方程

$$\theta = \theta_0 + \frac{\theta_L - \theta_0}{L} x$$

线性变化．设毛细管的体积为 V，压强 P 处处都是均匀的，试证气体的摩尔数由

$$PV = nR \frac{\theta_L - \theta_0}{\ln(\theta_L/\theta_0)}$$

确定．并证明当 $\theta_L = \theta_0 = \theta$ 时，上述方程简化为 $PV = nR\theta$．

5-10 证明热容量为常数的理想气体在准静态绝热膨胀中所作的功等于

(a) $W = C_V(\theta_i - \theta_f)$，

(b) $W = \dfrac{P_fV_f - P_iV_i}{\gamma - 1}$，

(c) $W = \dfrac{P_fV_f}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\dfrac{P_i}{P_f}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}\right]$．

5-11 (a) 试证理想气体在无穷小准静态过程中转移的热量可写成

$$dQ = \frac{C_V}{nR} VdP + \frac{C_P}{nR} PdV.$$

把这个方程应用于绝热过程，证明 $PV^\gamma =$ 常数．

(b) 一理想气体，体积为 0.05 立方英尺*，压强为 120 磅**/英寸^2，经历了一个准静态绝热膨胀，压强降到 15 磅/英寸^2．假设 γ 值保持 1.4 不变，问：终态的体积是多少？作了多少功？

5-12 (a) 假设 γ 是常数，对于理想气体的准静态绝热过程，试导出下述公式：

---

* 1 英尺 = 12 英寸 = 0.3048 米．

** 1 磅 = 0.453592 千克．——译者注

$$\theta V^{\gamma-1} = \text{常数}.$$

(b) 铀原子弹爆炸后大约 100 毫秒时，“火球”由一半径约 50 英尺、温度为 300,000 开的气体球构成. 试作一些很粗略的假设，估计在多大半径处，它的温度为 3000 开.

5-13 (a) 假设 γ 是常数，对于理想气体的准静态绝热过程，试导出下列公式:

$$\frac{\theta}{p^{(\gamma-1)/\gamma}} = \text{常数}.$$

(b) 把处于 300 开和 1 大气压的氮 $\left(\gamma = \frac{5}{3}\right)$ 准静态而绝热地压缩至 5 大气压. 假设氮的行为象理想气体，终态温度是多少?

5-14 一卧式绝热汽缸内有一无摩擦、不导热的活塞. 活塞两侧各有 54 升、1 大气压、273 开的惰性单原子理想气体. 在左端对气体缓慢加热，直到活塞把右侧气体压缩到 7.59 大气压.

(a) 作用于右侧气体的功是多少?

(b) 右侧气体的终态温度是多少?

(c) 左侧气体的终态温度是多少?

(d) 传给左侧气体的热量是多少?

5-15 一个由不导热壁作成的被抽空的瓶，经由一活栓与一气柜相连. 气柜的压强为 P_0，温度 θ_0. 略为开启活栓，氮气流入瓶内，直到瓶内压强等于 P_0. 假设氮的行为象热容量为恒定的理想气体，试证明瓶内氮气终态的温度为 $\gamma\theta_0$.

5-16 厚壁绝热室内含有 n_i 摩尔压强为 P_i 的高压氮气. 它经由一活栓与一大气柜相连. 气柜的压强维持在恒定值 P_0 不变，其值非常接近大气压强. 略为开启活塞，氮气缓慢而绝热地流入气柜，直到活栓两侧的压强相等. 假设氮的行为象热容量为恒定的理想气体，试证:

(a) 室内气体的终态温度是

$$\theta_f = \theta_i \left(\frac{P_f}{P_i}\right)^{(\gamma-1)\gamma},$$

(b) 室内剩余气体的摩尔数为

$$n_f = n_i \left(\frac{P_f}{P_i}\right)^{1/\gamma},$$

(c) 气柜内气体的终态温度是

$$\theta' = \frac{\theta_i}{\gamma} \frac{1 - P_f/P_i}{1 - (P_f/P_i)^{1/\gamma}}.$$

(提示：参看习题 4-11.)

5-17 (a) 设 y 是在海平面上方的高度，试证：当上升 dy 时，大气压强的减少由

$$\frac{dP}{P} = -\frac{\mathscr{M}g}{R\theta}\,dy$$

确定。式中 $\mathscr{M}$ 是空气的分子量，g 是重力加速度，θ 是高度 y 处的绝对温度.

(b) 设 (a) 中压强的减小是由绝热膨胀引起的，试证明

$$\frac{dP}{P} = \frac{\gamma}{\gamma - 1}\frac{d\theta}{\theta}.$$

(c) 采用 5-7 节中的一些数据，从 (a) 和 (b) 计算 $d\theta/dy$，以度·每千米为单位.

5-18 把质量 10 克的钢球放在一横截面积为 1 平方厘米的管中.该管与容积为 5 升的空气桶相连. 空气的压强是 76 厘米汞.

(a) 球将以什么周期振动?

(b) 若起初把球固定在使气体压强正好为大气压强的位置，然后让球下落，问：球在开始上升之前，将下落多远?

5-19 把质量为 8 克的钢球放在一横截面积为 1.2 平方厘米的管子内. 该管与一容积为 6 升的空气桶相连. 空气的压强是 76 厘米汞.

(a) 球以什么周期振动?

(b)若起初把球固定在使气体压强正好为大气压强的位置，然后让球下落，问：球在开始上升之前，将下降多远?

5-20 二氧化碳装在一体积为 5270 立方厘米的容器内. 一质量 16.65 克的球，在横截面积为 2.01 平方厘米的管子内以 0.834 秒的周期振动. 若气压计读数为 72.4 厘米，问 γ 是多少?

5-21 把水银注入两端开口的 U 形管，直到水银柱的总长度为 h.

(a) 若把一侧管子内的水银面往下压一压，使水银以小振幅振动. 忽略摩擦，试证明周期为

$$\tau_1 = 2\pi\sqrt{\frac{h}{2g}}.$$

(b) 现在把U形管的一端密封，使被截留的空气柱高度为 L，并再次使水银振动. 假设摩擦可以忽略，空气是理想气体，且体积的变化是绝热的，试证明这时的周期 τ_2 是

$$\tau_2 = 2\pi\sqrt{\frac{h}{2g + \gamma h_0 g/L}},$$

式中 h_0 是气压计水银柱的高度.

(c) 证明

$$\gamma = \frac{2L}{h_0}\left(\frac{\tau_1^2}{\tau_2^2} - 1\right).$$

5-22 证明在理想气体中纵波速率的表达式可变换成

$$w = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_s}.$$

5-23 在 20℃ 的氩中，纵波速率是多少?

5-24 频率为 1100 赫兹的驻波，在 20℃ 的甲烷气柱中形成相距为 20 厘米的波节，问 γ 是多少?

5-25 在 300 开的氦、氖混合物中，纵波速率是 758 米/秒，求混合物中两种组分的相对含量.

5-26 碘的原子量是 127. 在 400 开的碘蒸汽中，当频率为 1000 赫兹时，驻波波节间的距离为 6.77 厘米. 问：碘蒸汽是单原子的还是双原子的?

5-27 试用声温度计获得的如图 5-11 所示的数据，确定该声温度计内氦气的温度.

5-28 把一孔径均匀的开口玻璃管弯成 L 形. 一臂浸在密度为 ρ' 的液体中，另一臂长度为 L，水平地露在空气中. 管子绕垂直臂以恒角速度 ω 转动. 试证垂直臂中液体上升的高度

$$Y = \frac{P_0(1 - e^{-\omega^2 L^2 \mathscr{M}/2R\theta})}{g\rho'},$$

式中 P_0 是大气压强，$\mathscr{M}$ 是空气的分子量，g 是重力加速度.

5-29 一摩尔理想顺磁气体遵从居里定律，居里常数为 C_c。假设内能 U 只是 θ 的函数，则 $dU = C_{V,M}d\theta$，其中 $C_{V,M}$ 是常数。

(a) 证明绝热面族的方程为

$$\frac{C_{V,M}}{R}\ln\theta + \ln V = \frac{\mu_0 M^2}{8\pi nRC_c} + \ln A;$$

对于一个面，式中的 A 是一个面的常数。

(b) 在 θVM 图上画出其中一个面的示意图。

5-30 理想气体分子的平均速率的定义是

$$\langle w\rangle = \frac{1}{N}\int_0^\infty w dN_w,$$

试证单位时间内撞在器壁单位面积上的分子数等于

$$\frac{N\langle w\rangle}{4V}.$$

5-31 方均根速率 w_{rms} 定义为 $\sqrt{\langle w^2\rangle}$。试证：

(a) $w_{rms} = \sqrt{\dfrac{3k\theta}{m}}$,

(b) $w_{rms} = \sqrt{3/\gamma}$ 倍声速。

第六章　热机、致冷机与热力学第二定律

6-1　功和热量的相互转换

把两块石头在水中相互摩擦时，克服摩擦力所作的功就转换成内能，这会使石头的温度升高．然而，只要石头的温度上升到高于周围的水温时，就有热量流入水里．若水的质量很大或者水是连续流动的，则温度就不会有可以察觉的上升，因而可把水看作一个热库．在过程开始和终止时，石头的状态相同，因此过程的净结果仅仅是把机械功转换成了热量．类似地，当电阻器浸在流水或质量很大的水中并通以电流时，也有电功转换成了热量，而电阻丝的热力学坐标却没有任何变化．一般说来，我们可以对一个与热库接触的体系作任何一种功 W，引起热量的流动而又不改变体系的状态．体系只起媒介物的作用．按照第一定律，功W显然等于热量 Q，换句话说，功以 100% 的效率转换成了热，并且这种转换还可以无限制地继续下去．

为了研究逆过程即热转换为功，手边必须有一个或一系列过程，使这种转换既能够无限制地进行下去而任何体系的状态最终都没有任何变化．乍看上去，理想气体的等温膨胀似乎就是在讨论热转换为功时所要考虑的适当过程．在这个情况下，温度保持不变，所以内能不变，$-W=Q$，即热量全部转换成了功．但是，这个过程中气体的状态要发生变化：体积增加，压强减少，当达到大气压强时，过程便停止．因此，这个过程不能无限制使用下去．

这里所需要的是能使体系回到初态的一组过程，即循环．

在构成循环的每一过程中，都可能有热量流入或流出体系，体系也可能作功或被作功．对于一个完整的循环，令

符号 $|Q_H|$ 表示体系吸收的总热量，

符号 $|Q_C|$ 表示体系放出的总热量，

符号 $|W|$ 表示体系作的总功．

$|Q_H|$，$|Q_C|$ 和 $|W|$ 这三个量必须使用同一单位．当我们这样作的时候，它们都只是由正数表示的绝对值．

除本章外，在全书的其余各章中，符号 Q 和 W 都是代数量，它们可以取正值，也可以取负值．因而，当我们计算，例如，由于等温磁化而转移的热量，并得到 $Q = -100$ 焦耳时，我们不仅知道 $|Q|$ 为 100 焦耳，而且还知道这热量是体系释放给与体系接触的热库的．本章讨论热机和致冷机，在它们工作时，Q 和 W 的传递方向总是知道的，因而我们感兴趣的只是它们的绝对值．

若 $|Q_H|$ 大于 $|Q_C|$ 且体系作了功 $|W|$，则使体系经历这种循环的机器称作热机．热机的作用是通过反复进行同一循环而不断把功释放给外界．循环中作的净功是输出，作功物质吸收的热量是输入．热机的热效率 η 定义为

$$\text{热效率} = \frac{\text{输出功，用任何能量单位}}{\text{输入热量，用同一能量单位}}$$

或

$$\eta = \frac{|W|}{|Q_H|}. \tag{6-1}$$

对一个完整循环应用第一定律，并记住内能没有净变化，我们得

$$|Q_H| - |Q_C| = |W|,$$

故

$$\eta = \frac{|Q_H| - |Q_C|}{|Q_H|},$$

即

$$\boxed{\eta = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|}.} \tag{6-2}$$

由这方程可见，当 $|Q_C|$ 等于 0 时，η 等于 1（即 100% 的效率）. 换言之，如果能制造一种循环工作的热机，在一次循环中没有热量从体系流出，那么所吸取的热量将 100% 地转换为功.

在实践中，把热转换为功常常是由两类常用的热机来实现的：外燃机，如斯特林热机和蒸气机；内燃机，例如汽油机和柴油机. 在这两类机器中，汽缸内的气体或气体混合物进行循环，使活塞带动传动轴克服阻力而转动. 这两类机器都需要在循环的某个时候把汽缸内气体的温度和压强升得很高. 在斯特林热机和蒸气机内，这是由机外的锅炉来实现的. 然而，内燃机里的高温高压则是靠汽缸内燃料和空气的化学反应来产生的. 在汽油机中，汽油和空气由电火花引燃而发生爆发式燃烧，而柴油机则使用柴油作燃料，以合适的速率喷入汽缸，进行较缓慢地燃烧.

6-2 斯特林热机

还在热力学出现以前，苏格兰教会里一个名叫罗伯特·斯特林的牧师就于 1816 年设计了一种能把燃料燃烧所释放的部分热量转换为功的热空气发动机，并取得了专利. 斯特林热机使用和流行了许多年，后来由于蒸气机和内燃机的发展才被弃置不用. 但是，现在荷兰菲利浦公司和美国福特汽车公司的工程师们又在研制斯特林热机以便在汽车中使用. 斯特林热机排放废气少，在各种负载下都有高的热机效率，但是造价昂贵.

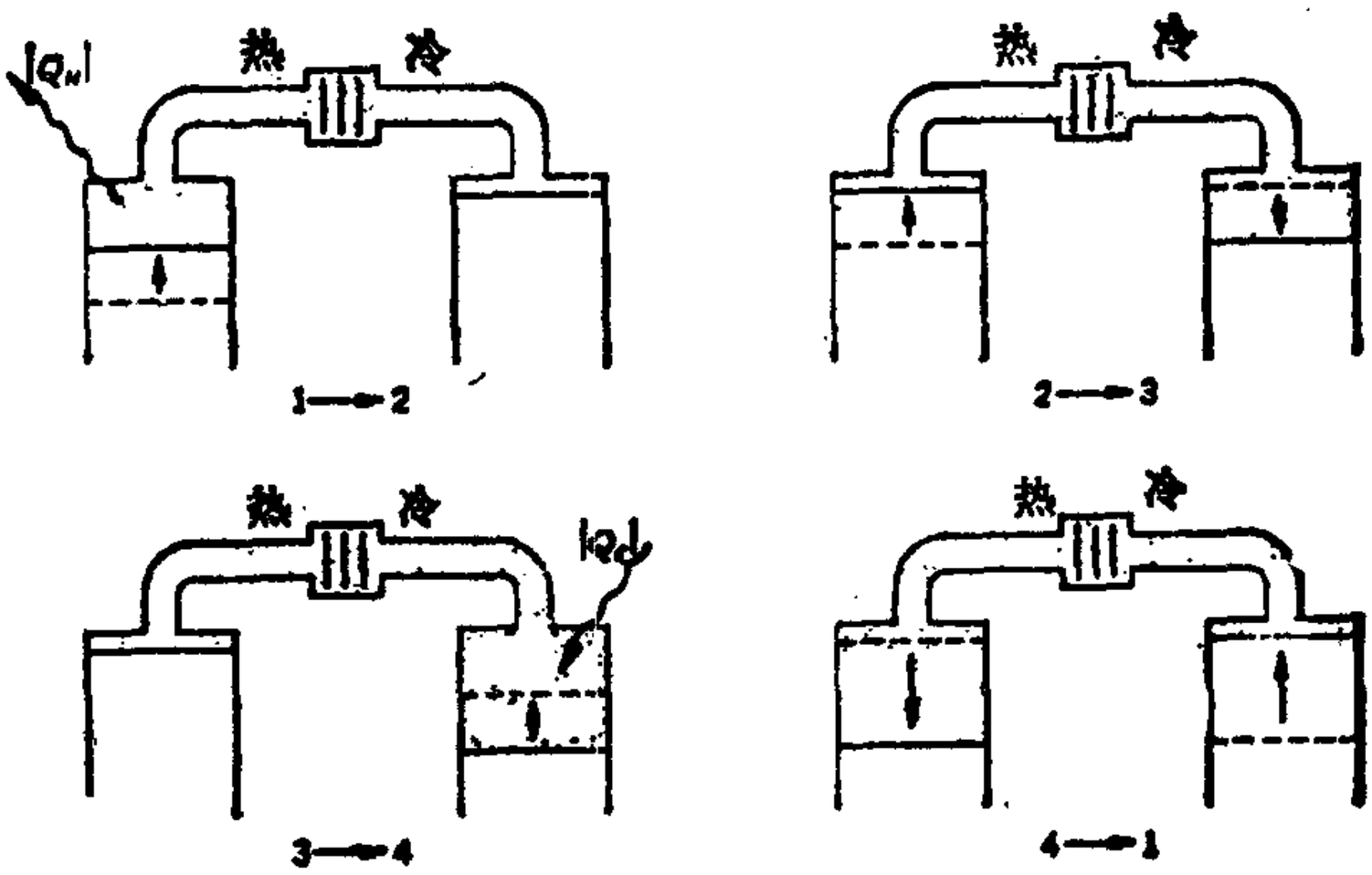


图 6-1 （*a*）理想化的斯特林热机各工作阶段示意图.（每幅图下方的数字系指 6-1*b* 中 *PV* 图上示出的各过程.）（*b*）*PV* 图上理想化的斯特林热机循环

略为理想化的斯特林热机的工作步骤如图 6-1*a* 所示.有两个活塞连到同一传动轴上,左侧是膨胀活塞,右侧是压缩活

塞. 传动轴转动时，两个活塞便借助于一个适当的连杆装置而以不同的位相运动. 两个活塞之间的空间充有气体，左侧部分始终与一高温热库（燃烧着的燃料）接触，右侧部分与一低温热库接触. 在两部分气体之间有一个叫做回热器（regenerator）的装置 R. 回热器由一堆钢棉或一系列金属档板构成，它的热导率很低，足以维持冷热两端的温差而无明显的热传导. 斯特林循环包括图 6-1*a* 中画出的四个过程. 图 6-1*b* 的 PV 图画出了在理想条件下各过程中压强和体积的变化.

1 → 2　左活塞保持在顶部，右活塞与低温热库接触着向上移动一半路程，压缩冷气体，因而有热量 $|Q_C|$ 逸出. 这是一个近似的等温压缩，在图 6-1b 中则画成温度为 θ_C 的严格的等温过程.

2 → 3　左活塞向下，右活塞向上，保持体积不变，把气体从冷端通过回热器压向热端，再进入处于较高温度 θ_H 的左端. 要完成这步，回热器必须对气体提供热量 $|Q_R|$. 注意，在图 6-1*b* 的过程 2 → 3 中，体积是恒定的.

3 → 4　右活塞不动，左活塞继续向下运动同时与高温热库接触，使气体近似地作等温膨胀. 在此过程中，气体在温度 θ_H 下吸收热量 $|Q_H|$，如图 6-1*b* 所示.

4 → 1　两个活塞都反向运动，把气体从热端经过回热器压向冷端，并把约等于过程 2 → 3 中吸收的热量 $|Q_R|$ 还给回热器. 此过程实际上是在定容下进行的.

这个循环的净结果是在高温 θ_H 下吸收热量 $|Q_H|$，在低温 θ_C 下放出热量 $|Q_C|$，并对环境作功 $|W| = |Q_H| - |Q_C|$，而两个等容过程的合成结果没有净的热量转移. 必须着重指出，图 6-1*b* 是以下述假设为基础的：(1) 理想气体，(2) 不漏气，(3) 气体没有通过汽缸壁而损失或获得热量，(4) 回热器不传热，(5) 无摩擦. 实际斯特林循环的示功图应当更

象图 6-2 上的图形。 即使这些理想化条件在实际上能够实现，也仍有热量 $|Q_C|$ 在低温处排出， 因而输入 $|Q_H|$ 不可能全部转换为功。

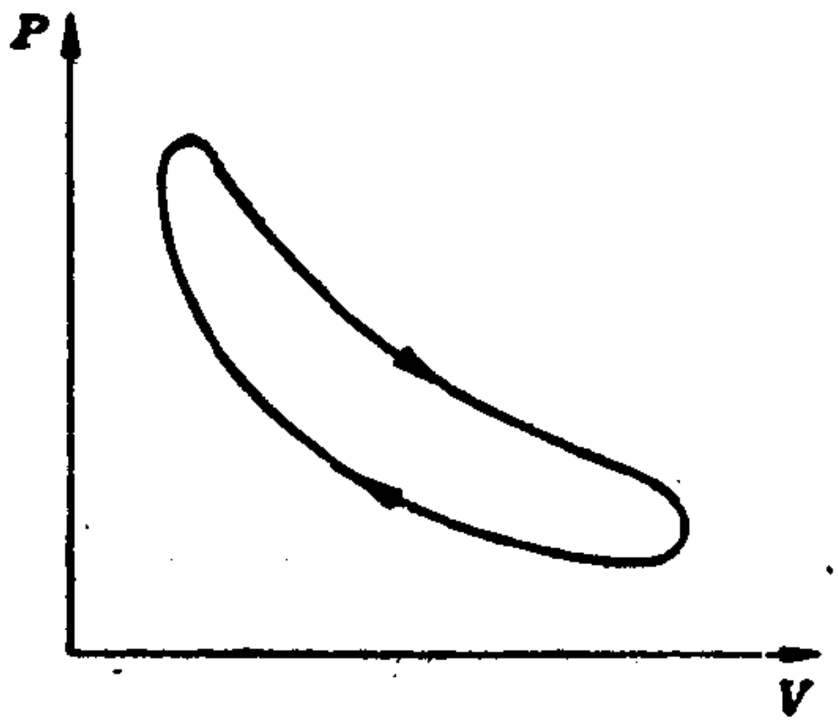


图 6-2 实际斯特林热机的 PV 图

6-3 蒸气机

蒸气动力装置的原理图示于图 6-3*a*。 观察少许质量恒定的水，从凝结室出发，经过锅进入膨胀室，然后又回到凝结室这一过程中压强和体积的变化，就可以了解这种蒸气动力装置的工作原理。 凝结室中水的压强低于大气压强，温度低于正常沸点温度。 用泵把凝结室中的水压入温度和压强都高得多的锅内。 水在锅里先被加热至沸点然后气化。这两个过程近似地在恒压下进行。接着在同一压强下使蒸气过热。 随后让蒸气流入汽缸，并在汽缸内近似地作绝热膨胀，推动活塞或涡轮机叶片组，直到温度和压强下降到凝结室的温度和压强。最后水蒸气在凝结室内凝结成与初始时同样温度同样压强的水，完成一循环。

在蒸气装置的实际运转中，有几个很难进行严格分析的过程。 它们是：(1) 压强差引起的加速和湍流，这个压强差是为了使蒸气从装置的一部分流向另一部分所必须的；(2) 摩擦；(3) 蒸气膨胀时通过壁的热传导；(4) 炉和锅间的有限温差所引起的热传递。

求解蒸气装置问题的基本近似是引进某些简化假设。尽管这些假设在实践上是无法实现的，但它们至少对这类装置的效率提供了一个上限。 这些简化假设定义了一个循环，叫做 Rankine 循环。 借助于 Rankine 循环，可以讨论一个蒸

气装置的实际行为.

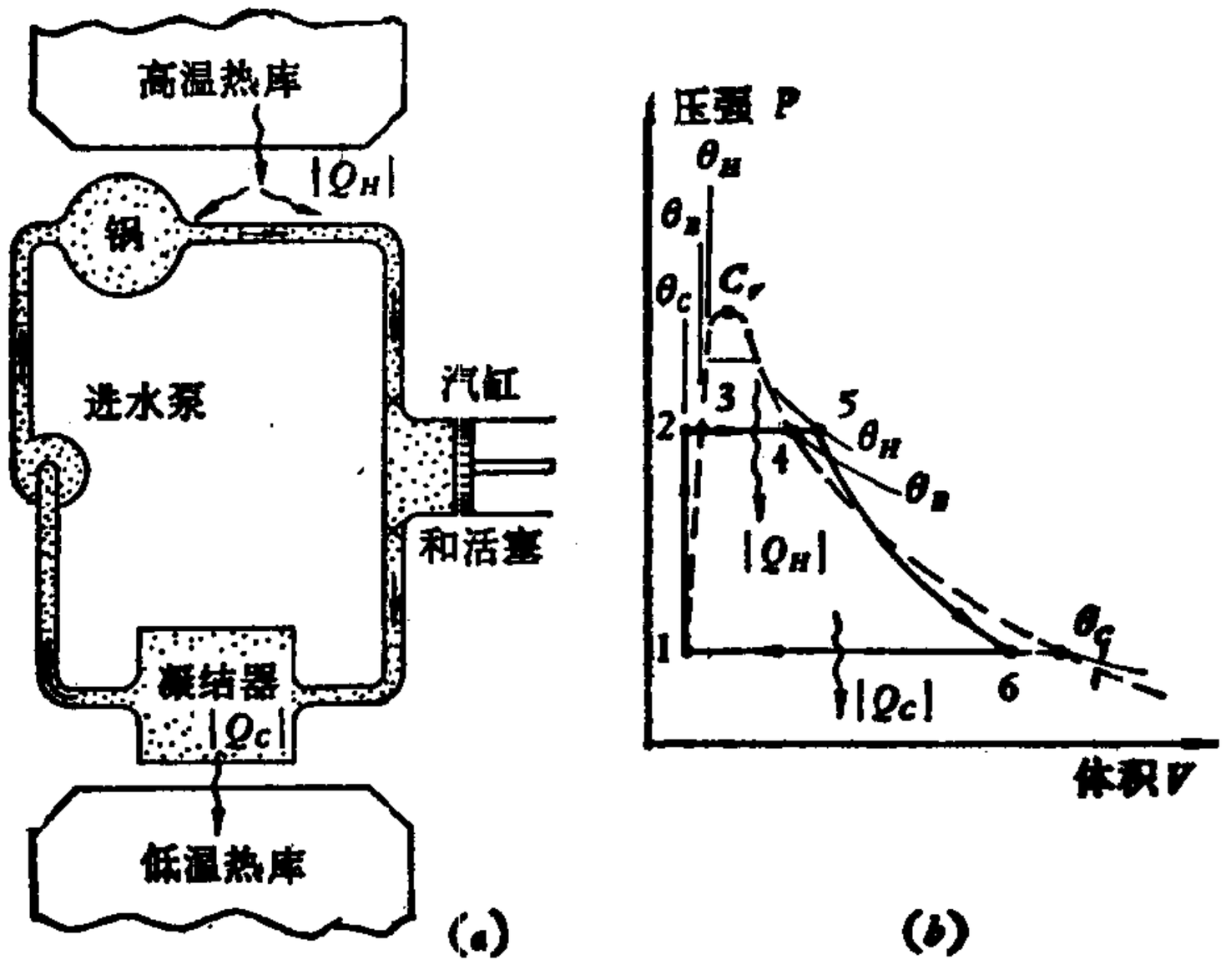


图 6-3 (*a*) 蒸气动力装置原理图. (*b*) Rankine 循环的 *PV* 图

图 6-3*b* 的 *PV* 图上，画出了水的三条等温线：一条等温线的温度 θ_C 对应于凝结室的温度，另一条的温度为 θ_B 是锅的温度，第三条对应于更高的温度 θ_H. 两条虚线分别是液体和蒸气的饱和曲线. 在 Rankine 循环中，所有过程都被假设具有良好行为，这就排除了因加速、涡流、摩擦而生的复杂情况，也排除了热损失. 图中点 1 代表 1 磅*饱和液态水处在凝结室温度和压强下的状态. 从点 1 出发，Rankine 循环包括下列六个过程:

1 → 2　绝热压缩水至锅的压强(过程中水的温度只发生很小的变化).

2 → 3　定压下加热水至沸点.

3 → 4　水等压等温地气化成饱和蒸气.

---

* 1 磅 = 0.453592 千克. ——译者注

4 → 5　定压下使蒸气过热，变成温度为 θ_H 的过热蒸气.

5 → 6　蒸气作绝热膨胀，变成湿蒸气（wet steam）.

6 → 1　蒸气在恒压恒温下凝结成温度为 θ_C 的饱和水.

在 2 → 3，3 → 4 和 4 → 5 诸过程中，热量 $|Q_H|$ 从高温热库流入体系，而在凝结过程 6 → 1 中，体系将热量 $|Q_C|$ 排给温度为 θ_C 的热库. 为了使体系回到初态 1，必须有这个凝结过程. 由于水在凝结时总是要放出热量，无法使 $|Q_C|$ 为 0，故输入的热量 $|Q_H|$ 不能完全转换为功.

6-4　内燃机

汽油机内的循环包括六个过程，其中四个过程要求活塞运动，叫做冲程:

1. 进气冲程　活塞的吸气动作把汽油蒸气和空气混合物吸入汽缸. 外压强比混合物的压强大，足以引起加速和克服摩擦.

2. 压缩冲程　压缩汽油蒸气和空气混合物，使其温度和压强明显上升. 这个过程是由活塞的压缩动作来完成的. 活塞作压缩运动时，有摩擦、加速、以及因传导而生的热损失存在.

3. 爆发　电火花使热混合物极迅速地燃烧. 生成的燃烧产物获得非常高的压强和温度，但体积保持不变，这个过程中活塞不动.

4. 动力冲程　热的燃烧产物膨胀，推动活塞向外运动，压强和温度随之下降. 这是活塞的动力冲程，也伴有摩擦、加速和热传导.

5. 阀门排气　动力冲程终止时，燃烧产物的压强和温度仍比外部高. 这时排气阀门使部分气体逸出，直到压强降到大气压强. 此过程中活塞不动作.

6. 排气冲程　对活塞施以比外压强大的压强，使之能克服摩擦产生加速，把剩余的燃烧产物几乎全部赶出汽缸.这就是排气冲程.

上述诸过程中，有些现象使得严格的数学分析几乎是不可能的. 其中有摩擦、加速、传导引起的热损失以及汽油蒸气与空气之间的化学反应. 忽略这些麻烦的效应所带来的简化自然是极大的，但却是很有用的，这使我们得到一种进行所谓奥托循环的理想汽油机.

汽油机的行为可用假设下面一组理想条件来近似:(1)工作物质始终是空气，其行为类似具有恒定热容量的理想气体. (2) 所有过程都是准静态过程. (3) 无摩擦. 以这些假设为基础的空气-标准奥托循环由理想气体的六个简单过程构成，它们被画在图 6-4*a* 的 PV 图上.

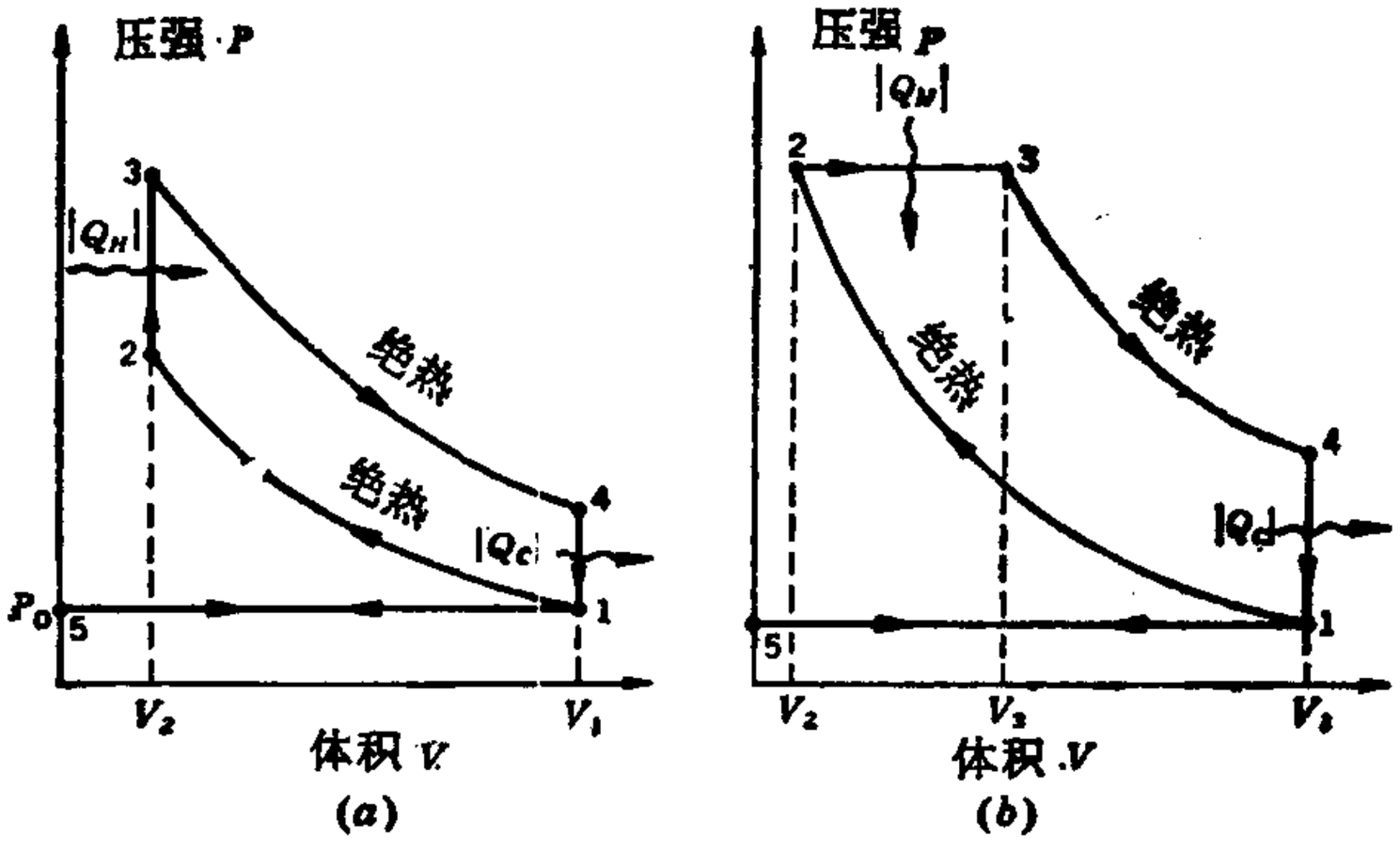


图 6-4　(*a*) 空气-标准奥托循环.　(*b*) 空气-标准狄塞耳循环

5 → 1 代表在大气压强下进行的准静态进气过程. 没有摩擦和加速. 体积从 0 变到 V_1，摩尔数按照方程

$$P_0V = nR\theta_1$$

从 0 增至 n_1，方程中 P_0 是大气压强，θ_1 是外界空气的温度.

1 → 2 代表 n_1 摩尔空气的准静态绝热压缩。 没有摩擦，也没有透过汽缸壁的热损失，温度按照方程

$$\theta_1 V_1^{\gamma-1} = \theta_2 V_2^{\gamma-1}$$

从 θ_1 上升到 θ_2。

2 → 3 代表 n_1 摩尔空气的温度和压强的准静态等容增加，这个过程是靠从温度在 θ_2 至 θ_3 范围内的一系列外界热库吸收热量 $|Q_H|$ 来完成的。 如果只有一个温度为 θ_3 的热库，热流就不会是准静态的。这个过程用来模拟汽油机中爆发过程的效应。

3 → 4 代表 n_1 摩尔空气准静态绝热膨胀。 过程中，温度按照方程

$$\theta_3 V_2^{\gamma-1} = \theta_4 V_1^{\gamma-1}$$

自 θ_3 下降到 θ_4。

4 → 1 代表 n_1 摩尔空气的温度和压强准静态等容下降。这个过程是通过向温度在 θ_4 至 θ_1 范围内的外界热库排放热量 $|Q_C|$ 来实现的。 这个过程用来模拟排气阀开启后压强降至大气压强的那段过程。

1 → 5 代表在大气压强下的准静态等压排气。 当摩尔数从 n_1 变为零时，体积也随之变为零，但温度保持在 θ_1 值不变。

两个等压过程 5 → 1 和 1 → 5 显然相互抵消，无需再作考虑。余下的四个过程中只有两个过程涉及热量的流动。如图 6-4*a* 所示，过程 2 → 3 在高温处吸收 $|Q_H|$ 单位的热量，过程 4 → 1 在低温处放出 $|Q_C|$ 单位的热量。

假设沿 2 → 3 线 C_V 不变，则得

$$|Q_H| = \int_{\theta_2}^{\theta_3} C_V d\theta = C_V(\theta_3 - \theta_2).$$

同样，对于过程 4 → 1，有

$$|Q_C| = \int_{\theta_4}^{\theta_1} C_V d\theta = C_V(\theta_4 - \theta_1).$$

故热效率为

$$\eta = 1 - \frac{|Q_C|}{|Q_H|} = 1 - \frac{\theta_4 - \theta_1}{\theta_3 - \theta_2}.$$

两个绝热过程给出了两个方程:

$$\theta_4 V_1^{\gamma-1} = \theta_3 V_2^{\gamma-1}$$

和

$$\theta_1 V_1^{\gamma-1} = \theta_2 V_2^{\gamma-1}.$$

两式相减得

$$(\theta_4 - \theta_1) V_1^{\gamma-1} = (\theta_3 - \theta_2) V_2^{\gamma-1},$$

或

$$\frac{\theta_4 - \theta_1}{\theta_3 - \theta_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}.$$

用 r 表示比值 V_1/V_2 (r 叫做压缩比或膨胀比),最后得

$$\eta = 1 - \frac{1}{(V_1/V_2)^{\gamma-1}} = 1 - \frac{1}{r^{\gamma-1}}. \qquad (6\text{-}3)$$

在实际的汽油机中,r 不能大于 10 左右; 因为如果 r 更大,汽油和空气混合物压缩时的温升会大到在火花出现之前就引起爆发. 这种现象称为早燃.取 r 等于 9,γ 等于 1.5 (对于空气,γ 更接近 1.4),得

$$\eta = 1 - \frac{1}{\sqrt{9}} = 0.67 = 67\%.$$

实际汽油机中存在的一切麻烦的效应,如加速、湍流及因有限的温差而产生的热传导,使得它的效率要比空气-标准奥托循环低得多. 狄塞耳机的进气冲程只吸入空气. 空气被绝热压缩, 直到温度高得足以把在空气被压缩后喷入汽缸里的油点燃. 调节供油速率,使燃烧近似等压地进行. 在燃烧期间,活塞向外运动. 循环的其余部分即动力冲程,阀门排气和排气冲程,与汽油机完全相同. 象汽油机一样,狄塞耳机中也有各种常见的麻烦效应发生,如化合、摩擦、加速、热损失等. 取与前面相同的假设以略去这些效应,就得到一种理想化的

狄塞耳机，它进行的循环叫做空气-标准狄塞耳循环. 如果设想图 6-4*a* 中直线 2 → 3 是水平的而不是垂直的，则合成的循环就是空气-标准狄塞耳循环，如图 6-4*b* 所示.

容易证明，按理想狄塞耳循环运转的热机，其效率为

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma}\frac{(1/r_E)^{\gamma} - (1/r_C)^{\gamma}}{(1/r_E) - (1/r_C)}, \qquad (6\text{-}4)$$

式中

$$r_E = \frac{V_1}{V_3} = \text{膨胀比}$$

和

$$r_C = \frac{V_1}{V_2} = \text{压缩比}.$$

在实践中，狄塞耳机的压缩比可以作得比汽油机大得多，因为压缩时只有空气，不会发生早燃. 例如，取 $r_C = 15$，$r_E = 5$，$\gamma = 1.5$，则

$$\eta = 1 - \frac{2}{3}\frac{1/5^{\frac{3}{2}} - 1/15^{\frac{3}{2}}}{\frac{1}{5} - \frac{1}{15}} = 1 - 5(0.0895 - 0.0172)$$

$$= 64\%.$$

当然，由于与汽油机中提及的同样原因，实际狄塞耳机的效率还要低于此值.

刚才所考虑的狄塞耳机中，为了完成一次循环，活塞需要进行四个冲程，而其中却只有一个是动力冲程. 由于柴油机里只压缩空气，就有可能除去排气冲程和进气冲程，从而只要两个冲程就完成一次循环. 在二冲程循环的狄塞耳机中，每隔一个冲程就是动力冲程，于是功率加倍. 它的原理很简单：动力冲程结束时，汽缸充满燃烧产物，这时阀门开启进行排气，直到燃烧产物的压强等于大气压强；然后不用活塞自身来排除剩余气体，而是将新鲜空气吹入汽缸以置换燃烧产物. 为

此，可使用一个由发动机自身开动的鼓风机，它以一个简单的动作完成了原来需要两个独立的活塞冲程来作的事情。

6-5 热力学第二定律的开尔文-普朗克表述

前面我们浅略地描述了四种不同的热机。当然还有多种热机以及大量的细节、提高热效率的方法、数学上的分析等，这些构成了工程热力学的内容。热力学起源于把热转换为功以及建立有关装置运转理论的尝试。因此，很自然，热力学的基本定律之一是以热机的工作为基础的。热机循环的重要特征可用最简单的语言概述如下：

1. 有某个过程或一系列过程，其中体系自温度较高的外热库(简称高温热库)吸收热量。

2. 有某个过程或一系列过程，其中体系把热量释放给温度较低的热库（简称低温热库）。

3. 有某个过程或一系列过程，其中体系对环境作功。

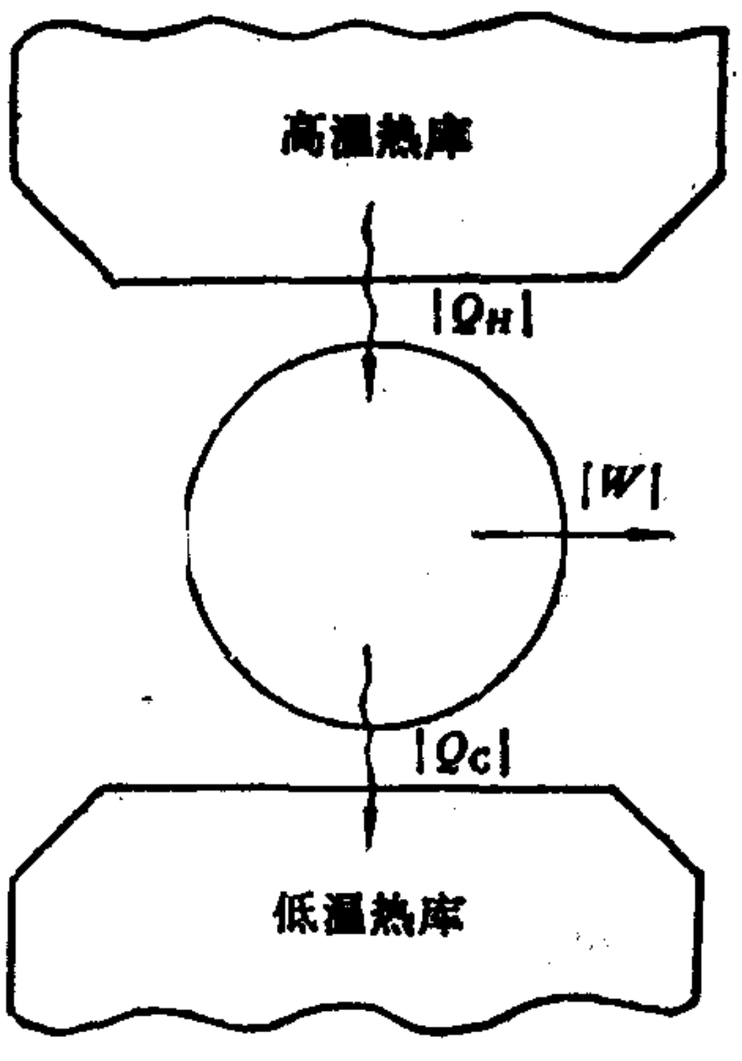


图 6-5 热机的符号表示

这些特征表示在图 6-5 上。从来也没有研制成这样的热机，它从一个热库提取热量使之转换为功，而不向低温热库排出一定的热量。这个否定的陈述是工程经验的结果，它构成了热力学第二定律，并曾以几种不同的方式表述。开尔文的原始表述是：“不可能通过非生物的作用，把物质的任何一部分冷却到环境中最冷物体的温度以下，而获得机械效益”。普朗克的说法是：“不可能造成一种机器，它在循环工作

中，把一个重物升高同时使一热库冷却而不产生其它影响”。我们可以把这些说法综合成一种等效的表述：

不可能有一个过程，它的唯一结果是自一个热库吸热并使之转换为功。

以后我们把这个说法称为第二定律的开尔文-普朗克表述。

如果第二定律不正确，那么就有可能从海洋中提取热量以驱动汽艇横渡海洋，或从周围大气中提取热量来开动动力装置。读者应注意，“这些不可能性”中无论哪一种都不违反热力学第一定律。海洋和周围大气毕竟都含有极巨大的内能储存，并且在原则上这些内能都能以热流的形式取出。第一定律并不排除把热量完全转换为功的可能性。因此，第二定律不是第一定律的推论，而是一条独立的自然定律，它所涉及的自然界的那个方面与第一定律所研讨的不同。第一定律否定创造能量或消灭能量的可能性；第二定律否定以某一特定方式利用能量的可能性。自身创造能量，因而违反第一定律的机器称为第一种永动机。仅仅利用单一热库的内能，因而违反第二定律的机器，称为第二种永动机。

6-6 致冷机

我们已经看到，热机是使一体系以这样的方向循环动作的一种装置：在一次循环中，体系在高温处吸收一些热量，在低温处排出较少的热量，并对外界作净功。若设想沿与热机相反的方向进行循环，其净结果将是在低温处吸收一些热量，在高温处排出更多的热量，同时有一定量的净功作用在体系上。沿此方向进行循环的装置就叫做致冷机，而进行这种循环的体系叫做致冷剂。

斯特林循环可以逆向进行，并且当反向循环时，就得到一

种极有用的致冷机。理想斯特林致冷机的运转过程可以借助于图 6-6*a* 中的示意图和图 6-6*b* 的 *PV* 图得到很好的了解。

1 → 2　右活塞保持不动，左活塞向上运动，在温度 θ_H 下等温地压缩气体，向热库排出热量 $|Q_H|$。

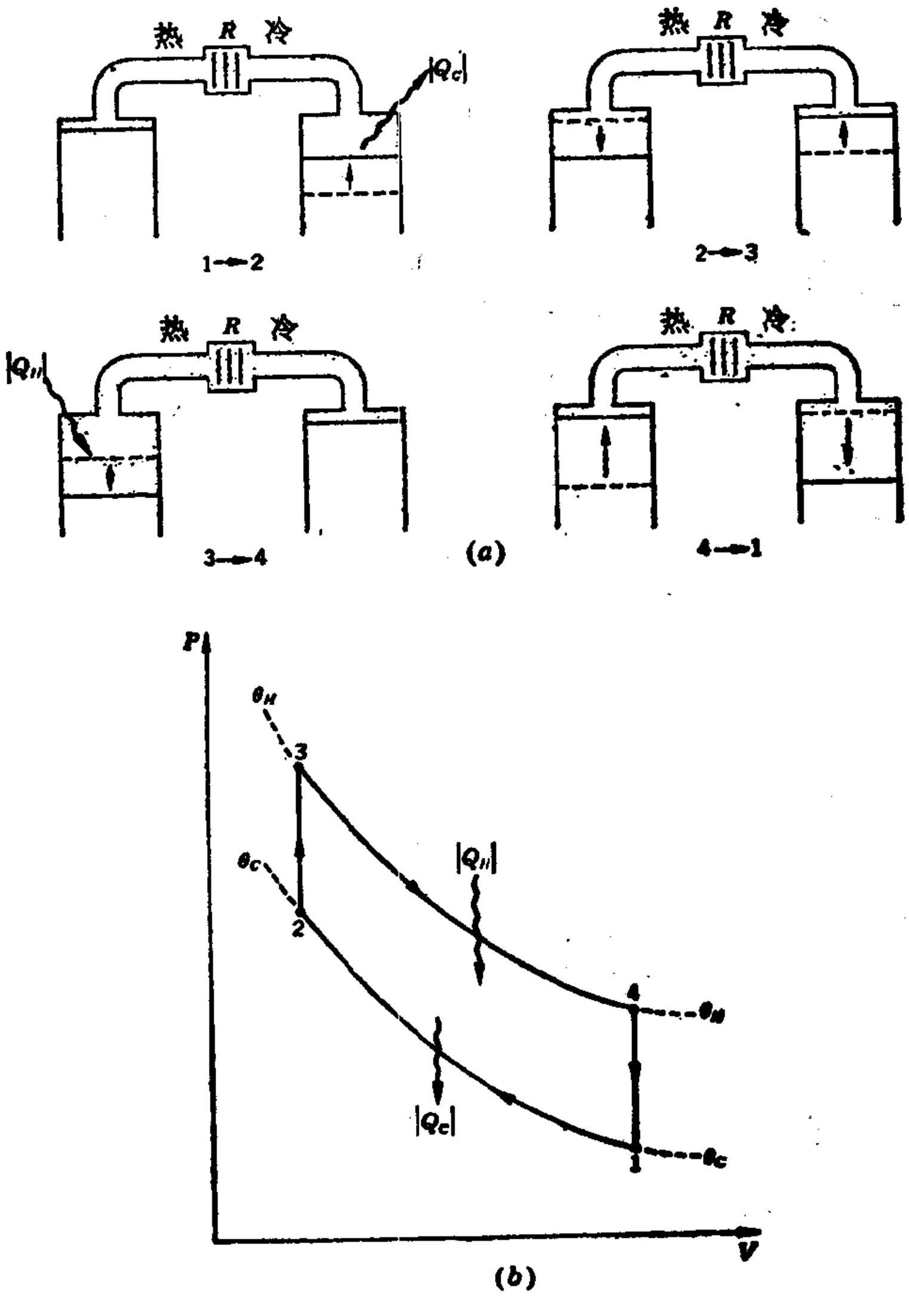


图 6-6　(*a*) 理想化的斯特林致冷机各运转阶段示意图.
(*b*) 在 *PV* 图上的理想化斯特林致冷循环

2 → 3　两个活塞同时等量移动，推动气体通过回热器，把热量 $|Q_R|$ 放给回热器而变冷，并进入右侧空间。这个过程是在恒定体积下进行的。

3 → 4　左活塞保持不动，右活塞向下移动，使气体在低温 θ_C 下作等温膨胀，在膨胀过程中气体从低温热库吸收热量 $|Q_C|$。

4 → 1　两个活塞同时移动，推动气体从冷端通过回热器进入热端，自回热器吸收热量，其数值与过程 2 → 3 中放给回热器的热量近似相等。

近年来，一些机械公司利用斯特林致冷循环制造生产 90 至 12 开低温的致冷机。如同斯特林热机一样，荷兰的菲利浦公司在设计和建造这类大型工业设备方面走在最前面。

为了对致冷机的工作有略为深入的了解，让我们考虑一种反映了大多数家用电冰箱结构的商业冷冻装置的一些细节。图 6-7*a* 中的示意图画出了一恒定质量的致冷剂的输运

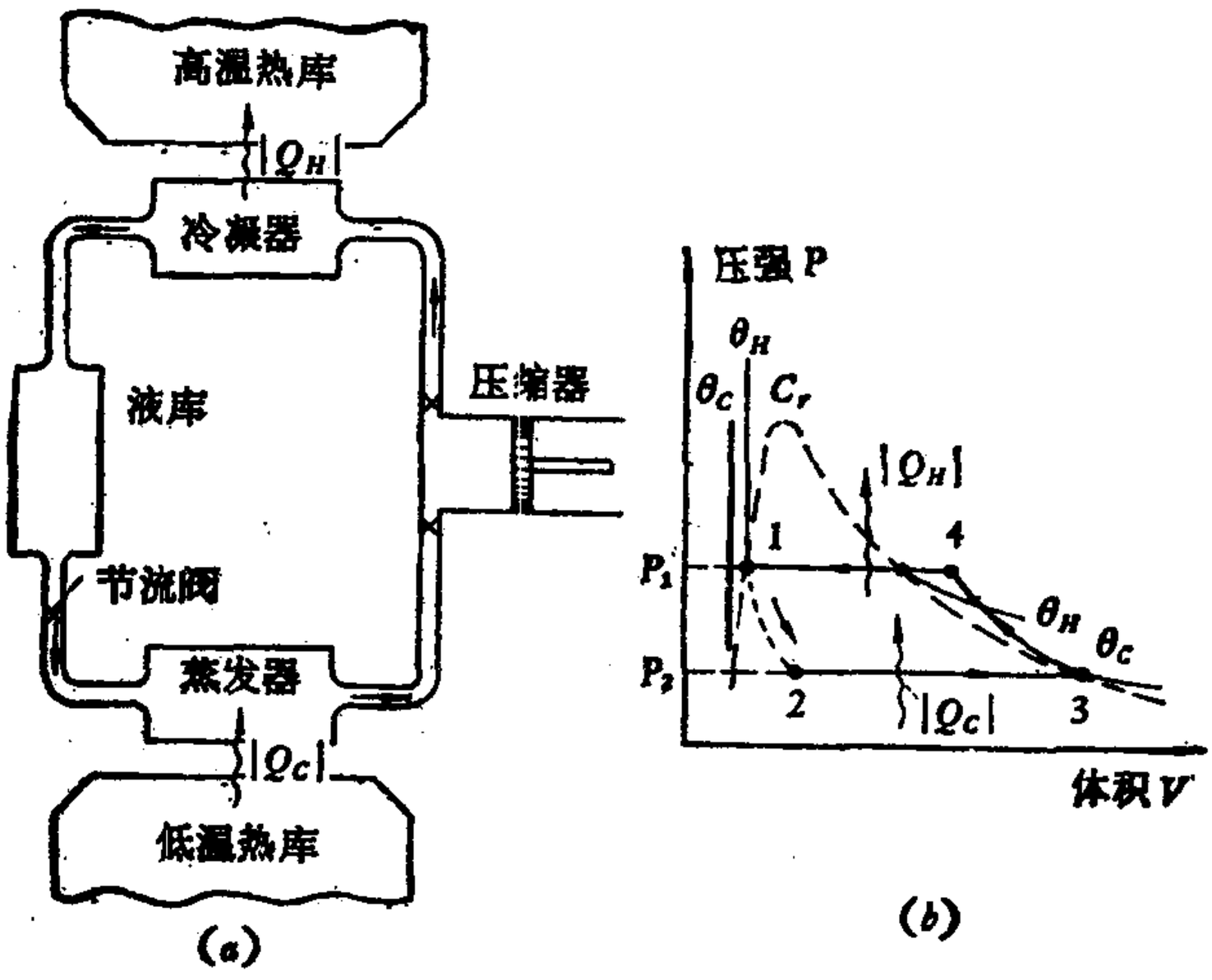


图 6-7　(*a*) 致冷装置的原理图.　(*b*) 商业致冷循环的 *PV* 图

路径：它在储液槽里处于冷凝器的温度和压强，从这里出发，通过节流阀和蒸发器，进入压缩器，最后又回到冷凝器。

冷凝器内致冷剂的压强很高，而温度则是冷却空气或水所能达到的低温．致冷剂的性质总是这样的：在这个压强和温度下，它是饱和液体．当流体从恒定的高压区域绝热地通过一个细孔（节流阀）进入恒定的低压区域时，我们就说该流体经历了一个节流过程（见习题 4-8），即焦耳-汤姆逊膨胀，亦即焦耳-开尔文膨胀．第九章将较详细地讨论这个过程．节流过程总是使饱和液体冷却并部分气化，这是饱和液体的性质．流体在气化器中全部气化，所需之气化热由待冷却物质供给．然后蒸气经绝热压缩而升温．在冷凝器里，蒸气被冷却，直到凝结并完全液化．

图 6-7*b* 中的理想致冷循环是略去了由于涡流、摩擦、热损耗等各种常见的困难而得到的结果．在图 6-7*b* 中，画出了流体（例如氨或二氯二氟甲烷）在 PV 图上的两条等温线——一条在冷凝器温度 θ_H，另一条在蒸发器温度 θ_C．点 1 代表饱和液体处于冷凝器温度和压强时的状态．从点 1 出发，这种商业致冷循环包括如下过程：

1 → 2　含有温度和压强下降的节流过程．节流过程中流体在初态和终态之间的那些态不能用指示体系整体的热力学坐标描述，因而不能用 PV 图上的点表示．所以在 1 和 2 之间用虚线．

2 → 3　等温等压气化．致冷剂在低温 θ_C 下吸收热量 $|Q_C|$，使低温热库的物质冷却．

3 → 4　绝热压缩蒸气，使其温度升至高于冷凝器温度．

4 → 1　等压冷却和在 θ_H 下凝结．

任何致冷机的目的是尽量少花功而又能从低温热库中提取尽可能多的热量．这里的“输出”，比方说，是自低温热库提

取出的热量，“输入”是功. 因而，致冷机功能的合适的量度可用制冷系数 ω（亦称致冷能量比）来表示，

$$\omega = \frac{\text{自低温热库提取的热量}}{\text{对致冷剂作的功}}.$$

如果一个循环中致冷剂自低温热库吸收热量 $|Q_C|$，带动致冷机的电动机作功 $|W|$，则

$$\omega = \frac{|Q_C|}{|W|} = \frac{|Q_C|}{|Q_H| - |Q_C|}.$$

致冷机的制冷系数可以显著地大于 1. 为了便于说明，我们取它的值为 5，即

$$\omega = \frac{|Q_C|}{|W|} = 5.$$

但是

$$|Q_C| = |Q_H| - |W|,$$

故

$$\frac{|Q_H| - |W|}{|W|} = 5,$$

$$\frac{|Q_H|}{|W|} = 6.$$

因而在高温下释放的热量等于对体系所作功的 6 倍. 若用电动机作功，则每供给 1 焦耳电能，将释放出 6 焦耳的热量；而在电阻器中消耗 1 焦耳电能. 至多只能获得 1 焦耳热量. 因此，用冷却室外的办法对房间供暖看来有较大的优越性.

这一点是由开尔文于 1852 年首次指出的，他还设计了一种用于这个目的的机器. 但是一直没有人去制造过这种装置，直到 75 年以后 Haldane 才利用这个原理通过冷却室外空气的办法加热他在苏格兰的房间. 大约自 1938 年起，在市场出现了许多名叫“热泵”的装置. 冬天，这些装置通过冷却大地，或室外大气，或自来水总管道的水来暖和房间；夏天，转动

转换阀，使致冷剂反向流动，这种热泵也可用来冷却房间（见图 6-8）。各种商品的制冷系数在 2 到 7 之间。这类设备的设计、安装和操作是现代工程学的一个重要分支。

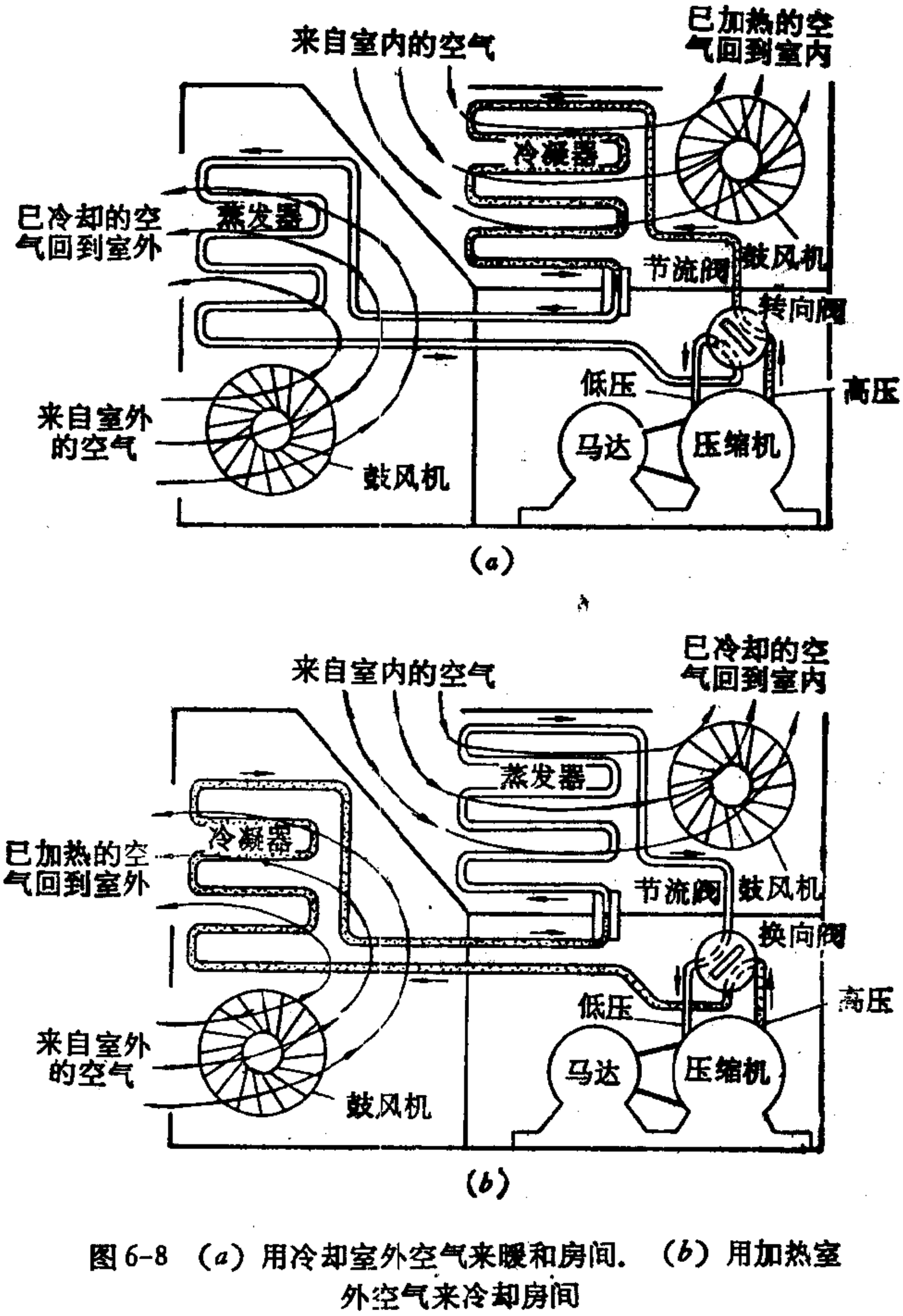


图 6-8 （a）用冷却室外空气来暖和房间。（b）用加热室外空气来冷却房间

致冷机的工作过程可用图 6-9 中的示意图来表示。（可与图 6-5 中相应的热机图比较）。要把热量从低温热库转移

到高温热库，总是需要作功．

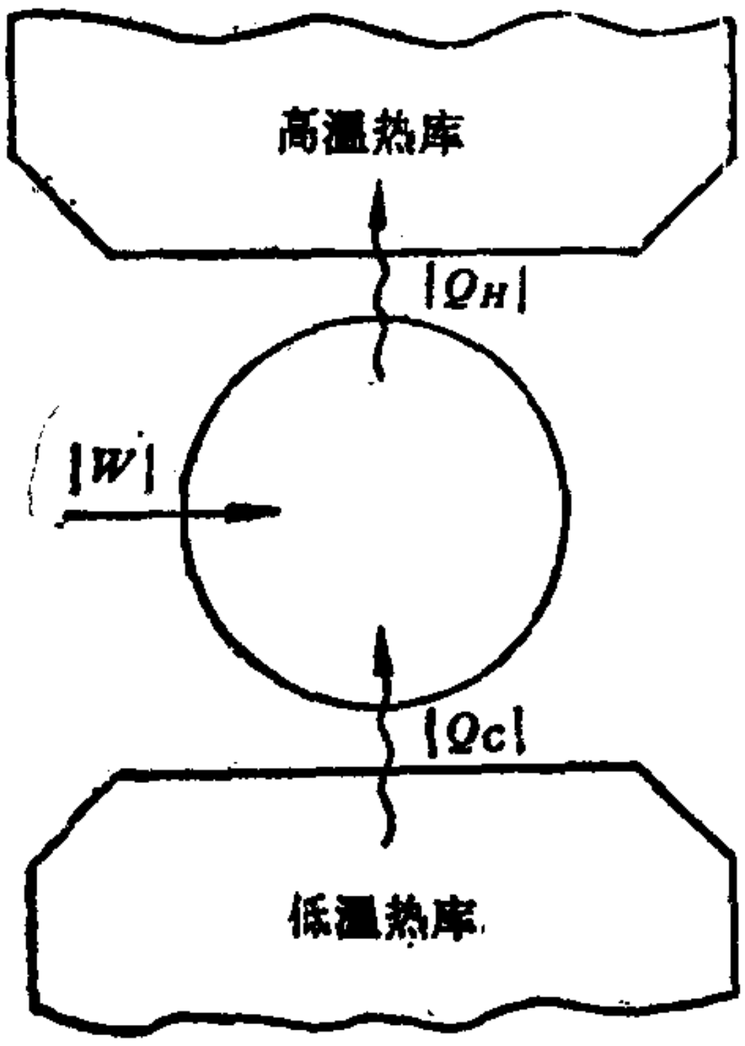


图 6-9　致冷机的符号表示

家用电冰箱中通常由电动机作功，其运转费用定期显示在每月的帐单上．如果致冷机不需要外加能源，那将是人类的福音．但是务必承认，经验的结论正好相反．这个否定的表述就导致热力学第二定律的克劳修斯表述：

不可能有这样的过程，它的唯一结果是把热量从较冷物体转移到较热物体．

乍看上去，开尔文-普朗克表述和克劳修斯表述似乎完全无关，但我们马上就会看到，它们在各个方面都是相当的．

6-7　开尔文-普朗克表述与克劳修斯表述的等效性

我们采用下列符号：

K ═ 开尔文-普朗克表述正确，

$-K$ ═ 开尔文-普朗克表述不正确，

C ═ 克劳修斯表述正确，

$-C$ ═ 克劳修斯表述不正确．

两个命题或表述，如果一个正确蕴含第二个正确，而第二个正确又蕴含第一个正确，则称这两个命题或表述相当．用符号 ⊃ 表示“蕴涵”，符号 ≡ 代表相当，那么，根据定义，

当　　$K \supset C$，　且　$C \supset K$

时，　　$K \equiv C$．

容易证明，当

$$-K \supset -C, \quad 且 \quad -C \supset -K$$

时，$$K \equiv C.$$

这样一来，为了证明K和C相当，就必须证明，违反一种表述必然违反另一种表述，并且反之亦然.

1. 为了证明 $-C \supset -K$，考虑图 6-10 左侧所示的致冷机. 这个致冷机不需作功就能把 $|Q_2|$ 单位的热量从低温热库转移到高温热库，因而违反克劳修斯表述. 假设有一个热机（右侧）也工作在这两个热库之间，并向低温热库释放热量 $|Q_2|$. 当然这个热机不违反任何定律，但是热机和致冷机合在一起就构成一个“自激”的机器 (self-acting device)，它的唯一效果是自高温热库取出热量 $|Q_1| - |Q_2|$，并使之全部转换为功. 因此，该致冷机同热机合在一起就违反了开尔文-普朗克表述.

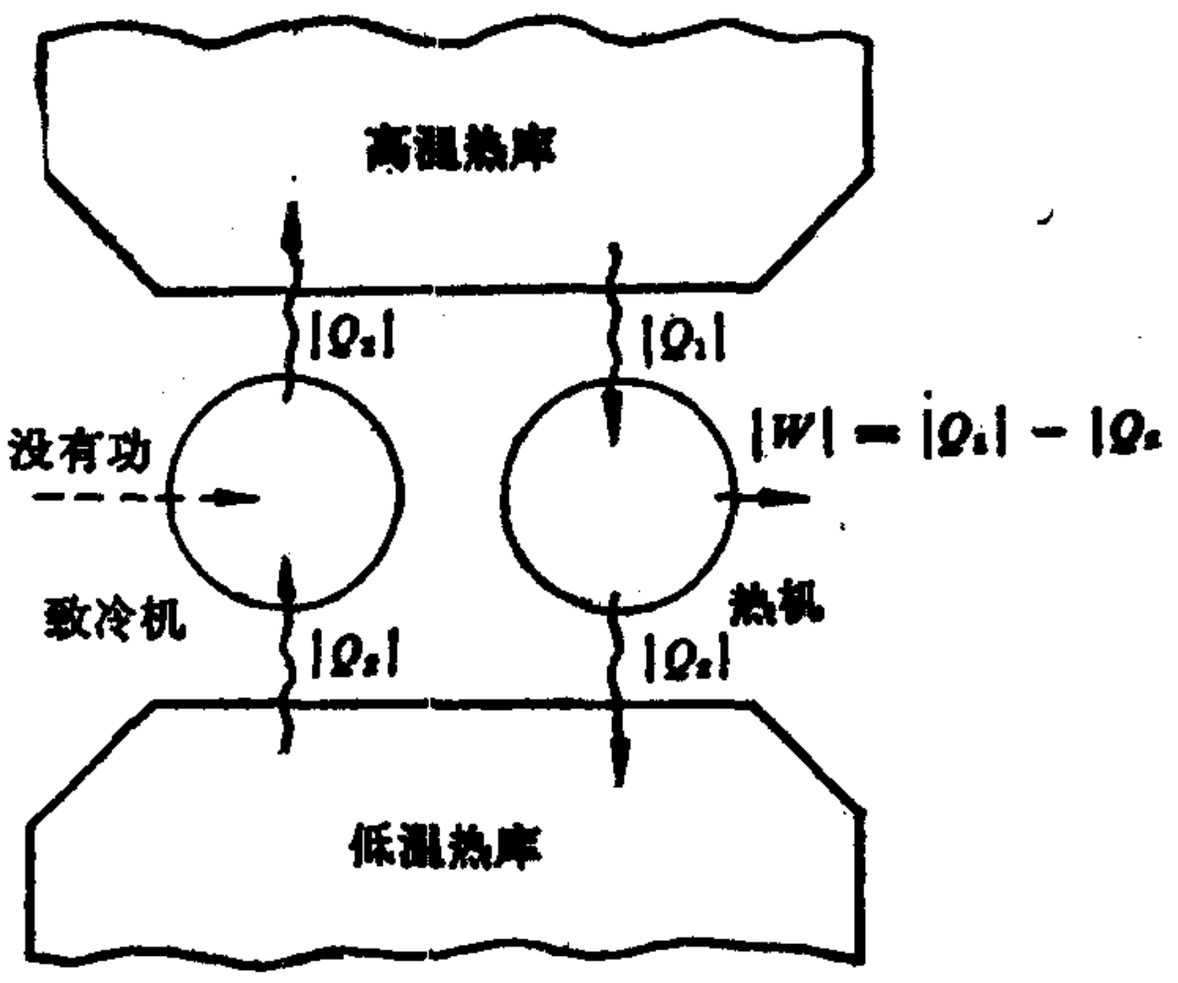


图 6-10　证明 $-C \supset -K$. 左侧的致冷机违反 C；该致冷机与热机联合工作，就构成对K的违反

2. 为了证明 $-K \supset -C$，考虑图 6-11 左侧所示的热机. 这个热机不向低温热库排放热量，因而违反开尔文-普朗克表述. 假设一个致冷机（右侧）也工作于这两个热库之间，并且正好完全用掉该热机释放的功. 这个致冷机不违反任何

定律．但是，该热机和致冷机合在一起就构成了一个自动机，它的唯一效果是将热量 $|Q_2|$ 从低温热库转移到高温热库．因此，该热机同致冷机合在一起就违反了克劳修斯表述。

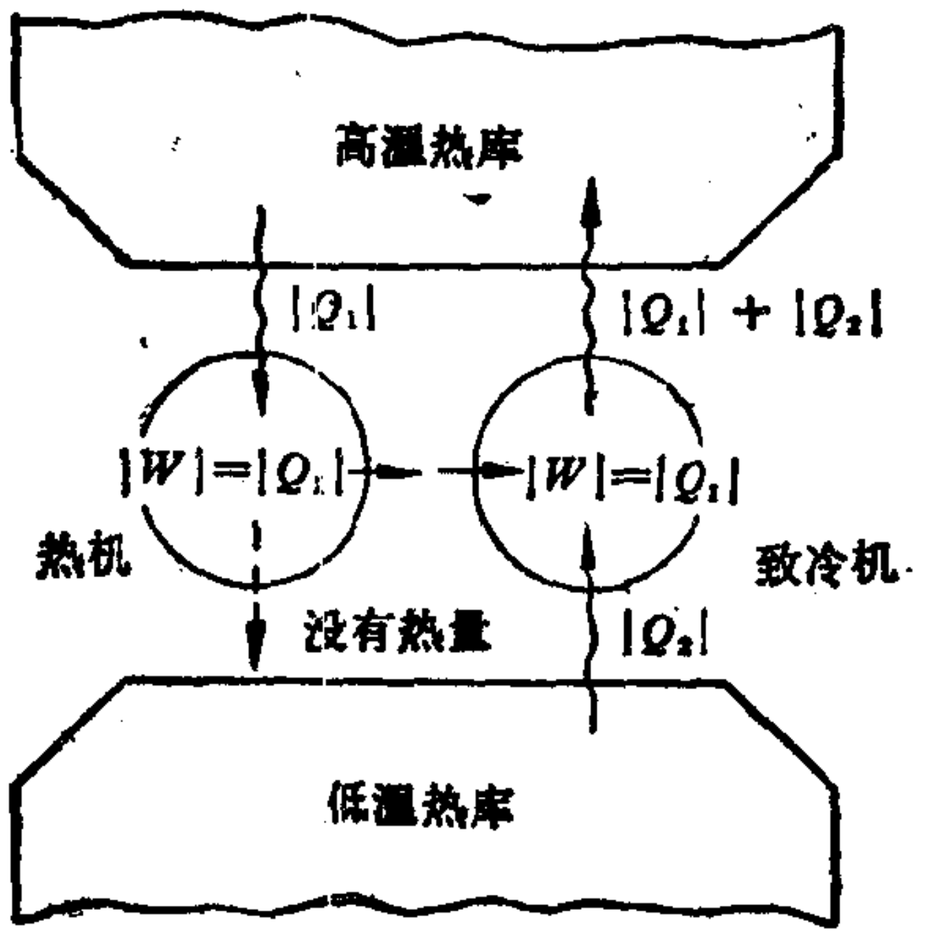


图 6-11　证明 $-K\supset -C$．左侧的热机违反 K；该热机与致冷机联合工作，就构成对 C 的违反

因此，我们得出结论，第二定律的两种表述是相当的．在一个特定的论证中使用哪一种陈述，是无关紧要的。

习　　题

6-1　图 P6-1 代表焦耳理想气体循环的简化 PV 图．　所有过程都是准静态的，且 C_P 是常数．证明进行此循环的热机的热效率为

$$1 - \left(\frac{P_1}{P_2}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}.$$

6-2　图 P6-2 代表 Sargent 理想气体循环的简化 PV 图．　所有过程都是准静态的，且热容量是常数．证明进行此循环的热机的热效率为

$$1 - \gamma\frac{\theta_4 - \theta_1}{\theta_3 - \theta_2}.$$

6-3　图 P6-3 代表一种假想的理想气体热机循环．　设热容量是常数，证明热效率为

$$\eta = 1 - \gamma\frac{(V_1/V_2) - 1}{(P_3/P_2) - 1}.$$

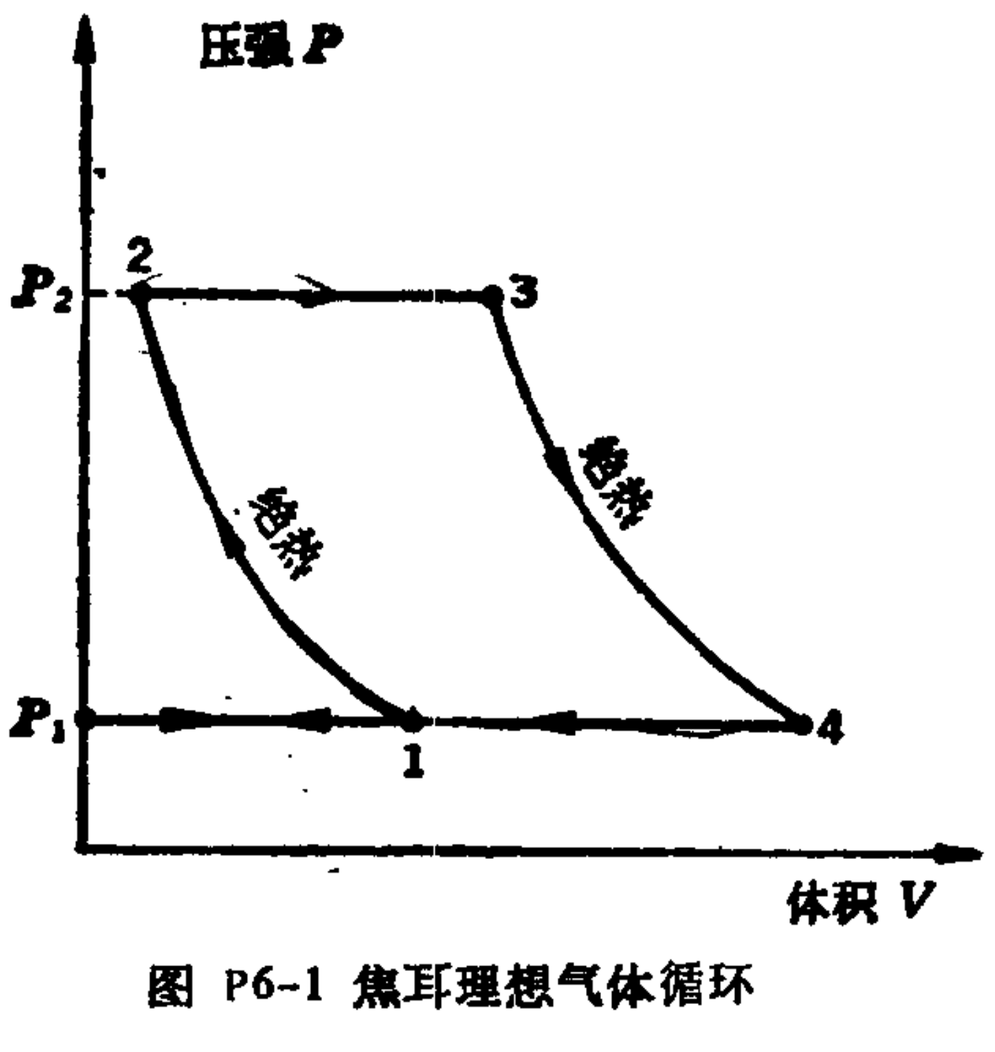


图 P6-1 焦耳理想气体循环

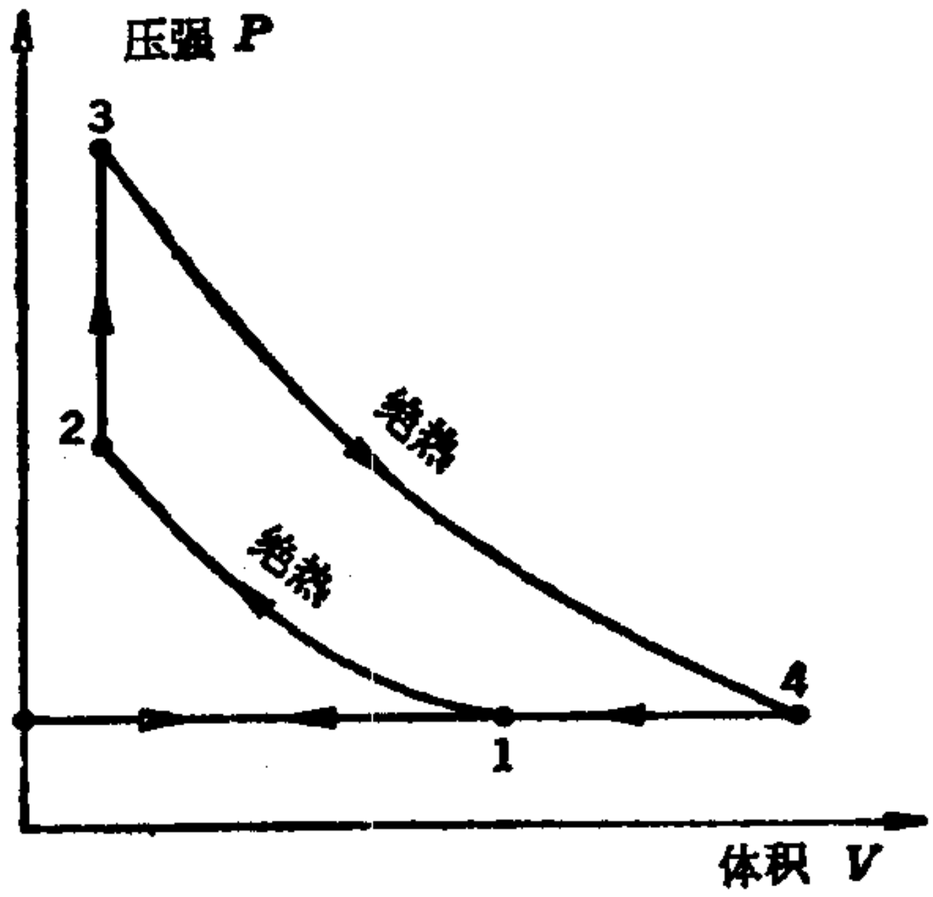


图 P6-2 Sargent 理想气体循环

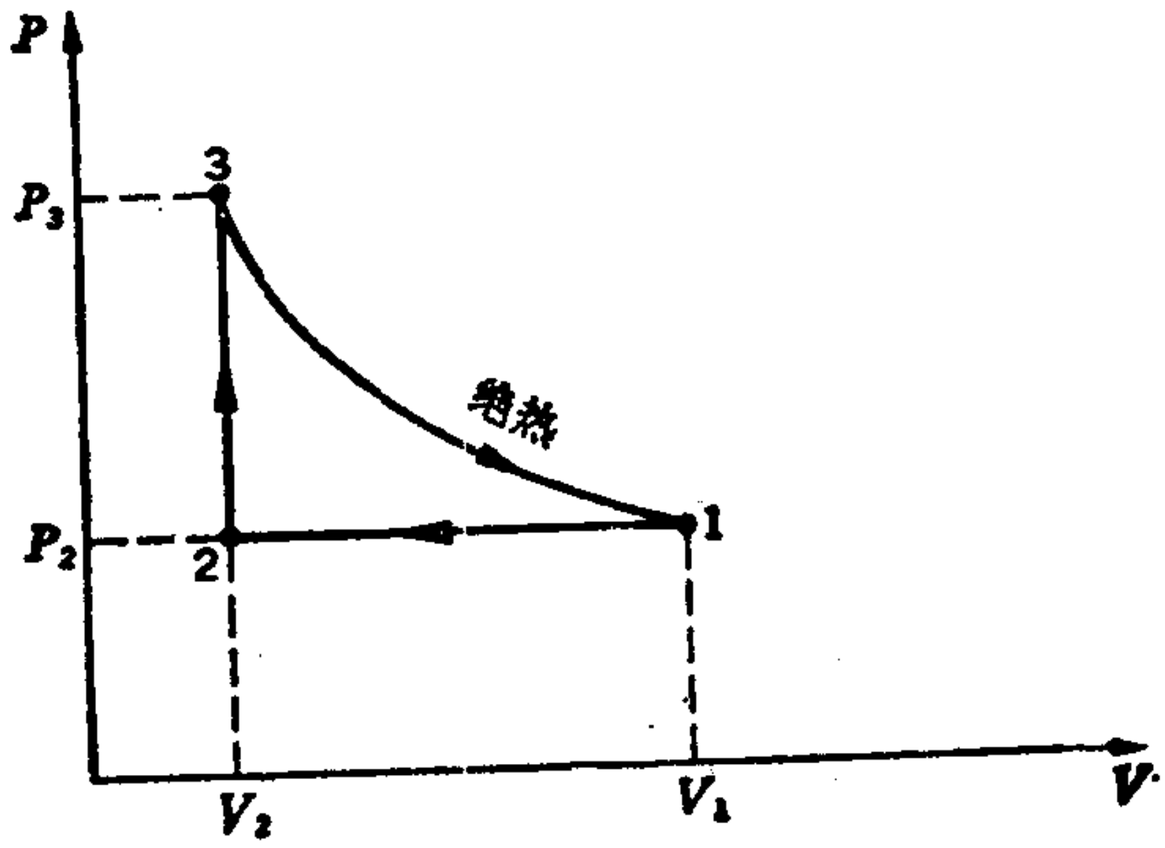


图 P6-3

6-4 一理想气体热机按 PV 图上为一矩形的循环运转，分别称 P_1，P_2 为低压和高压，V_1，V_2 为小体积和大体积.

(a) 计算一个循环中作的功.

(b) 指出该循环的哪些部分有热量流入气体，并计算在一个循环中流入气体的热量.（设热容量恒定.）

(c) 证明该热机的效率为

$$\eta = \frac{\gamma - 1}{\frac{\gamma P_2}{P_2 - P_1} + \frac{V_1}{V_2 - V_1}}.$$

6-5 一容器内盛有 10^{-3} 立方米的氦气，温度为 3 开，压强为 10^3 帕.取氦在此点的内能为零.

(a) 定容下温度上升到 300 开. 设氦的性质与单原子理想气体相同，问：氦吸收了多少热量？这时氦的内能是多少？ 能把这个能量看作是储存起来的热量或储存起来的功吗？

(b) 再将氦绝热膨胀至温度为 3 开. 问：作了多少功？ 新的内能是多少？有热量无偿地转换为功从而违反第二定律吗？

(c) 现在把氦等温压缩至最初的体积. 问：此过程中的热量和功是多少？这个循环的效率又是多少？把该循环画在 PV 图上.

6-6 推导按空气-标准狄塞耳循环运转的理想热机效率的表达式，即方程式 (6-4).

6-7 (a) 设一理想气体经历了如图 6-1b 所示的理想斯特林热机循环，该热机的回热 (regeneration) 是理想的. 证明

$$\eta = 1 - \frac{\theta_C}{\theta_H}.$$

(b) 若把循环倒向，计算制冷系数.

6-8 热带地区海洋表面附近的水温比深部的水温高. 工作在这两个深度之间的热机违反第二定律吗？

6-9 把一个蓄电池与一提升重物的马达相连. 该蓄电池从外面的空气吸收热量以维持恒温. 这违反第二定律吗？为什么？

6-10 有许多顺磁固体，它们的内能只是温度的函数，这与理想气体相似. 在等温退磁时，从一个热库吸收热量并完全转化为功. 这违反第

二定律吗？为什么？

6-11 0.1 摩尔理想单原子气体的初态是 $P_0 = 32$ 帕和 $V_0 = 8$ 立方米，终态是 $P_1 = 1$ 帕和 $V_1 = 64$ 立方米。设该气体所经历的过程是沿连结这两点的直线，其方程为 $P = aV + b$，式中 $a = -31/56$，$b = 255/7$。按比例在 PV 图上画出这条直线。计算：

(a) 沿这条直线，θ 作为 V 的函数。

(b) θ 为极大时 V 的值。

(c) θ_0，θ_{max} 和 θ_1 的值。

(d) 沿该直线从体积 V_0 至任一别的体积时所转移的热量 Q。

(e) Q 为极大时的 P，V 值。

(f) 沿该直线从 V_0 至 $V(Q = Q_{max})$ 所转移的热量。

(g) 从 $V(Q = Q_{max})$ 至 V_1 所转移的热量。

6-12 证明习题 6-11 中指定的二端点处在一条绝热线上。沿习题 6-11 中的直线从 0 到1，再沿绝热线从 1 回到 0 而得到一个循环，叫做 "Sadly Cannot" 循环。按比例尺画出该循环的 PV 图。计算：

(a) 绝热过程中气体作的功。

(b) 循环中气体作的净功。

(c) 转移给气体的净热量。

(d) 循环效率。

(e) 若卡诺循环中两个热源的温度分别为上述循环的极大温度和极小温度，计算此卡诺循环的效率。

第七章　可逆性和开尔文温标

7-1　可逆性和不可逆性

在热力学中，功是一个宏观概念. 作功总是能用物体的升降或弹簧的张弛来描述，亦即可以借助一个使力学体系的势能增加或减少的装置运转来描述. 为简单计，设想有一悬垂物体通过一些适当的滑轮与体系耦合，使得无论体系作多少功，或者对体系作多少功，都可由该悬垂物的升降来描述. 再设想有一系列热库可与该体系接触，无论有多少热量流出或流入体系，均可借助于这一系列热库来描述. 我们称这悬垂物和这一系列热库为体系的局部环境 (local surroundings). 因而局部环境乃是直接与体系相互作用的那一部分环境. 其它可以接近体系并能与体系相互作用的机械装置和热库，构成体系的辅助环境 (auxiliary Surroundings). 或者，由于缺乏更好的表示方法，也称为宇宙的其余部分 (the rest of the universe). 需要指出，这里只是在非常有限的技术性意义上使用"宇宙"一词，绝无真正宇宙或天体之意. 这里所说的"宇宙"仅仅是指万物中包含体系及可与之相互作用的那些环境.

现在假设发生了一个过程，在这过程中，(1) 体系由初态 i 变到终态 f; (2) 悬垂物下降，作了 W 单位的功; (3) 自体系向热库系列传递了热量 Q. 当过程结束时，如果体系可以回到初态 i，悬垂物上升到它原来的高度，热库放出等量的热量 Q，而不引起宇宙中任何其它机械装置或热库的任何变化，则称原来的过程是可逆的. 换句话说，可逆过程是这样进行的一种过程，当过程结束时，体系和局部环境都能恢复到

它们的初态而不引起宇宙其余部分的任何变化. 不满足这些严格要求的过程称为不可逆过程.

人们立即会提出一个问题: 自然过程，即自然界中我们所熟悉的过程，是可逆的还是不可逆的？我们将证明，热力学第二定律的结论是，所有自然过程都是不可逆的. 考虑各种典型的自然过程，考察造成它们不可逆的过程特征，我们将能阐明过程得以可逆地发生的条件.

7-2 外部的力学不可逆性

有很多过程，可以经由一状态保持不变的体系，等温地将功转换成热库的内能. 这类过程示于图 7-1，现列举下面五个例子予以说明:

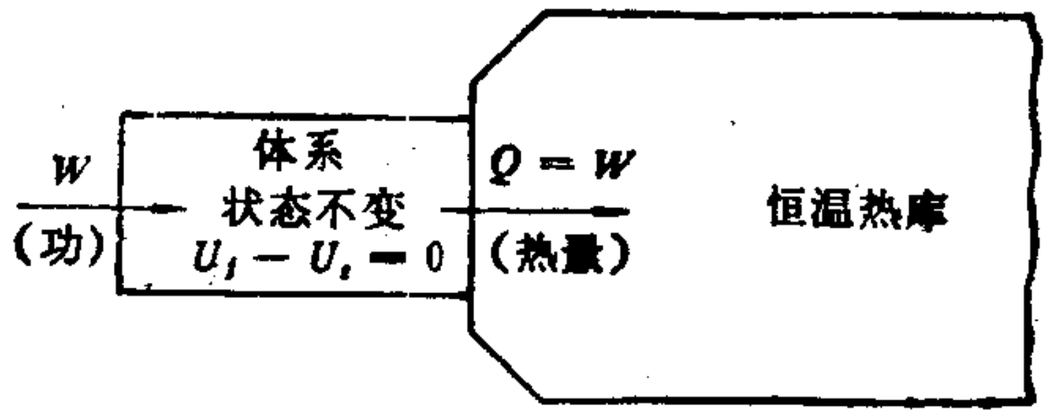


图 7-1 功经由一体系(保持不变)等温地转换成热库的内能

1. 无规地搅拌与热库接触的粘滞液体.
2. 与热库接触的旋转液体或搅动液体达到静止.
3. 与热库接触的固体的非弹性形变.
4. 与热库接触的电阻器中电的传输.
5. 与热库接触的物质的磁滞现象.

为了使体系及其区域环境恢复到它们的初始状态而不在别处引起变化，必须从热库取出热量 Q 并全部转换为功. 这就违反了第二定律的开尔文表述，故所有这类过程都是不可逆的.

另一组过程是功绝热地转换成体系的内能. 这类过程示于图 7-2，如前一样，这里也列举以下例子予以说明：

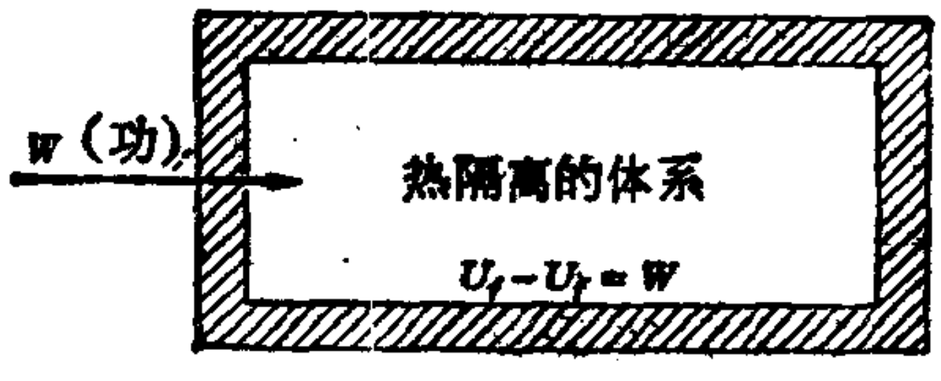


图 7-2　功绝热地转变成体系的内能

1. 无规地搅拌热隔离的粘滞液体.

2. 旋转的或提动的热隔离液体达到静止.

3. 热隔离固体的非弹性形变.

4. 热隔离的电阻器中电的传输.

5. 热隔离物质的磁滞现象.

这类过程伴有体系温度升高，比如，从 θ_i 升到 θ_f. 为了使体系及其局部环境回到初态而不引起别处变化，体系必须放出 $U_f - U_i$ 单位的热量，使内能减少，温度由 θ_f 下降至 θ_i，并且这热量必须全部转换为功. 这违反第二定律，所以所有这类过程都是不可逆的.

我们看到，无论是功转换成体系的内能或转换成热库的内能都是通过诸如粘滞性、摩擦、非弹性、电阻及磁滞等现象的作用而发生的. 这些效应称作耗散性效应，于是就说功被消耗掉了. 凡涉及消耗了功而转换成内能的过程，我们就说该过程呈现外部的机械不可逆性. 日常经验告诉我们，耗散性效应，特别是摩擦，在运转着的机械中总是存在的. 当然，加适量的滑润剂可以使摩擦明显地减小，但是经验表明，决不能完全消除摩擦. 如果可能的话，一个可动的机器就能够保持连续运转而不违反两条热力学定律中的任何一条. 这种机器称为第三种永动机.

7-3 内部的力学不可逆性

下面这些很重要的自然过程，涉及体系的内能向机械能转换，然后又变回内能：

1. 理想气体冲入真空中(自由膨胀)。

2. 气体渗透过多孔塞(节流过程)。

3. 张紧的丝突然被切断。

4. 肥皂膜被刺穿后破裂。

这里，我们只证明第一个过程的不可逆性。

在自由膨胀期间，没有相互作用发生，因而没有局部环境。所产生的唯一效应是理想气体的状态从体积 V_i、温度 θ 变到一个较大的体积 V_f 和同一温度 θ。为了使气体回到初态，必须等温地把气体压缩至体积 V_i。如果压缩是准静态地进行的，并且在活塞和汽缸之间没有摩擦，那末必须由某种外部的机械装置作适量的功，并且有等量的热量从气体流入温度为 θ 的热库。如果要使机械装置和热库不发生变化，就必须把这个热量从热库取出并且全部转换为功。然而，这最后一步是不可能的，故自由膨胀过程是不可逆的。

在自由膨胀中，活塞一开启，马上就有一些内能转换成“集团运动”(“mass motion”)或“气流”的动能，然后这些动能又因粘滞性而被消耗掉，转换成内能。相似地，当张紧的丝被截断时，先是内能转换成无规运动和振动的动能，继而这些动能又因非弹性而被消耗掉，变成内能。在所有这些过程中，第一次能量转换是由于力学不稳定性引起的，第二次能量转换则是由于某种耗散性效应引起的。我们说这类过程呈现内部的力学不可逆性。

7-4 外部的和内部的热不可逆性

考虑由于体系和热库间存在有限的温度差而在二者之间发生的下列热量传递过程：

1. 热量自一体系传导或辐射到较冷的热库。

2. 热量自较热的热库经过一体系(状态保持不变)传导或辐射到较冷热库。

在这类过程终了时，为了使体系及其局部环境都回到初态而不在别处引起变化，必须有一种“自激”的机器，将热量自较冷物体传到较热物体。这违反第二定律的克劳修斯表述，故所有这类过程都是不可逆的。我们说，这样的过程呈现外部的热不可逆性。

根据第二定律的克劳修斯表述，因温度不均匀而在同一体系内部各部分之间发生的热量转移过程，显然也是不可逆的。我们说，这种过程呈现内部的热不可逆性。

7-5 化学不可逆性

自然界里发生的最令人感兴趣的各种过程中，有些过程涉及体系内部结构、化学组成、密度、结晶形态等的自发变化。下面列举一些重要的例子。

新化学成分的形成：

1. 一切化学反应。

两种不同物质的混合：

2. 两种不同惰性理想气体的扩散。

3. 酒精和水的混合。

相的突变:

4. 过冷液体的凝固.

5. 过饱和蒸汽的凝结.

相互接触的各相之间的物质转移:

6. 固体在水中溶解.

7. 渗透.

处理这类过程是极困难的，通常必须用特殊的方法. 这些方法构成了化学热力学的内容，我们将在第十四章、十五章和十六章中讨论. 可以证明，两种不同的惰性理想气体的扩散与两个独立的自由膨胀相当. 因为自由膨胀是不可逆的，因此扩散也是不可逆的. 读者现在只得接受这个说法：上述各过程都是不可逆的. 我们说，那些包含化学结构、相、密度等自发变化的过程呈现化学不可逆性.

7-6 可逆性的条件

前几节列出的各大类过程，包括了自然界中发生的大多数过程. 生命过程，如细胞分裂、组织生长等，也不例外. 如果我们考虑到伴随着生命过程所发生的全部相互作用，则可看出，这样的过程是不可逆的. 自然界的所有自发过程都是不可逆的，这是热力学第二定律的直接结果.

仔细考察各种自然过程表明，所有这些过程都具有下面两个特征或其中一个特征:

1. 力学平衡条件、热平衡条件或化学平衡条件，即热力学平衡条件不满足.

2. 有耗散性效应存在，如粘滞性、摩擦、非弹性、电阻和磁滞.

一个过程要是可逆的，就必须不具有这些特征．如果过程是准静态地进行的，则体系可以沿两个相反的方向通过一系列热力学平衡态． 若又无耗散性效应，则沿某方向进行一过程时体系所作的功，可以在逆向过程中归还体系． 由此我们得出结论： 当（1）过程准静态地进行，且（2）过程不伴有任何耗散性效应时，过程是可逆的．

因为这两个条件是不可能完全满足的，显然，可逆过程纯粹是一种理想化的抽象．这种抽象很缺乏真实性． 但是，我们将会看到，它对理论计算极为有用．在这个意义上说，热力学中关于可逆过程的设想与力学中经常作的诸如无重量的弦线、无摩擦的滑轮及质点等假设相似．

定义热库为一个质量很大的物体，它能无限制地吸收或放出热量；而其自身的热力学坐标却不发生可察觉的变化．热库内所发生的变化如此缓慢和微小，以致决不会有耗散性作用产生．因而，当热量进入或离开热库时，热库内发生的变化与等量的热量可逆性地转移时所引起的变化相同．

在实验室里，有可能接近进行可逆过程所必需的条件．例如，如果把气体盛在一个有良好润滑的活塞的汽缸内，让它克服这样一个阻力而很缓慢地膨胀，这个阻力可以来自悬挂在无摩擦滑轮上的物体，或来自一个理想弹簧，这时气体就经历一个近似的可逆过程．类似的考虑也适用于丝和表面膜．

电池中电的可逆传输可以设想如下．假设电动机绕组的电阻可以忽略不计，开动电动机，直到它的反电动势与电池电动势仅有微小的差值．再设想电动机与一悬挂在无摩擦滑轮上的物体耦合或与一理想弹簧耦合．如果电池自身及连结到电动机上去的电线都没有可以察觉的电阻，则发生可逆的电传输．

为了得到关于热力学体系平衡态的结论，通常必须进行

通过这些状态的某种过程。仅仅假设过程是准静态过程，常常还不够；因为如果有耗散性过程存在，那么相邻体系（包壳、容器、环境）就可能出现热流和内能变化，从而限制论证的有效性。为了确保只考虑体系的平衡态——不必考虑在体系自身内或某个相邻的其它物体内消耗功的效应——引用可逆过程的概念是有用的，虽然这个假设有时显得有点苛刻。

7-7 可逆绝热面的存在

到现在为止，我们从热力学第二定律得到的唯一结果是自然界自发过程的不可逆性。为了引出进一步的结论，通常可沿两条途径进行：卡诺、开尔文及克劳修斯的工程法和希腊数学家克喇氏的公理法[1]。工程法以第二定律的开尔文-普朗克表述或与之相当的克劳修斯表述为基础。它首先从定义一个特别简单的可逆循环（称为卡诺循环）开始，接着证明，按照这个循环运转于两个温度不同的热库之间的热机，其效率大于在同样两个热库之间运转的任何其它热机的效率。在证明了所有工作于同样两个热库的卡诺热机的效率相等而与进行循环的物质无关之后，定义了与任何特定类型温度计性质无关的开尔文温标。然后导出克劳修斯定理，并进而证明有熵函数存在。工程法发展了第二定律的开尔文-普朗克表述或克劳修斯表述，它是严格的和普遍的。如果我们关心的是热机和致冷机的设计制造，就必须善于运用那些不管工作物质性质如何都成立的原理。然而，如果我们关心的是体系的行为、坐标、状态方程，属性、过程等，而不管它们在热机和致冷机汽缸中的用途，则最好采用与实际体系的坐标和方程更密切相关的方法。

---

1) C. Caratheodory, *Math. Ann.* **67**: 355 (1909) (in German).

在二十世纪头十年里，克喇氏提出了下述公理来代替第二定律的开尔文-普朗克表述和克劳修斯表述．这个公理是：具有任意个热力学坐标的体系，在它的任一平衡态附近(不论多近)，必有不能经由可逆绝热过程达到的态存在．克喇氏证明了如何从这个公理出发导出开尔文温标以及工程法的其它每一个结论．有些物理学家（如 Born, Ehrenfest, Landè）认识到克喇氏工作的重要性，但是由于处理克喇氏公理所需要的数学比有关热机和致冷机输出和输入的简单计算要困难得多，所以物理学家迟迟不采用他的方法．近年来，主要由于 Pippard, Turner, Landsberg 和 Sears[1] 的努力，克喇氏法的数学工具大为简化．现在看来，连这个公理本身似乎也可完全不要．克喇氏公理的全部结果都可直接由第二定律的开尔文-普朗克表述得到．

我们首先考虑一个简单体系．我们曾经着重指出，$đW$ 和 $đQ$ 都不是全微分；没有分别代表物体的功和热量的函数 W 和 Q．当一个体系可以由三个热力学坐标，比如，温度 t (任意温标)、广义位移 X 和广义力 Y 描述时，第一定律可以写成

$$đQ = dU - Ydx.$$

若状态方程已知，则只有两个坐标是独立的．

把 U 看作是 t 和 X 的函数，得

$$đQ = \left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_X dt + \left[-Y + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_t\right] dX,$$

式中 $(\partial U/\partial t)_X$, Y 和 $(\partial U/\partial X)_t$ 都是 t 和 X 的已知函数．对于这个体系，可逆绝热过程由方程

1) A. B. Pippard, *Elements of Classical Thermodynamics*, Cambridge University Press, New York, 1957, p. 38; L. A. Turner, *Am. J. Phys.*, **28**: 781 (1960); P. T. Landsberg, *Nature*, **201**: 485 (1964); F. W. Sears, *Am. J. Phys.*, **31**: 747 (1963) .

$$\left(\frac{\partial U}{\partial t}\right)_X dt + \left[-Y + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_t\right] dX = 0 \qquad (7\text{-}1)$$

表示. 解出 dt/dX, 得

$$\left(\frac{dt}{dX}\right)_{ad} = \frac{Y - (\partial U/\partial X)_t}{(\partial U/\partial t)_X}.$$

右端作为 t 和 X 的函数是已知的,因而代表 tX 图上绝热曲线斜率的微商 dt/dX, 在所有点上也是已知的. 因此, 方程(7-1)的解构成一族曲线, 其中通过任一确定点的曲线可以写成

$$\sigma(t, X) = 常数.$$

对常数指定各种不同的数值便得到一组曲线. 在这里, 表示可逆绝热过程的曲线族 $\sigma(t, X) =$ 常数的存在是从下述事实得出的: 我们所讨论的体系遵从热力学第一定律, 而又只需用两个独立坐标描述.

当需要三个或更多的独立坐标描述体系时, 情况就完全不同了. 我们必须运用热力学第二定律才能得出结论: 通过任一初态点, 所有可逆绝热过程都位于一个面上; 通过其它各初态的可逆绝热面确定一族互不相交的面.

考虑一体系,它由经验温度 t (无论用任何温标测量)、两个广义力 Y, Y' 和两个相应的广义位移 X, X' 等五个热力学坐标描述. 对于这种体系的可逆过程,第一定律为

$$dQ = dU - YdX - Y'dX'.$$

因为有两个状态方程存在,五个坐标中只有三个是独立的.先选取 U, X 和 X' 为独立坐标. 这里选择三个独立变量的体系有两个理由: (1) 可以用简单的三维图, (2) 所得的关于微分 dQ 的一切数学性质对于独立变量多于三个或少于三个的体系同样成立.

图 7-3 中三个独立变量 U, X 和 X' 沿三个垂直轴画

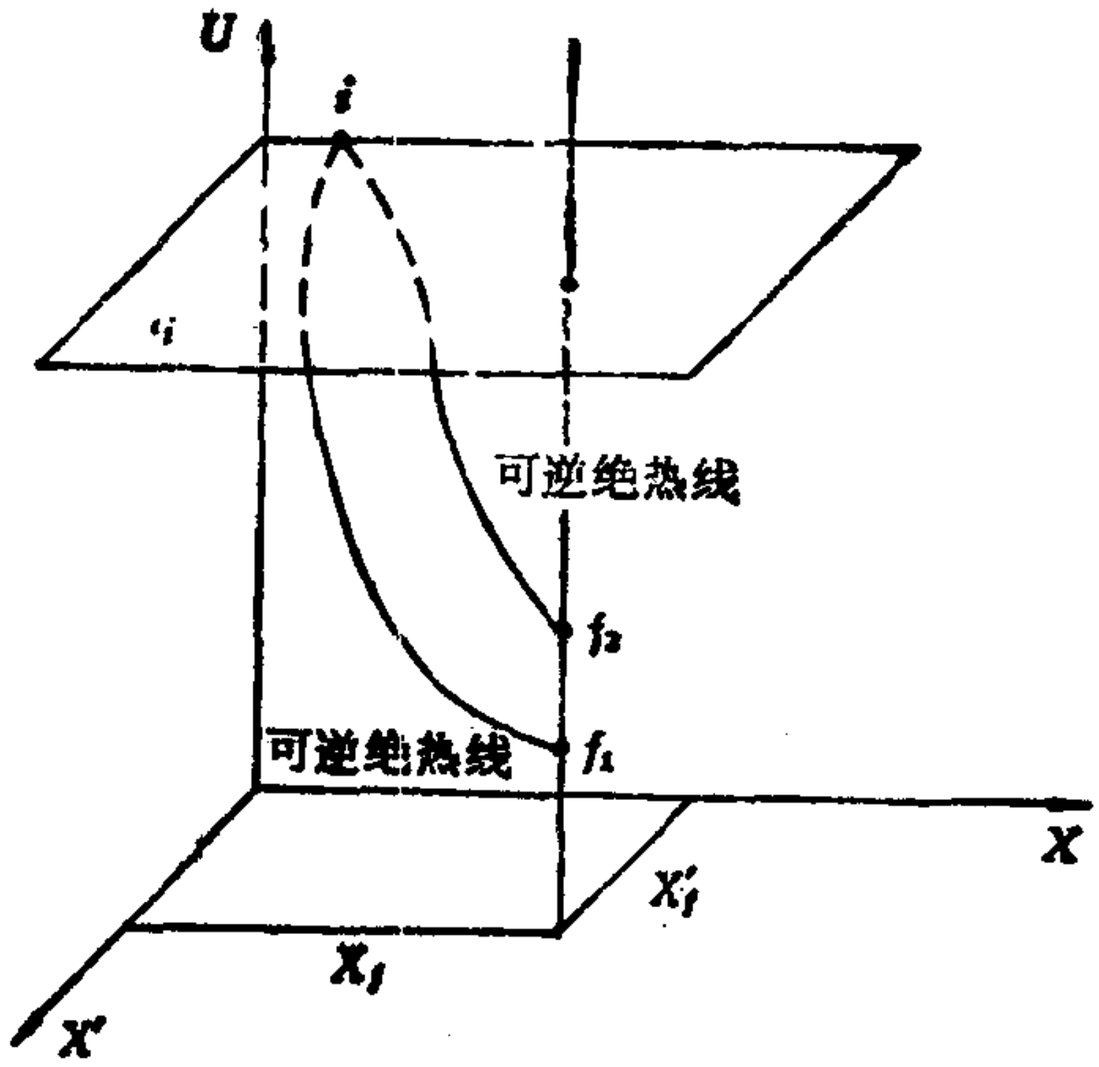


图 7-3　f_1 和 f_2 位于 X 和 X' 等于常数的直线上. 从 i 出发，不可能经由可逆绝热过程既达到 f_1 点又达到 f_2 点

出，并标出了一任选的平衡态 i. 令 f_1 是体系自 i 出发经由一可逆绝热过程可以达到的平衡态. 通过 f_1 作一条 X 和 X' 等于常数的垂线. 令 f_2 是这条垂线上任一另外的平衡态. 现在我们来证明，自态 i 出发不可能经过可逆绝热过程既达到态 f_1 又达到态 f_2. 假设体系既能沿可逆绝热路径 $i \to f_1$ 进行，又能沿可逆绝热路径 $i \to f_2$ 进行. 令体系从 i 出发经过 f_1 达到 f_2，再沿 $f_2 \to i$ 回到态 i；其中 $f_2 \to i$ 是可逆路径，故可以沿两个方向进行. 因为 f_2 在 f_1 上方，故体系在 X 和 X' 等于常数这段过程中，内能增加了，但是没有作功. 由第一定律得知，在过程 $f_1 \to f_2$ 中一定吸收了热量 Q. 然而在可逆绝热过程中不传热只作功 W. 在整个 if_1f_2i 循环中，能量没有变化，故 $Q=W$；这样一来，体系就进行了这样一个循环，其唯一的效应是吸收热量并使之完全转换为功. 因为这违反第二定律的开尔文-普朗克表述，故 f_1，f_2 两点不可能都由可逆绝热过程达到，所以，自 i 出发经由可逆绝热过程只能达到 X 和 X' 等于

常数直线上的一个点.

对于另一垂线 (不同的 X_i 和 X'_i), 将有另一个点，可自 i 出发，经由可逆过程而达到该点，如此类推. 图 7-4 画出了几个这样的点 f_1, f_2 等. 由 i 出发经由可逆绝热过程可以达到的全部点的轨迹是一个维数比三小一的空间，换句话说，这些点处在一个二维曲面上. 若体系由四个独立坐标描述，则自任一平衡态 i 出发经过可逆绝热过程所能达到的诸态将处在一个三维超曲面上，以此类推.

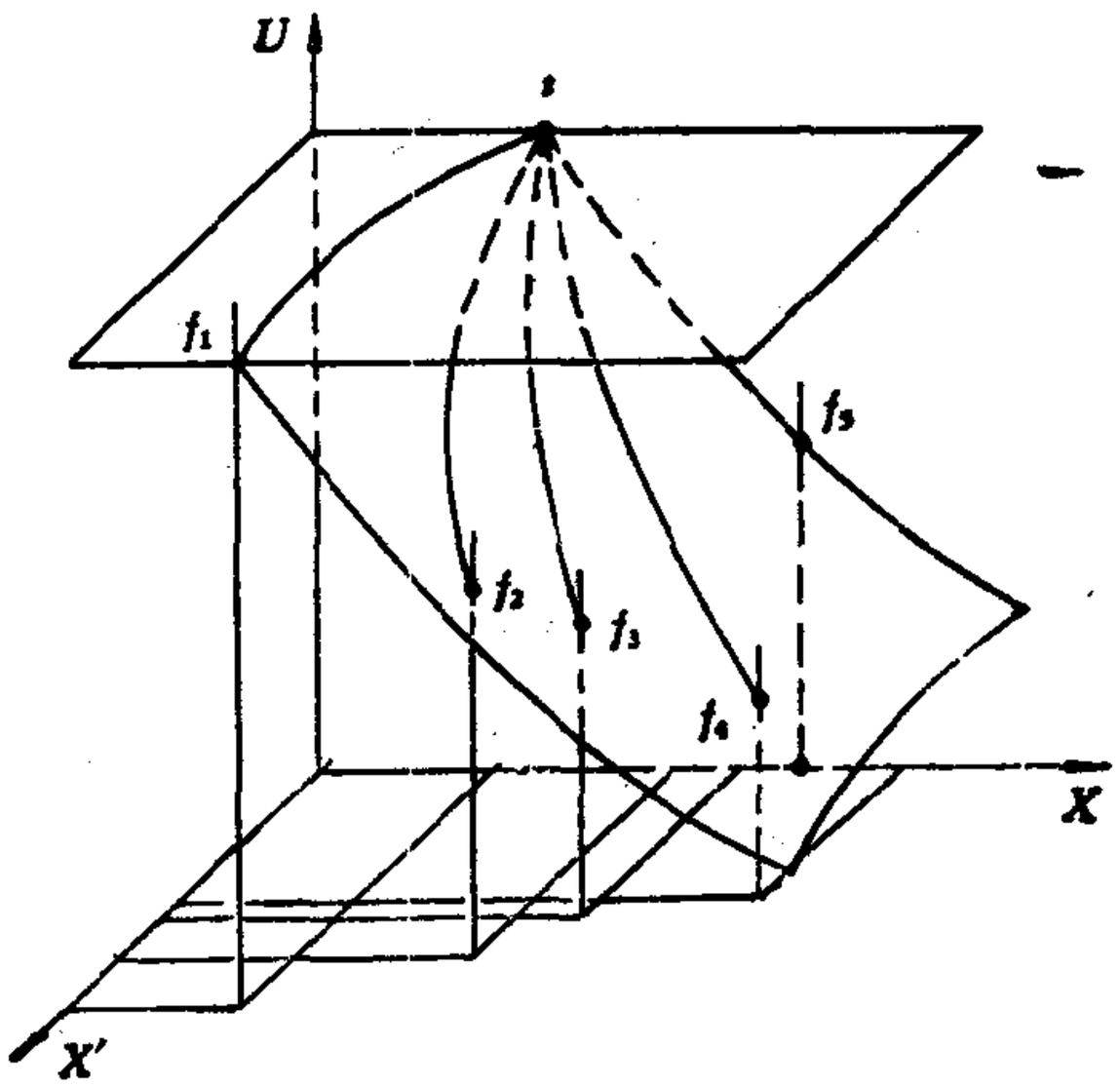


图 7-4　自 i 出发，经由可逆绝热过程能够到达的所有状态处于一个曲面上

在下文中，选择经验温标 t 代替内能 U 作为一个独立坐标将更为方便. 对于一个给定的态 i，既然已经证明在 UXX' 空间中有一可逆绝热曲面存在，那么这样的曲面必然也在 tXX' 空间中存在，尽管它们的形状可能完全不同.

对于有三个独立坐标 t, X 和 X' 的体系，自 i 出发经可逆绝热过程能够到达的一切平衡态所构成的二维曲面可由方程

$$\sigma(t, X, X') = 常数 \qquad (7\text{-}2)$$

表示. 式中 σ 是一个特定函数. 与其它初始态相对应的曲面,由不同的常数值表示.

各可逆绝热曲面互不相交. 因为如果它们相交(图 7-5),则自二曲面交线上的一个初始平衡态 i 出发,就能沿可逆绝热路径到达 X_f 相同和 X'_f 相同的两个不同的终态 f_1 和 f_2; 我们刚才已经证明,这是不可能的.

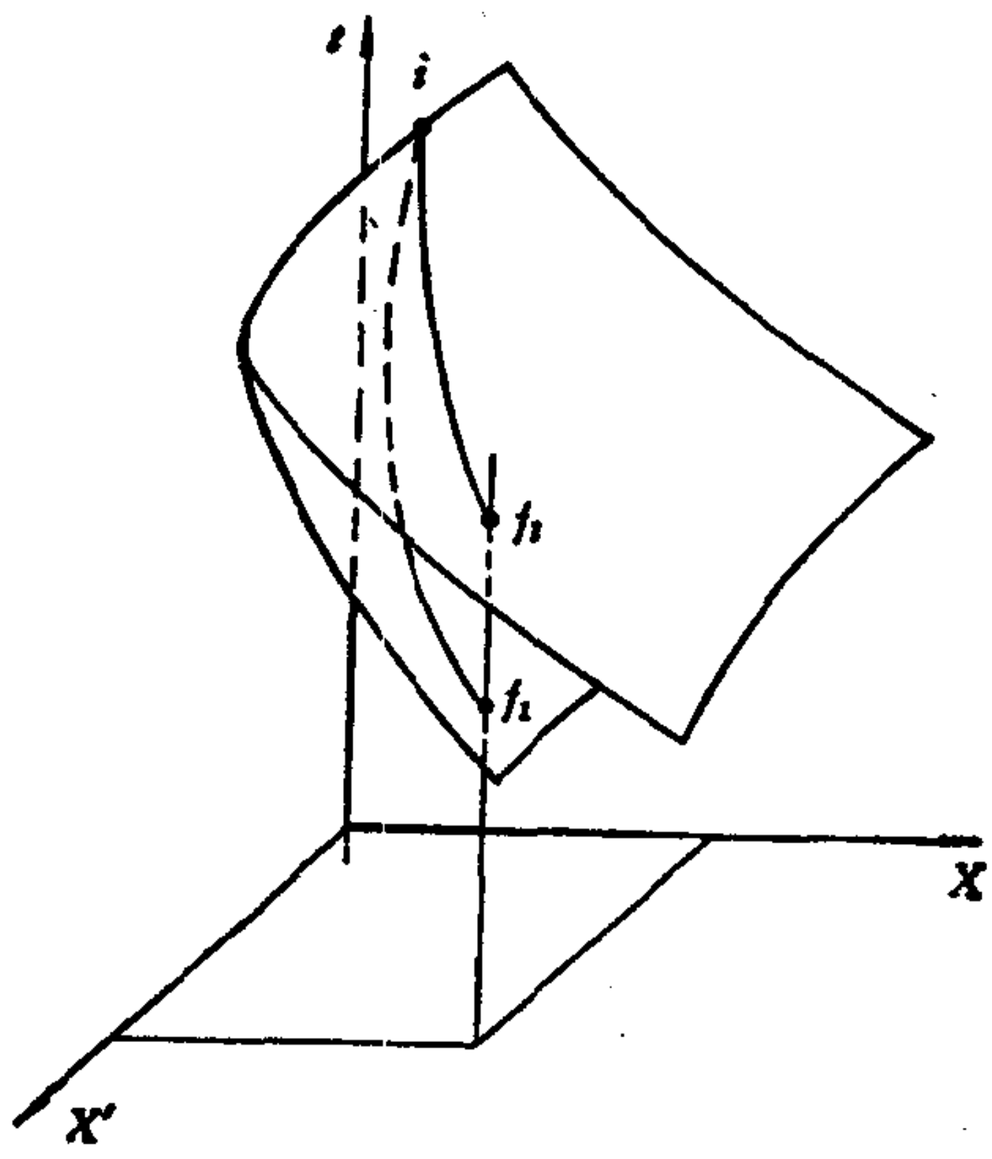


图 7-5 若二可逆绝热曲面可以相交,则 tf_1f_2i 循环
违反热力学第二定律

7-8 $đQ$ 的可积性

考虑一个体系,它的坐标是经验温度 t, 两个广义力 Y, Y' 和两个广义位移 X, X'. 对于可逆过程,第一定律由方程

$$đQ = dU - YdX - Y'dX' \qquad (7\text{-}3)$$

表示,式中 U, Y 和 Y' 是 t, X 和 X' 的函数. t, X, X' 空间可以分成一系列互不相交的可逆绝热曲面

$$\sigma(t, X、X') = 常数.$$

这里常数可以取不同的值. 空间中任一点可由指定 σ 及 X、X' 的一组值决定,所以我们可以把内能函数 U 看作 σ, X, X' 的函数. 于是有

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{X,X'} d\sigma + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_{\sigma,X'} dX + \left(\frac{\partial U}{\partial X'}\right)_{\sigma,X'} dX'$$

和

$$\begin{aligned} đQ = &\left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{X,X'} d\sigma + \left[-Y + \left(\frac{\partial U}{\partial X}\right)_{\sigma,X}\right] dX \\ &+ \left[-Y' + \left(\frac{\partial U}{\partial X'}\right)_{\sigma,X}\right] dX'. \end{aligned} \tag{7-4}$$

由于坐标 σ, X 和 X' 都是独立变量, 所以这个方程对于 $d\sigma$, dX 和 dX' 的一切值都必须成立. 假设其中两个微分 $d\sigma$ 和 dX 为零,但 dX' 不为零.条件 $d\sigma = 0$ (即 $\sigma =$ 常数)正是可逆绝热过程的条件, 而在可逆绝热过程中 $đQ = 0$, 所以 dX' 的系数也一定是零. 若取 $d\sigma$ 和 dX' 为零, 根据同样的理由可得 dX 的系数也一定是零. 因此,为了既能使坐标 σ, X, X' 是独立变量, 又能使 $d\sigma$ 为零时 $đQ$ 为零, $đQ$ 的方程必能化简成下面的形式

$$đQ = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{X,X'} d\sigma. \tag{7-5}$$

定义函数 λ 为

$$\lambda = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{X,X'}, \tag{7-6}$$

我们得到结果

$$\boxed{đQ = \lambda d\sigma.} \tag{7-7}$$

按照 λ 的定义 [(7-6) 式], λ 是 σ, X 和 X' 的函数. 因为 σ 是 t, X 和 X' 的函数, 故可消去 X', 而得出 λ 是 t, σ 和 X 的

函数.

从方程（7-7）可见，函数 $1/\lambda$ 是一个积分因子：当 dQ 乘以 $1/\lambda$ 时，就得到全微分 $d\sigma$。一个

$$P\,dx + Q\,dy + R\,dz + \cdots$$

型的无穷小量叫做线性微分式，或 Pfaffian 表示式。一般说来，当一个线性微分式含有三个或三个以上独立变量时，是没有积分因子的。只是因为有第二定律存在，dQ 的微分式才在涉及具有任意个独立坐标的物理体系时都具有积分因子.

两个无限邻近的可逆绝热面示于图 7-6，其中一个面由

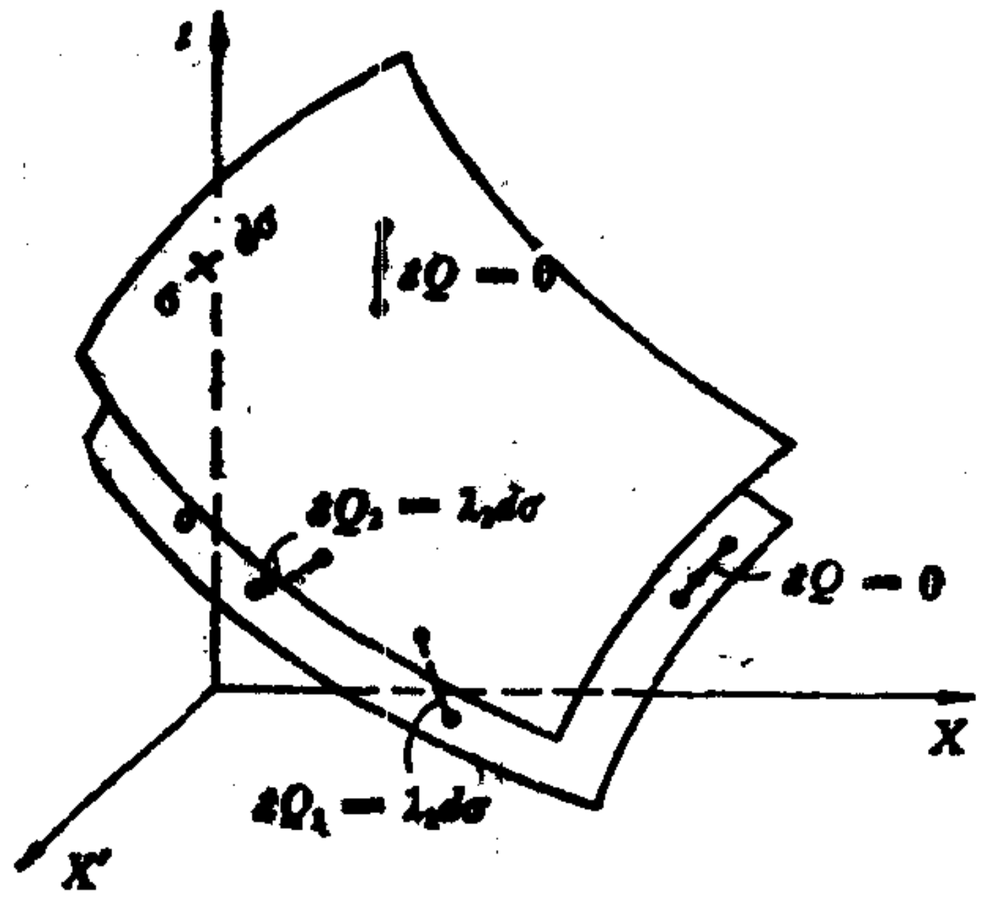


图 7-6　两个无限邻近的可逆绝热面。当过程由连结此二面的曲线代表时，传热 $dQ = \lambda d\sigma$

函数 σ 的一个常数值表征，另一个面由略为不同的值 $\sigma + d\sigma$ 表征。每一曲面上的曲线所代表的过程，$dQ = 0$。然而，当一可逆过程是由一条连接这两个面的曲线所代表时，则有热量 $dQ = \lambda d\sigma$ 被传递。连结该二曲面的所有曲线所代表的诸过程，其 $d\sigma$ 相同，但 λ 值不同.

7-9 λ 的物理意义

可以选来连结图 7-6 所示的二相邻可逆绝热曲面的无限小过程，其 σ 的变化都相同，但是这种变化是在不同的 λ 值下发生的，因为 λ 是 t, σ, X 的函数. 为了找出 λ 与温度的关系，让我们回到温度的基本概念：温度是决定一体系与别的体系热平衡的属性.考虑两个各有三个独立坐标(为了数学上的普遍性)的体系，它们通过透热壁相互接触，如图 7-7 所示. 假设这两个体系在所有时刻都互为热平衡，有共同的温度 t，因而它们合在一起，构成一个具有五个独立坐标的合成体系.

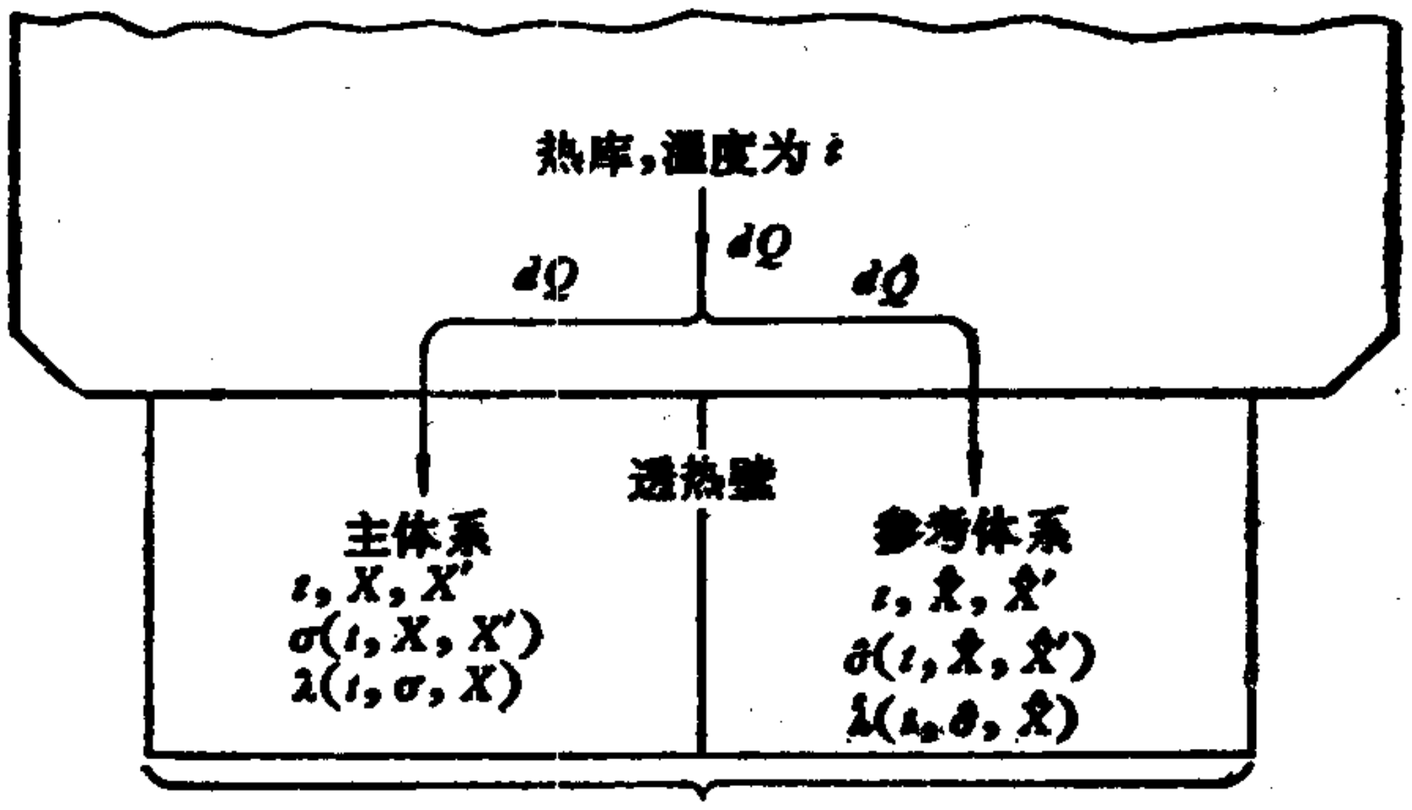


图 7-7 两个互为热平衡的体系构成一合成体系，从热库吸取热量

1. 主体系. 三个独立坐标是 t, X, X'，各可逆绝热曲面由 t, X, X' 的函数 σ 的不同值确定. 当热量传递为 dQ 时，σ 改变 $d\sigma$，且 $dQ = \lambda d\sigma$. 这里 λ 是 t, σ 和 X 的函数.

2. 参考体系[1]. 三个独立坐标是 t, $\hat{X}$ 和 $\hat{X}'$，各可逆绝热

1) 在参考体系符号上面加的区别符号叫做音调符号.

曲面由 t, $\hat{X}$, $\hat{X}'$ 的函数 σ 的不同值决定. 当热量传递为 $\hat{d}\hat{Q}$ 时, $\hat{\sigma}$ 改变 $d\hat{\sigma}$, 且 $\hat{d}\hat{Q} = \hat{\lambda}d\hat{\sigma}$. 这里 $\hat{\lambda}$ 是 t, $\hat{\sigma}$ 和 $\hat{X}$ 的函数.

3. 合成体系. 五个独立坐标是 t, X, X', $\hat{X}$ 和 $\hat{X}'$, 各可逆绝热超曲面由这些独立坐标的函数 σ 的不同值确定.

利用主体系的 σ 方程, 可将 X' 表示成 t, σ 和 X 的函数. 同样, 利用参考体系的 $\hat{\sigma}$ 方程可将 $\hat{X}'$ 表示成 t, $\hat{\sigma}$ 和 $\hat{X}$ 的函数. 这样就可以把带撇的量 X' 和 $\hat{X}'$ 从合成体系的 σ 表达式中消去, 而把 σ 看作 t, σ, $\hat{\sigma}$, X 和 $\hat{X}$ 的函数. 对于二相邻可逆绝热超曲面 σ 和 $\sigma + d\sigma$ 之间的无穷小过程, 传热 $\delta Q = \lambda d\sigma$, 这里 λ 也是 t, σ, $\hat{\sigma}$, X 和 $\hat{X}$ 的函数. 故有

$$d\sigma = \frac{\partial \sigma}{\partial t} dt + \frac{\partial \sigma}{\partial \sigma} d\sigma + \frac{\partial \sigma}{\partial \hat{\sigma}} d\hat{\sigma} + \frac{\partial \sigma}{\partial X} dX + \frac{\partial \sigma}{\partial \hat{X}} d\hat{X}. \tag{7-8}$$

假设在一个可逆过程中, 合成体系和外热库之间的传热为 δQ, 其中传给主体系和参考体系的热量分别为 δQ 和 $\hat{\delta}\hat{Q}$. 于是有

$$\delta Q = \delta Q + d\hat{Q}$$

和

$$\lambda d\sigma = \lambda d\sigma + \hat{\lambda} d\hat{\sigma},$$

或

$$d\sigma = \frac{\lambda}{\lambda} d\sigma + \frac{\hat{\lambda}}{\lambda} d\hat{\sigma}. \tag{7-9}$$

比较 $d\sigma$ 的两个表达式 (7-8) 和 (7-9), 得

$$\frac{\partial \sigma}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial X} = 0, \quad \frac{\partial \sigma}{\partial \hat{X}} = 0.$$

所以, σ 与 t, X 及 $\hat{X}$ 无关, 仅与 σ 和 $\hat{\sigma}$ 有关, 即

$$\sigma = \sigma(\sigma, \hat{\sigma}). \tag{7-10}$$

再次比较 $d\sigma$ 的两个表达式, 我们看到

$$\frac{\lambda}{\lambda}=\frac{\partial\sigma}{\partial\sigma}\quad 和\quad \frac{\hat{\lambda}}{\lambda}=\frac{\partial\sigma}{\partial\hat{\sigma}}. \tag{7-11}$$

因此，λ/λ 和 $\hat{\lambda}/\lambda$ 这两个比值也与 t，X 及 $\hat{X}'$ 无关。这两个比值只与各 σ 有关，但是各个 λ 一定还与温度有关。（例如，若 λ 只与 σ 有关而与其它任何量无关，则由于 $\mathrm{d}Q=\lambda d\sigma$，$\mathrm{d}Q$ 应等于 $f(\sigma)d\sigma$，就成为一个全微分！）因此，为了既使每个 λ 都与温度有关，同时 λ 的两个比值又只与各 σ 有关，各 λ 必须具有如下结构：

$$\lambda=\phi(t)f(\sigma),$$
$$\hat{\lambda}=\phi(t)\hat{f}(\hat{\sigma}), \tag{7-12}$$

和

$$\lambda=\phi(t)g(\sigma,\hat{\sigma}).$$

式中，$\phi(t)$ 是经验温标 t 的任意函数（量 λ 不能含有 X，$\hat{\lambda}$ 也不能含有 $\hat{X}$，因为 λ/λ 和 $\hat{\lambda}/\lambda$ 必须只是 σ 和 $\hat{\sigma}$ 的函数。）

下面我们把主体系当作有任意个独立坐标的任何体系的代表来单独进行讨论。从方程 (7-12) 的第一式得

$$\boxed{\mathrm{d}Q=\phi(t)f(\sigma)d\sigma.} \tag{7-13}$$

$f(\sigma)d\sigma$ 是全微分，故量 $1/\phi(t)$ 是 $\mathrm{d}Q$ 的积分因子。这是一个极不寻常的情况：不仅任何体系的 $\mathrm{d}Q$ 都有积分因子存在，而且这个积分因子只是温度的函数，并且对于一切体系都是同一个函数！$\phi(t)$ 的这个普适性质使得我们可以定义一种绝对温度。

对于具有两个独立变量的体系，$\mathrm{d}Q$ 总有积分因子存在而与第二定律无关。这一事实自然是饶有兴趣的。但是，仅当证明了这个积分因子只是温度的函数，并且对于所有体系都是同一个函数之后，才在物理学中确立了它的重要性。

7-10 开尔文温标

考虑有三个独立变量 t，X 和 X' 的体系。图 7-8 画出了

它的两个等温面和两个可逆绝热面．假设在体系和温度为 t 的热库之间可逆而等温地传递了热量 dQ，体系从可逆绝热曲面 σ_{I} 上的一个态 b 变到另一个可逆绝热曲面 σ_{II} 上的另一个态 c．由于方程 (7-13) 告诉我们 $dQ = \phi(t)f(\sigma)d\sigma$，故有

$$Q = \sigma(t)\int_{\sigma\mathrm{I}}^{\sigma\mathrm{II}} f(\sigma)d\sigma \quad (t \text{ 恒定}).$$

对于在这同样两个可逆绝热面之间，在温度 t_3 下的任一可逆等温过程 $a \to d$，热量 Q_3 是

$$Q_3 = \sigma(t)\int_{\sigma\mathrm{I}}^{\sigma\mathrm{II}} f(\sigma)d\sigma \quad (t_3 \text{ 恒定}).$$

取 Q 对 Q_3 的比值，得

$$\frac{Q}{Q_3} = \frac{\phi(t)}{\phi(t_3)} = \frac{\text{温度的函数，温度取传热 } Q \text{ 时的值}}{\text{温度的同一函数，温度取传热 } Q_3 \text{ 时的值}};$$

因而我们可以用下面的关系式定义两个开尔文温度的比值 T/T_3：

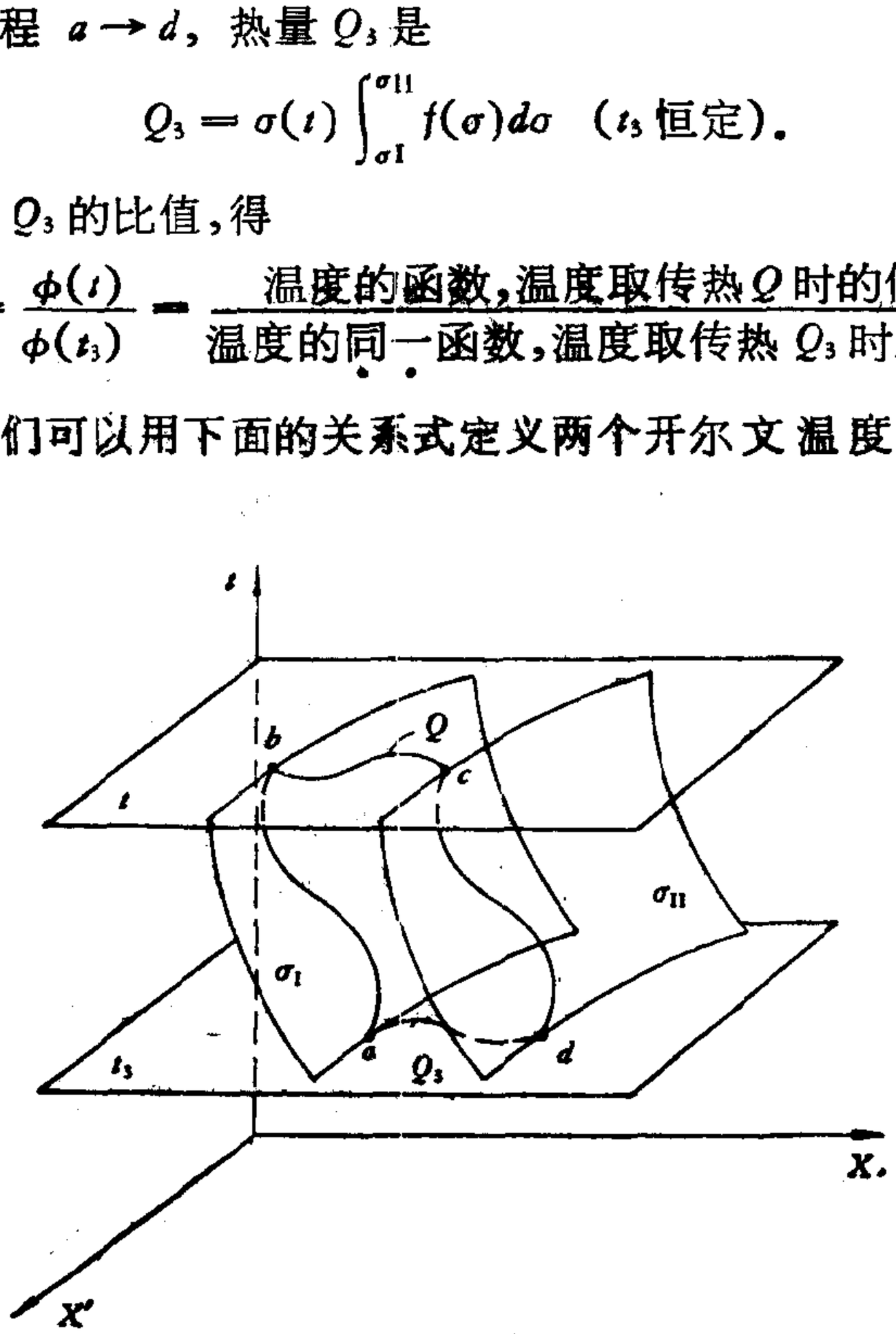


图 7-8　在两个可逆绝热曲面 σ_{I} 和 σ_{II} 之间的两个等温传热过程：在温度 t 从 b 到 c，传热 Q；在温度 t_3 从 a 到 d

$$\frac{Q\,(\text{在}\,\sigma_{\mathrm{I}}\,\text{和}\,\sigma_{\mathrm{II}}\,\text{之间，温度为}\,T\,\text{时})}{Q_3\,(\text{在}\,\sigma_{\mathrm{I}}\,\text{和}\,\sigma_{\mathrm{II}}\,\text{之间，温度为}\,T_3\,\text{时})}=\frac{T}{T_3}. \tag{7-14}$$

这样，开尔文温标上两个温度之比，等于在同样两个可逆绝热曲面之间在这两个温度下所传递的热量之比. 可以看出，开尔文温标与任何特定物质的特殊性质无关. 所以，开尔文温标补充了理想气体温标的不足.

任意选取温度 T_3 是水的三相点（标准固定点），并令 T_3 的值为 273.16 开，则开尔文温度的定义为

$$\boxed{T=273.16\ \text{开}\ \frac{Q}{Q_{TP}}}\quad(\text{在同样两个可逆绝热曲面之间}). \tag{7-15}$$

因此，为了测量开尔文温度，就必须测量或计算在同样两个可逆绝热曲面之间在未知温度下和在水三相点温度下进行的可逆等温过程中所传递的热量. 比较这个方程和理想气体温度的对应的方程（见 5-1 节），

$$\theta=273.16\,\frac{\lim(PV)}{\lim(PV)_{TP}},$$

可以看到，在开尔文温标中，Q 起着“测温属性”的作用. 不过，这并没有使开尔文温标隶属于任意选用的温度计之坐标的缺点，因为 Q/Q_3 与体系的性质无关.

从 (7-15) 式可以得出结论，在两个给定的可逆绝热曲面之间等温地传递的热量随温度降低而减少. 反之，Q 越小，所对应的 T 就越低. Q 的最小可能值是零，它所对应的 T 就是绝对零度. 这样，如果体系在两个可逆绝热曲面之间经历了一个没有热量传递的可逆等温过程，则该过程进行时的温度叫做绝对零度.

应当注意，绝对零度的定义对于所有物质都成立，所以它与任何一种任意选用的物质的特殊性质无关. 此外，这个定

义采用的是纯宏观概念，丝毫不涉及分子或分子能量. 关于绝对零度在实验上能否达到的问题，我们将推迟到最后一章中讨论.

7-11 理想气体温度和开尔文温度的相等性

为了使所得结论具有普遍性，本章中大多数讨论都采用具有三个或三个以上独立坐标的体系. 然而，在热力学的实际应用中，最常碰到的体系不多于两个独立变量. 在这种情况下，等温面和可逆绝热面都退化为平面曲线，例如图 7-9 中画出的理想气体 θV 图上的那些曲线.

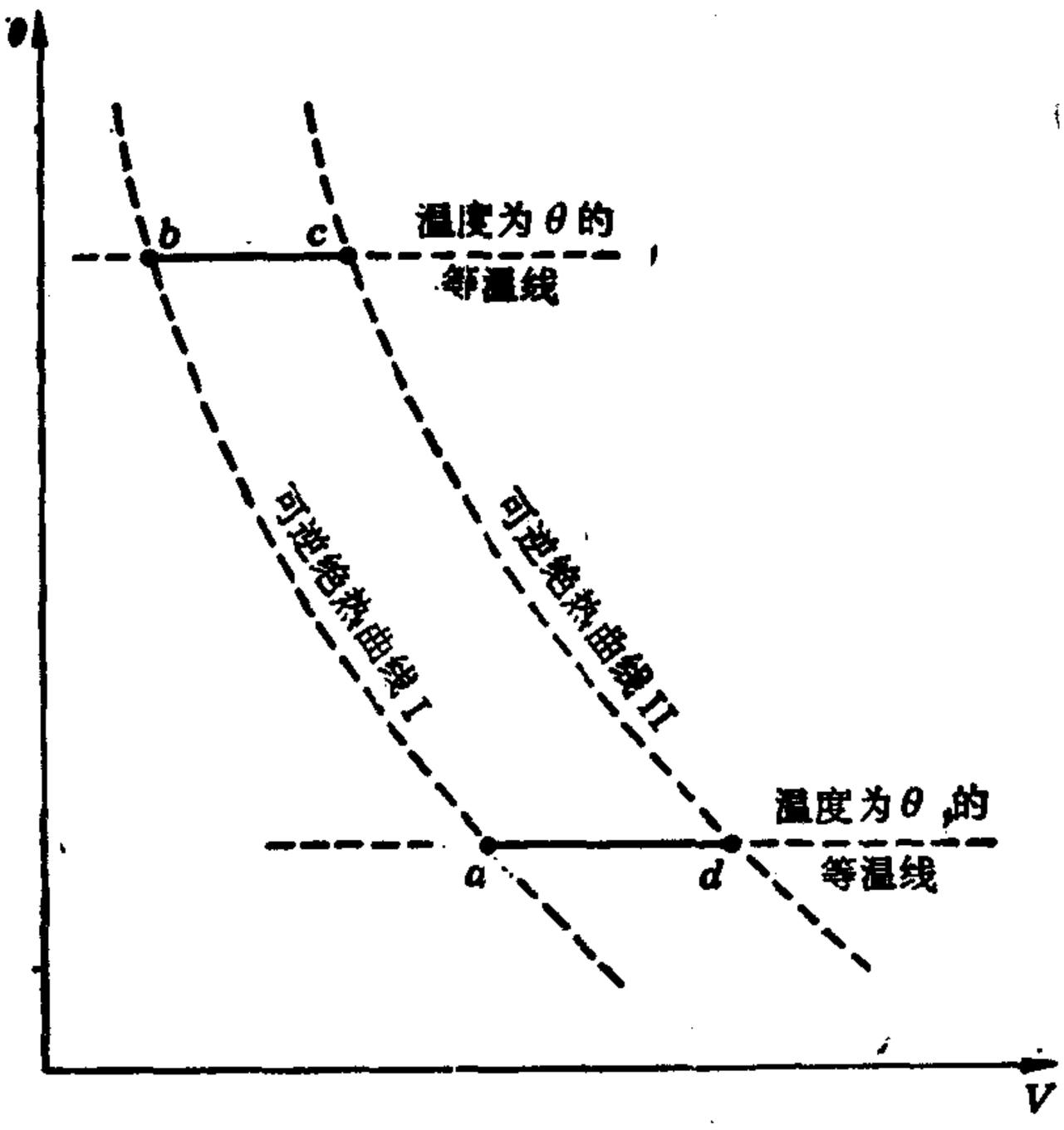


图 7-9 在理想气体的两条可逆绝热曲线之间的两条等温线，温度分别为 θ 和 θ'. 循环 abcda 是卡诺循环

对于理想气体的任何无穷小过程，第一定律可以写成

$$dQ = C_V d\theta + PdV.$$

把这个方程应用于等温过程 $b \to c$，得出传递的热量为

$$Q = \int_{V_b}^{V_c} PdV = nR\theta \ln \frac{V_c}{V_b}.$$

同样，对于等温过程 $a \to d$，传递的热量为

$$Q = nR\theta_3 \ln \frac{V_d}{V_a}.$$

故

$$\frac{Q}{Q_3} = \frac{\theta \ln (V_c/V_b)}{\theta_3 \ln (V_d/V_a)}.$$

因为过程 $a \to b$ 是绝热的，所以对于任一无穷小段，可以写出

$$C_V d\theta = -PdV = -\frac{nR\theta}{V} dV.$$

自 a 到 b 积分得

$$\frac{1}{nR} \int_{\theta_3}^{\theta} C_V \frac{d\theta}{\theta} = \frac{V_a}{V_b}.$$

同样，对于绝热过程 $d \to c$，有

$$\frac{1}{nR} \int_{\theta_3}^{\theta} C_V \frac{d\theta}{\theta} = \ln \frac{V_d}{V_c}.$$

故

$$\ln \frac{V_a}{V_b} = \ln \frac{V_d}{V_c} \quad 和 \quad \ln \frac{V_c}{V_b} = \frac{V_d}{V_a}.$$

所以，最后得

$$\frac{Q}{Q_3} = \frac{\theta}{\theta_3}.$$

由于开尔文温标也是根据同类的方程定义的，故有

$$\frac{\theta}{\theta_3} = \frac{T}{T_3}.$$

若 θ 和 T 是指任一温度，θ_3 和 T_3 是指水的三相点温度，则

$$\theta_{TP} = T_{TP} = 273.16 \text{ 开},$$

和

$$\boxed{\theta = T.} \tag{7-16}$$

所以开尔文温度在数值上等于理想气体温度，并且在适当的温区可用气体温度计来进行测量.

习　　题

7-1 一气体装在一汽缸-活塞组合装置中，在下列五种情况下，断定 (1) $dW = -PdV$ 是否正确；(2) 过程是可逆的，准静态的还是不可逆的：

(a) 没有外压力作用在活塞上，在活塞与汽缸之间也没有摩擦存在.

(b) 没有外压力，摩擦很小.

(c) 以大于分子平均速率的速率将活塞快速拉出.

(d) 调节摩擦的大小，使气体缓慢膨胀.

(e) 没有摩擦，但调节外压力使气体缓慢膨胀.

7-2 继续 7-7 节初关于二独立变量体系的推理，证明 dQ 的表示式可以有积分因子.

7-3 考虑下面的微分式（Pfaffian，式）

$$yzdx + dy + dz.$$

为了确定是否存在积分因子，我们必须考察 Pfaffian 方程

$$yzdx + dy + dz = 0 \tag{P7-1}$$

的可能解.

(a) 固定 x 不变，证明所得到的方程有解

$$y + z = F(x),$$

但这不是方程（P7-1）的解.

(b) 固定 z 不变，证明所得的方程有解

$$y = G(x)e^{-zx},$$

但这不是方程（P7-1）的解.

(c) 这两个截面（x = 常数和 z = 常数）形成一个光滑面吗？

(d) 有积分因子存在吗？

7-4 确定 Pfaffian 方程

$$ydx + xdy + 2xdx = 0$$

是否有解;若有解,试求曲面族的方程.

7-5 考虑 Pfaffian 式

$$a^2y^2z^2dx + bz^2x^2dy + c^2x^2y^2dz.$$

(a) 用猜测和验算的办法,找出一个积分因子.

(b) 令该微分式为零,求满足所得 Pfaffian 方程的曲面族的方程.

7-6 由方程 (7-12) 中 $\hat{\lambda}$ 的表示式,可写出 $d\hat{Q}=\varphi(t)\hat{f}(\hat{\sigma})d\hat{\sigma}$,这与方程 (7-13) 的形式相同. 然而,倘若 $g(\sigma,\hat{\sigma})=f(\sigma)$,则由 λ 的表达式得到的 dQ 表达式,其形式也与 (7-13) 式相同. 本题的目的在于引入证明 $g(\sigma,\hat{\sigma})$ 对 σ 的函数关系的方法.

(a) 证明

$$f = g\frac{\partial\sigma}{\partial\sigma} \text{ 和 } \hat{f} = g\frac{\partial\sigma}{\partial\hat{\sigma}}.$$

(b) 将 f 对 $\hat{\sigma}$ 求导数并令其为零. 将 $\hat{f}$ 对 σ 求导数也令其为零.

(c) 把 (b) 中的两个方程相减.

(d) 把 (c) 改写成行列式并解释所得结果.

7-7 如图 7-8 和 7-9 所示,一卡诺循环包括一个可逆绝热过程从较低温度 T_C 到较高温度 T_H,然后在温度 T_H 处经一可逆等温过程传递热量 Q_H,再经一可逆绝热过程从 T_H 到 T_C,最后在 T_C 经一可逆等温过程传递热量 Q_C. 对下列各种情况定性地画出卡诺循环图:

(a) 理想气体,在 PV 图上.

(b) 与自己的蒸汽平衡的液体,在 PV 图上.

(c) 电动势只是温度的函数的可逆电池,在 $\mathscr{E}Z$ 图上. 假设可逆绝热线的斜率为正.

(d) 遵从居里定律的顺磁物质,在 $\mathscr{H}M$ 图上. 假设在可逆绝热过程中,$\mathscr{H}/T$ 实际上是常数.

7-8 应用开尔文温标的定义于任一卡诺循环,计算

(a) 卡诺热机的效率.

(b) 卡诺致冷机的制冷系数.

7-9 保持 T_C 不变升高 T_H，或者保持 T_H 不变减小 T_C，问：哪种方法对于提高卡诺热机的效率更为有效?

7-10 设一气体的状态方程为 $P(v-b)=K\theta$，且其摩尔能量只是 θ 的函数. 使气体经历一卡诺循环,试证明 $\theta=T$.

7-11 在一个汽缸里，热容量为 c_v 的 1 摩尔理想气体与热容量为 c_v' 的 1 摩尔另一种理想气体由一绝热且无摩擦的活动活塞隔开. 若两种气体各自从两个温度不同的独立热库吸收热量 dq 和 dq'，则这个非均匀的合成体系吸收的总热量为

$$dQ=dq+dq'.$$

问：在什么情况下 dQ 有积分因子?

第八章　熵

8-1　熵的概念

在一有任意个独立的热力学坐标的体系中，从一给定的初态出发经由可逆绝热过程可以达到的所有状态都处于一个 $\sigma(t,X,X',\cdots)=$ 常数的曲面(或超曲面)上。可以设想，整个 $t,X,X'\cdots$ 空间被许多这种互不相交的曲面分割，其中任一个曲面对应于一个不同的 σ 值。在有热量 dQ 传递的可逆非绝热过程中，其状态由曲面 σ 上一点来代表的体系将发生变化，直到它的状态点处在另一曲面 $\sigma+d\sigma$ 上。我们已经看到，

$$dQ=\lambda d\sigma,$$

$1/\lambda$ 是 dQ 的积分因子，由

$$\lambda=\phi(t)f(\sigma)$$

给出。因而

$$dQ=\phi(t)f(\sigma)d\sigma.$$

根据开尔文温度的定义，有 $T/T'=dQ/dQ'$，而这两个热量传递过程的 $d\sigma$ 又相同，由此得出

$$T=k\phi(t),$$

式中 k 是一任意常数。为此，

$$\frac{dQ}{T}=\frac{1}{k}f(\sigma)d\sigma.$$

因为 σ 是 t，X，$X'\cdots$ 的一个实际函数，故右端是一个全微分，我们用 dS 表示；由此得

$$\boxed{dS=\frac{dQ_R}{T},} \tag{8-1}$$

式中的下标 R 是为了强调 dQ 必须是可逆传递的. 量 S 称为体系的熵，dS 是体系的无穷小熵变. 当体系的状态从 i 到 f 经历了一个有限的变化时，体系的熵变为

$$\boxed{S_f - S_i = {}_R\int_i^f \frac{dQ}{T}.} \tag{8-2}$$

体系的熵是热力学坐标的函数，它的变化等于 dQ_R/T 沿连结两个端点状态的任一可逆路径的积分. 了解下面一点是很重要的，即我们只定义了熵的变化，并没有定义绝对的熵值——这与内能函数的情况一样，内能的变化定义为绝热功，但内能的绝对数值并未定义.

沿一可逆循环对 (8-1) 式积分可以获得第三个关系式. 对于可逆循环，初态和终态的熵相同，故得

$$\boxed{{}_R\oint \frac{dQ}{T} = 0.} \tag{8-3}$$

这个等式称为克劳修斯定理.

熵的概念是由 R. J. 克劳修斯大约在十九世纪中叶首先引进理论物理学中的. 在此以前，关于热量和功之间的关系以及它们在热机运转中的作用，有许多混乱不清的地方. 伟大的法国工程师卡诺，Petit, Clément 和 Désormes 对于热力学第一定律仍然知之甚少. 卡诺认为，热机输出功是由一定量的热量离开高温热库和等量的热量进入低温热库的结果. Petit 和 Clément 在计算热机效率时只计及在动力冲程中作的功，而不象卡诺所坚持的那样去考虑整个循环中的功. Mendoza 曾经写道："热力学只是经过克拉珀龙、开尔文、和克劳修斯之手才从热机设计中分离出来，开始取得进展".

克劳修斯证明有熵函数存在. 为此，他首先导出了他的定理[方程 (8-3)；见习题 8-1]，然后把这个定理应用于由两

个平衡态 i 和 f 之间的一条可逆路径 R_1 及另一条使体系回到状态 i 的可逆路径 R_2 组成的循环. 对于这个循环,

$$\oint_R \frac{đQ}{T} = \int_{R_1,i}^{f} \frac{đQ}{T} + \int_{R_2,f}^{i} \frac{đQ}{T} = 0,$$

即

$$\int_{R_1,i}^{f} \frac{đQ}{T} = \int_{R_2,i}^{f} \frac{đQ}{T} = \text{与路径无关的常数}.$$

由此得出,有函数 S 存在,它的变化为

$$S_f - S_i = \int_{R,i}^{f} \frac{đQ}{T}.$$

克劳修斯定理的导出,这个定理所依据的卡诺热机的性质以及克劳修斯关于熵函数存在的推导,这每一步都与克喇氏法完全相当,同样普遍. 克喇氏法的唯一优点在于,它把注意力集中在体系、体系的坐标、体系的状态等上,而这些则是工程法容易忽视的方面. 物理学家和工程师应当懂得这两种观点.

8-2 理想气体的熵

若体系在一可逆过程中吸收一无限小量热量 dQ_R,则体系的熵变等于

$$dS = \frac{đQ_R}{T}.$$

把 $đQ_R$ 表示成各有关热力学坐标的微分之和并除以 T,再对所得的表达式积分,就得到体系的熵. 作为上述步骤的一个例子,我们来考虑理想气体 $đQ_R$ 的一个表达式

$$đQ_R = C_P dT - V dP.$$

除以 T 得

$$\frac{đQ_R}{T} = C_P \frac{dT}{T} - \frac{V}{T} dP,$$

或

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}.$$

现在我们来计算在一任选的参考状态(坐标为 T_r, P_r) 和任一其它状态(坐标为 T, P) 之间该气体的熵变 ΔS. 在这两个状态之间积分,得

$$\Delta S = \int_{T_r}^{T} C_P \frac{dT}{T} - nR\ln \frac{P}{P_r}.$$

假设参考态的熵为 S_r, 并对这个量任意选一个数值, 于是就可根据 $S - S_r = \Delta S$ 把熵 S 和另一个状态联系起来. 为了简化讨论,令 C_P 是常数. 于是有

$$S - S_r = C_P \ln \frac{T}{T_r} - nR\ln \frac{P}{P_r}.$$

这个式子可以改写成

$$S = C_P \ln T - nR\ln P + (S_r - C_P \ln T_r + nR\ln P_r).$$

用常数 S_0 表示括号内的量,最后得

$$S = C_P \ln T - nR\ln P + S_0.$$

用大量不同的数值代替 T 和 P, 可以算得大量对应的 S 值.将这些结果列成数表就构成熵表. 从熵表中单独取出任何一个数值都是没有意义的,然而两个数值之差就是实际的熵变.

现在让我们回到原来的微分方程

$$dS = C_P \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}.$$

为简单计,仍设 C_P 是常数. 作不定积分,得

$$S = C_P \ln T - nR\ln P + S_0,$$

式中 S_0 是积分常数. 这正好就是前面得到的方程. 因而, 我们看到,在对 dS 作不定积分时,我们并没有得到"绝对熵",得到的只是相对于一个未特别指定的参考态的熵, 这个参考态

的坐标包括在积分常数内．于是，对于理想气体，

$$\boxed{S = \int C_P \frac{dT}{T} - nR\ln P + S_0.} \tag{8-4}$$

为了计算理想气体的熵作为 T 和 V 的函数，我们采用理想气体 $đQ_R$ 的另一表达式．于是有

$$\frac{đQ_R}{T} = C_V \frac{dT}{T} + \frac{P}{T} dV,$$

和

$$dS = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}.$$

按照和前面同样的作法，我们得出相对于一未特别指定的参考态的熵的表达式为

$$\boxed{S = \int C_V \frac{dT}{T} + nR\ln V + S_0.} \tag{8-5}$$

如果 C_V 是常数，(8-5) 式变为

$$S = C_V \ln T + nR\ln V + S_0.$$

8-3 TS 图

对于在可逆过程的每一无限小段中进入体系的无限小热量 $đQ$，有方程

$$đQ_R = TdS.$$

因此，在可逆过程中传递的总热量为

$$Q_R = \int_i^f TdS.$$

在 T 沿 Y 轴、S 沿 X 轴的图上，这个积分可以解释为曲线下的面积．TS 图上曲线的性质由体系经历的可逆过程的类型决定．显然，等温过程是一条水平直线．

在可逆绝热过程情况下，我们有

$$dS = \frac{\mathrm{d}Q_R}{T}$$

和

$$\mathrm{d}Q_R = 0;$$

因此，若 T 不为零，则

$$dS = 0,$$

所以 S 是常数。因而，在可逆绝热过程中，体系的熵保持不变；换言之，体系经历了一个等熵过程。在 TS 图上，等熵过程显然是一条竖直线。

如果两个平衡态无限邻近，则

$$\mathrm{d}Q = TdS,$$

所以

$$\frac{\mathrm{d}Q}{dT} = T\frac{dS}{dT}.$$

在恒定体积下，

$$\boxed{\left(\frac{\mathrm{d}Q}{dT}\right)_V = C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V;} \tag{8-6}$$

在恒定压强下，

$$\boxed{\left(\frac{\mathrm{d}Q}{dT}\right)_P = C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P.} \tag{8-7}$$

若 C_V 随温度的变化已知，则等容过程中的熵变可由方程

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{C_V}{T}\,dT \quad (\text{等容}) \tag{8-8}$$

算出。同样，对于等压过程有

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{C_P}{T}\,dT \quad (\text{等压}). \tag{8-9}$$

上述诸方程提供了计算熵变的普遍方法，而不是计算体系处在给定状态下的绝对熵的方法。 如果为了获得熵差(不

是绝对熵)需要一组熵表,那么一个方便的办法是,选取任一个标准态,并计算体系从该标准态到所有其它态的熵变.在水的情况下,选择处在0.01℃和611帕蒸汽压下的饱和水作为标准态,所有的熵都是相对于这个态而言的.

由(8-6)式知,在TS图上,代表可逆等容过程的曲线,其斜率为

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_C = \frac{T}{C_C};$$

由(8-7)式知,可逆等压曲线的斜率为

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_P}.$$

图8-1画出了TS图上代表流体静力学体系各类过程的曲线.

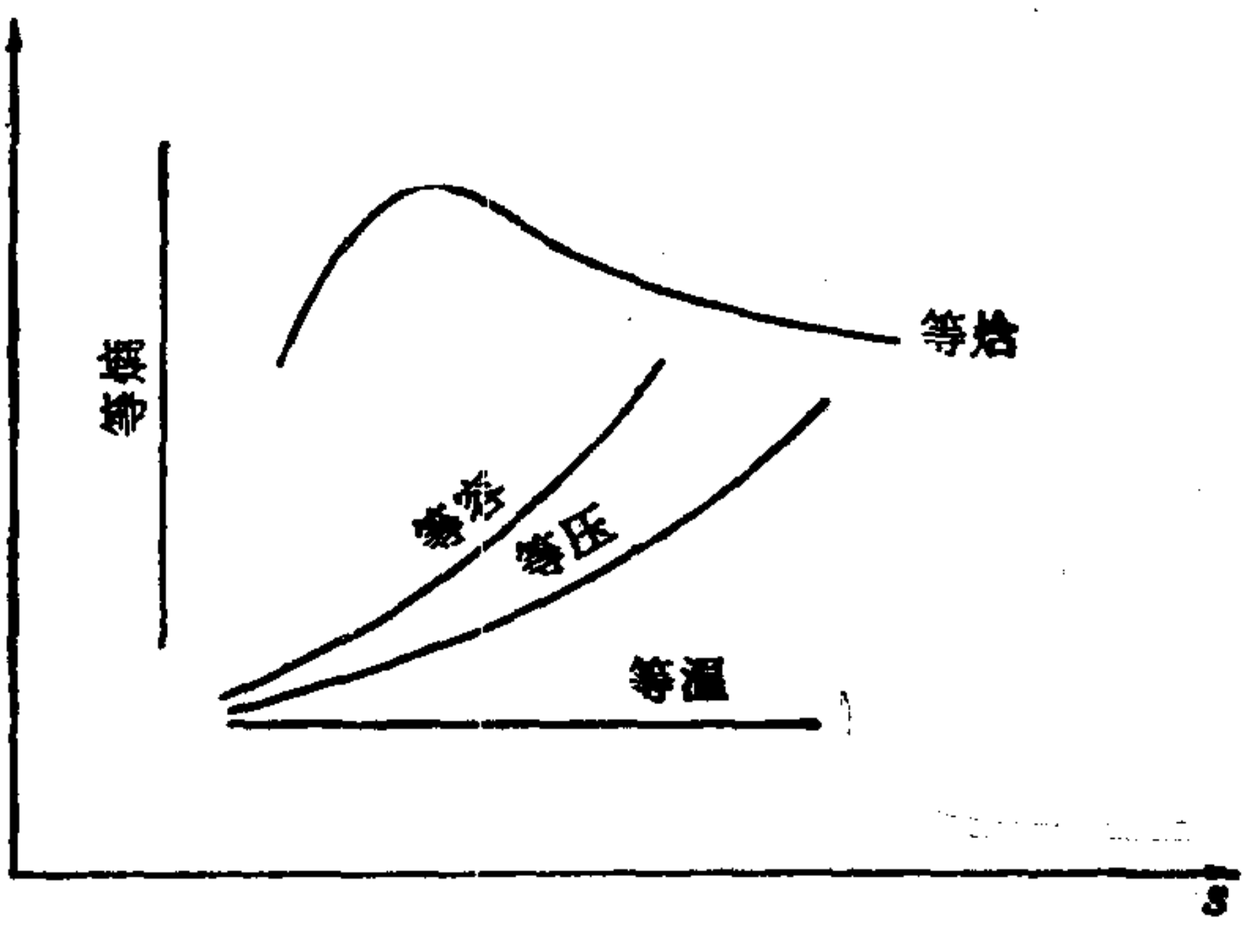


图8-1 TS图上代表流体静力学体系的各种可逆过程的曲线

CO_2一类物质的TS图示于图8-2. 曲线A到F是一条典型的等压线,它代表固相最终转换成蒸气的一组可逆等压过程:

AB = 等压加热固体至其熔点.

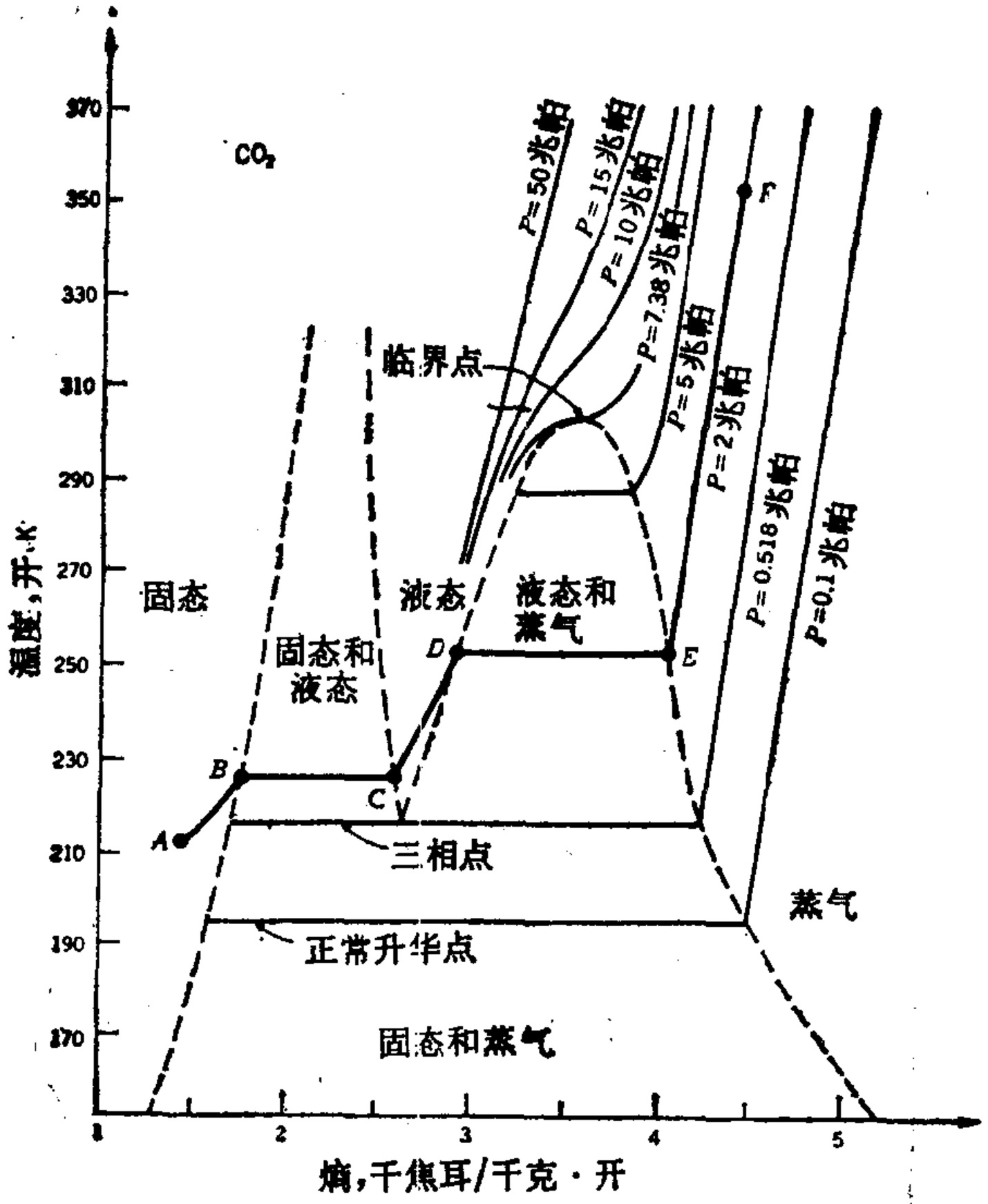


图 8-2 CO_2 的 TS 图(指示固-液区域边界的两条虚线是推测的)

BC = 等压等温熔化.

CD = 等压加热液体至其沸点.

DE = 等压等温气化.

EF = 等压加热蒸气(过热).

BC 线下的面积代表在该特定温度下的熔解热，DE 线下的面积代表气化热. 同样，升华热由任何一条升华线下的面积代表. 由图显然可见，气化热在临界点变为零，而在三相点升华热等于熔解热和气化热之和.

8-4 卡诺循环

在热机内体系进行的循环中，有一段是自一个高温热库吸收一些热量，而在循环的另一段里则是向一个低温热库放出数量较小的热量. 所以，我们说热机工作在这两个热库之间. 因为经验事实是总有一些热量要排放给低温热库，所以一个实际热机的效率决不会是 100%. 假设我们有两个温度一定的热库可供使用，那末，重要的是回答下列问题：（1）工作在这两个热库之间的热机的效率是多少？（2）这样的热机有什么特征？进行循环的物质的性质对热机有什么影响？

法国杰出的年青工程师卡诺认识到了这些问题的重要性. 1824 年，这时热力学第一定律还未牢固确立，卡诺就在一篇题为“关于火力动力的见解”的论文中描述了一种理想的热机，它以一种特别简单的循环——现在称为卡诺循环运转. 一个普遍的卡诺循环画在图 7-8 上，图 7-9 则是由只有两个独立坐标的理想气体执行的卡诺循环.

按卡诺循环工作的热机称为卡诺热机. 卡诺热机以特别简单的方式运转于两个热库之间. 它吸收的全部热量都是在一个较高的恒定温度，即高温热库的温度下吸收的，而它放出的全部热量又都是在一个较低的恒定温度，即低温热库的温度下放出的. 连结这高温等温过程和低温等温过程的是两个可逆绝热过程. 所有这四个过程都是可逆的，所以卡诺循环是可逆循环.（见习题 6-1.）

如果一个热机只在两个热库之间以可逆循环运转，那么它一定是卡诺热机. 例如，如果奥托循环只是在两个热库之间进行的，则在两个等容过程中进行的热量传递必定涉及有限温差，因而过程不会是可逆的. 反之，若奥托循环是可逆地进行的，则要求有一系列的热库而不是只有两个热库. 因此，

"卡诺热机"一词表示"仅在两个热库之间工作的可逆热机".

一个自温度为 T_H 的高温热库吸收热量 Q_H，向温度为 T_C 的低温热库放出热量 Q_C 的卡诺热机，其效率 η 等于

$$1-|Q_C|/|Q_H|.$$

因为在同样的两个等熵曲面之间有

$$\frac{|Q_C|}{|Q_H|}=\frac{T_C}{T_H},$$

故

$$\boxed{\eta(\text{卡诺})=1-\frac{T_C}{T_H}.} \tag{8-10}$$

对于效率为 100% 的热机，T_C 必须是零. 自然界没有为我们提供绝对零度的热库，所以效率 100% 的热机在实际上是不可能的.

温-熵图特别适合于显示卡诺循环的特性. 如图 8-3 所示，两个可逆绝热过程是两条竖直线，两个可逆等温过程是位于这二竖直线之间的两条水平线，所以卡诺循环由一矩形代表. 不管体系的性质如何和有多少个独立的热力学坐标，这个结论都是对的.

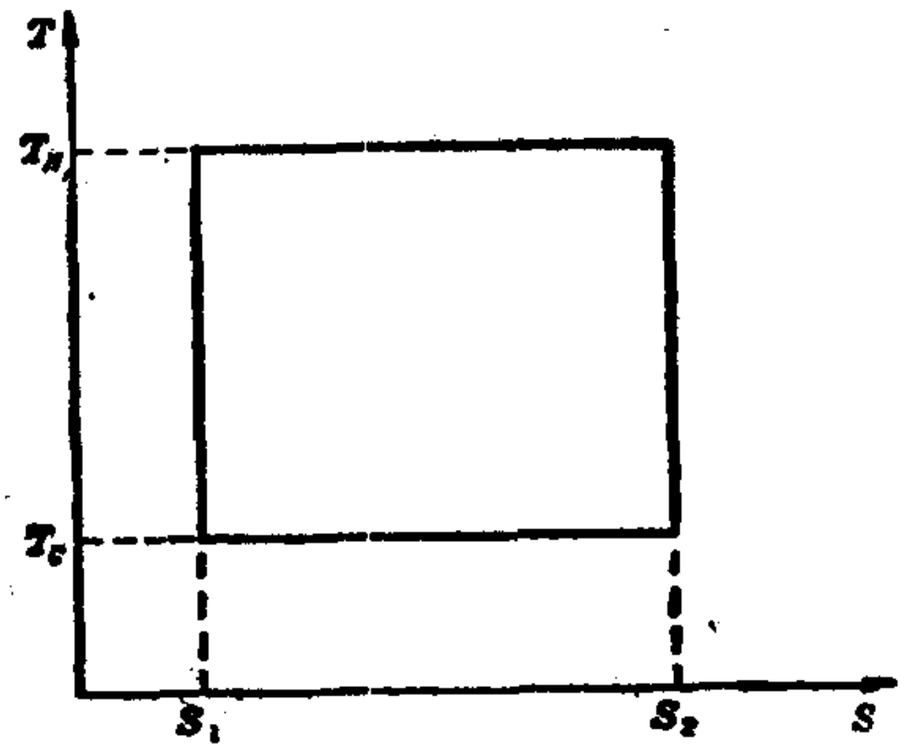


图 8-3　对于有任意个独立热力学坐标的任何体系，当把它的卡诺循环表示在 TS 图上时，总是一个矩形

8-5 熵和可逆性

为了理解熵的物理意义及其在科学领域中的重要性，我们必须研究当体系经历一个过程时发生的全部熵变．如果我们算出了体系的熵变并把它同局部环境的熵变相加，所得的量就是这一特定过程引起的所有熵变之和．我们称这个量为所讨论的过程引起的宇宙熵变．

当热库吸收或放出有限量的热量时，每单位质量的坐标只发生极小的变化，因而单位质量的熵变也是很小的．但是由于热库的总质量很大，总熵变仍是一个有限的数值．假设热库同体系接触并在温度 T 下吸收热量 Q．热库经历了一个完全由吸收热量的多少决定的非耗散性变化．如果可逆地传递相同数量的热量，该热库将发生完全同样的变化．因而热库的熵变是 Q/T．可见，无论在任何种类的过程中，凡是热库在温度 T 下自任何体系吸收了热量 Q，热库的熵变就是 Q/T．

现在考虑进行任何一可逆过程所引起的宇宙熵变．一般说来，过程中，在体系和温度为 T_i 到 T_f 的一系列热库之间，将伴有热量的流动．设在任一无限小段过程中，体系与某个温度为 T 的热库间传递了热量 $đQ_R$，并令 $đQ_R$ 为正值．若 $đQ_R$ 是被体系吸收的热量，则

$$\text{体系的 } dS = +\frac{đQ_R}{T},$$

$$\text{热库的 } dS = -\frac{đQ_R}{T},$$

因而宇宙熵变 ΣdS 是零．若 $đQ_R$ 是体系放出的热量，显然，

$$\text{体系的 } dS = -\frac{đQ_R}{T},$$

$$热库的\ dS = +\frac{dQ_R}{T},$$

宇宙熵变 ΣdS 还是零. 若 dQ_R 为零,则无论体系或者热库都没有熵变，宇宙熵变仍然是零. 因为这个结论对于任一无限小段的可逆过程都成立，所以对于整个过程也成立. 由此我们得出结论,当进行可逆过程时，宇宙的熵保持不变. 不过，所有自然过程都是不可逆的.

8-6 熵和不可逆性

当体系在初平衡态 i 和终平衡态 f 之间经历了一个不可逆过程时,体系的熵变等于

$$\Delta S(体系) = S_f - S_i = \int_{R,i}^{f} \frac{dQ}{T},$$

式中 R 表示任意选取的能使体系由给定初态到达给定终态的任何可逆过程. 注意，不是沿原来的不可逆路径积分，而是用一条可逆路径去代替该不可逆路径. 如果体系的初态和终态都是平衡态,这很容易作到. 但是,当初态或终态是非平衡态时,就必须用特殊的方法.我们将首先限于讨论初态和终态都是平衡态的不可逆过程.

呈现外部力学不可逆性的过程

(a) 那些涉及功经由一体系(保持不变)等温消耗而变成热库内能的过程,例如:

1. 无规地搅拌与热库接触的粘滞液体.
2. 与热库接触的旋转着或搅动着的液体达到静止.
3. 与热库接触的固体的非弹性形变.
4. 与热库接触的电阻中电的传输.
5. 与热库接触的物质的磁滞现象.

就功经由一体系等温地转换成热库内能的任何过程而论，体系没有熵变，因为体系的热力学坐标没有变化。流入热库的热量 $Q = W$。由于热库在温度 T 下吸收了热量 Q，故热库的熵变为 $+Q/T$，即 $+W/T$。因而宇宙熵变为 W/T，是一个正值量。

(b) 那些涉及功绝热地消耗而变成体系内能的过程，例如：

1. 无规地搅动热隔离的粘滞液体。
2. 热隔离的旋转着或搅动着的液体达到静止。
3. 热隔离的固体的非弹性形变。
4. 热隔离的电阻中电的传输。
5. 热隔离的物质的磁滞现象。

就功绝热地转换成体系内能使体系温度在恒压下由 T_i 上升到 T_f 的任何过程而论，没有热量流入环境或从环境流出，因而局部环境的熵变是零。为了计算体系的熵变，必须用一个能使体系由给定初态(温度 T_i、压强 P) 到达给定终态(温度 T_f、压强 P) 的可逆过程代替原来的不可逆过程。为此，我们用可逆等压热流代替不可逆作功，这热流来自温度从 T_i 到 T_f 的一系列热库。于是体系的熵变为

$$\Delta S\,(\text{体系}) = {}_R\int_{T_i}^{T_f} \frac{dQ}{T}.$$

对于等压过程，

$$dQ_R = C_P dT,$$

故

$$\Delta S\,(\text{体系}) = \int_{T_i}^{T_f} C_P \frac{dT}{T}.$$

最后，若设 C_P 是常数，则

$$\Delta S\,(\text{体系}) = C_P \ln \frac{T_f}{T_i};$$

因而，宇宙熵变为 $C_P\ln(T_f/T_i)$，是一个正值量。

呈现内部的机械不可逆性的过程

那些涉及体系的内能转换成机械能然后又转换成内能的过程，例如：

1. 理想气体冲入真空中(自由膨胀)。

2. 气体渗透过多孔塞(节流过程)。

3. 拉紧的丝突然被切断。

4. 肥皂膜被穿刺后破裂。

在理想气体自由膨胀的情况下，局部环境的熵变是零。为了计算体系的熵变，必须用一个使气体从初态(体积 V_i、温度 T) 到达终态(体积 V_f、温度 T) 的可逆过程代替自由膨胀。显然，最方便的可逆过程是在温度 T 下可逆地等温膨胀，使气体从体积 V_i 到体积 V_f。于是，体系的熵变为

$$\Delta S(\text{体系}) = {}_R\int_{V_i}^{V_f}\frac{dQ}{T}.$$

对于理想气体的等温过程，

$$dQ_R = PdV$$

和

$$\frac{dQ_R}{T} = nR\frac{dV}{V}.$$

因而

$$\Delta S(\text{体系}) = nR\ln\frac{V_f}{V_i}.$$

所以，宇宙熵变为 $nR\ln(V_f/V_i)$，是一个正值量。

呈现外部热不可逆性的过程

那些涉及因有限温差而引起传热的过程，例如：

1. 热量自一体系传导或辐射至较冷的环境。

2. 热量自高温热库经过一体系(保持不变)传导或辐射到低温热库。

在热量Q自温度为 T_1 的高温热库经过一体系(保持不变)传导到温度为 T_2 的低温热库的情况下，显然有下述各步骤：

$$\Delta S(\text{体系}) = 0,$$

$$\Delta S(\text{高温热库}) = -\frac{Q}{T_1},$$

$$\Delta S(\text{低温热库}) = +\frac{Q}{T_2},$$

及

$$\Sigma\Delta S = \Delta S(\text{宇宙}) = \frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}.$$

呈现化学不可逆性的过程

那些涉及内部结构、化学成分、密度等自发变化的过程，例如：

1. 化学反应。

2. 两种不同惰性理想气体的扩散。

3. 酒精和水的混合。

4. 过冷液体的凝固。

5. 过饱和蒸气的凝结。

6. 固体在水中溶解。

7. 渗透。

假设两种不同惰性理想气体的扩散与两个独立的自由膨胀等效。对于其中一个自由膨胀，

$$\Delta S = nR\ln\frac{V_f}{V_i}.$$

取每种气体为一摩尔，$V_i = v$，$V_f = 2v$，我们得

$$\Sigma\Delta S = 2R\ln 2,$$

这是一个正值．表 8-1 概括了本节的全部结果．

表 8-1　各种自然过程引起的宇宙熵变

不可逆性的类型	不可逆过程	体系的熵变 ΔS(体系)	局部环境的熵变 ΔS(体系)	宇宙的熵变 $\Sigma\Delta S$
外部的机械不可逆性	功经由一体系等温地消耗而转换成热库的内能	0	$\frac{W}{T}$	$\frac{W}{T}$
	功绝热地消耗而转换成一体系的内能	$C_p\ln\frac{T_f}{T_i}$	0	$C_p\ln\frac{T_f}{T_i}$
内部的机械不可逆性	理想气体的自由膨胀	$nR\ln\frac{V_f}{V_i}$	0	$nR\ln\frac{V_f}{V_i}$
外部热不可逆性	热量通过一介质自高温热库传递给低温热库	0	$\frac{Q}{T_2}-\frac{Q}{T_1}$	$\frac{Q}{T_2}-\frac{Q}{T_1}$
化学不可逆性	两种不同情性理想气体的扩散	$2R\ln 2$	0	$2R\ln 2$

8-7　熵和非平衡态

计算 8-6 节讨论过的各种不可逆过程所伴生的熵变并无特别困难之处．因为在所有情况下，要么体系完全不变，这时只须计算热库的熵变；要么体系的初态和终态都是平衡态，可以用适当的可逆过程把它们连结起来．现在我们转而考虑涉及内部热不可逆性的过程．把导热棒的一端与高温热库接触，另一端与一低温热库接触，造成棒内不均匀的温度分布．然后把棒移离热库，并使棒与外界热隔离和保持恒压．棒内部的热流终将使棒的温度达到均匀．这是由一初始的非平衡态

向终止的平衡态过渡的过程．显然，不可能找到一个可逆过程能使体系从这同一个初态到达同一个终态．那末，我们可以赋予该过程的熵变以什么意义呢?

把棒看成是由无穷多个无限薄片构成的，每一薄片的初始温度不同，但它们的终止温度都相同．设想所有的薄片彼此是热隔离的并且全部都保持在同一压强下．然后使每一薄片相继与一系列热库接触，这些热库的温度处在该特定薄片的初温到共同的终温之间．这样就确定了无穷多个可逆等压过程;用这些可逆过程,可以使体系从它的初始非平衡态到达终止平衡态．现在我们将熵变定义为对所有这些可逆过程的 dQ/T 积分所得到的结果．换句话说，在没有一个可逆过程能使体系从 i 到达 f 的情况下，可以设想由无穷多个可逆过程来完成,对于一个体积元,有一个可逆过程．

作为例子,我们考虑一根长度为 L 的均匀棒,如图 8-4 所示．在 x 处一个典型体积元的质量为

$$dm = \rho A dx,$$

式中 ρ 是密度,A 是横截面积．该薄片的热容量为

$$c_p dm = c_p \rho A dx.$$

假设初始的温度分布是线性的,则在 x 处薄片的初温为

$$T_i = T_0 - \frac{T_0 - T_L}{L} x^*.$$

如果没有热量损失,并且为简单计，假设所有薄片的热导率、密度及热容量均保持不变,则终温为

$$T_f = \frac{T_0 + T_L}{2}.$$

对于该体元与温度处于 T_i 到 T_f 的一系列热库之间的可

---

* 原文此式有错,译文已改正．——译者注

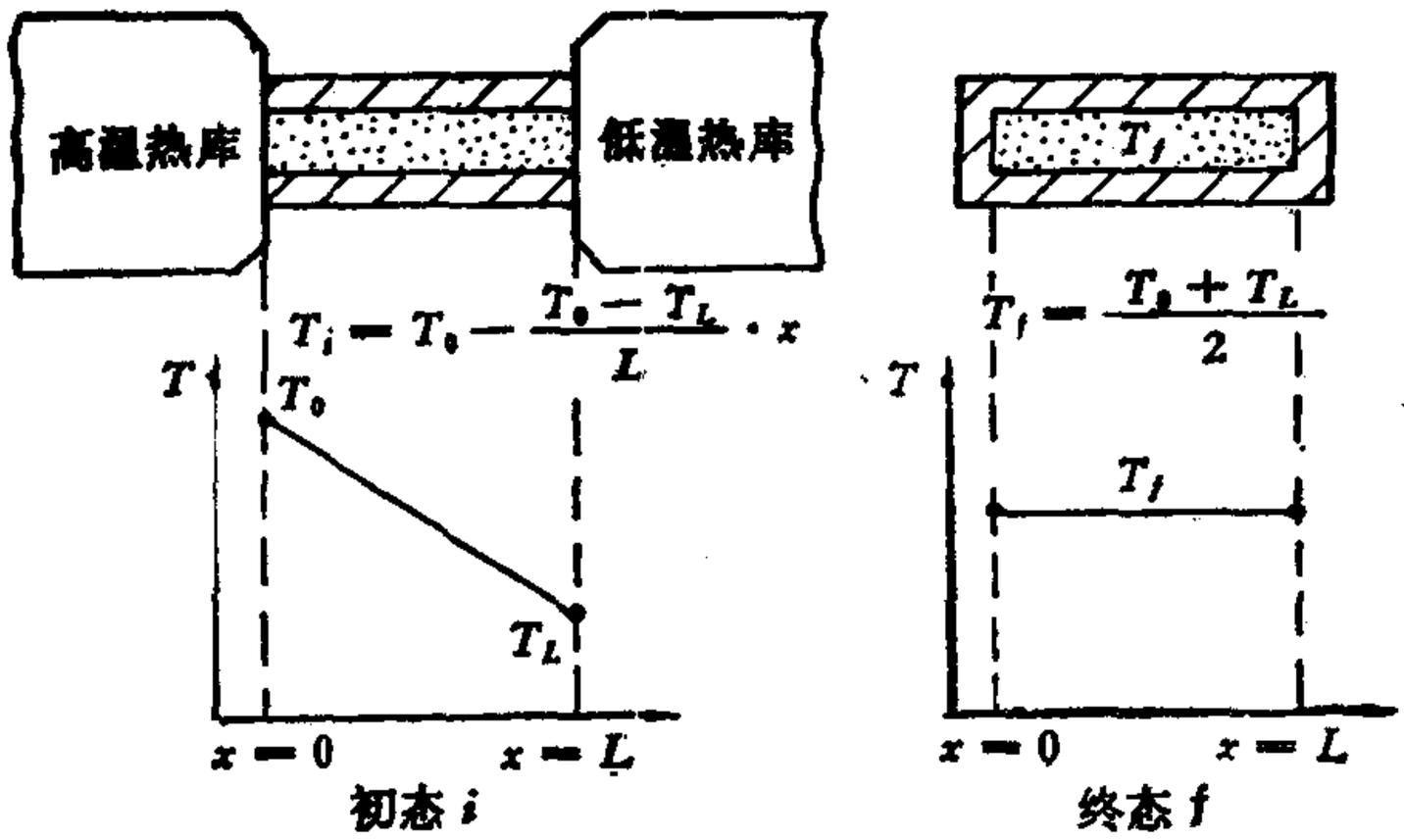


图 8-4　呈现内部热不可逆性的过程

逆等压热量传递，将 dQ/T 积分，即得这一个体元的熵变，

$$c_P\rho A dx \int_{T_i}^{T_f} \frac{dT}{T} = c_P\rho A dx \ln \frac{T_f}{T_i}$$

$$= c_P\rho A dx \ln \frac{T_f}{T_0 - \dfrac{T_0 - T_L}{L} x}$$

$$= -c_P\rho A dx \ln \left(\frac{T_0}{T_f} - \frac{T_0 - T_L}{LT_f} x\right).$$

对整个棒积分，得总熵变为

$$\Sigma\Delta S = -c_P\rho A \int_0^L \ln \left(\frac{T_0}{T_f} - \frac{T_0 - T_L}{LT_f} x\right) dx.$$

经积分[1]并化简之后，上式变为

$$\Sigma\Delta S = c_P \left(1 + \ln T_f + \frac{T_L}{T_0 - T_L} \ln T_L - \frac{T_0}{T_0 - T_L} \ln T_0\right).$$

为了说明熵变是正的，我们可以看一个简便的数字例子。

---

1) $\int \ln(a + bx) dx = \frac{1}{b}(a + bx)\ln(a + bx) - x.$

例如，$T_0 = 400$ 开，$T_L = 200$ 开，故 $T_f = 300$ 开．于是

$$\Sigma\Delta S = 2.30C_P\left(\frac{1}{2.30} + 2.477 + 2.301 - 2 \times 2.602\right)$$

$$= 0.019C_P.$$

对于体系从压强分布不均匀的初始非平衡态到达压强均匀的终止平衡态的情况，也可用同样的方法来计算体系在此过程中的熵变．本章末的习题中列有这类过程的例子．

8-8 熵增加原理

对于迄今已讨论过的每一不可逆过程，我们发现，与之相关联的宇宙熵变都是正的．这使我们确信，每当不可逆过程发生时，宇宙熵总是增加．为了确立这个叫做熵原理的普遍命题，只要考虑绝热过程就够了；因为我们已经看到，对于所有包含不可逆热量传递的过程，熵原理都成立．作为证明的开始，我们首先考虑在体系的两个平衡态之间的不可逆过程这一特殊情况．

1. 象通常一样，设体系有三个独立坐标 T，X 和 X'，初态由图 8-5 中的 i 点代表．假设体系经历一不可逆绝热过程到达态 f，这时熵变是

$$\Delta S = S_f - S_i.$$

体系的温度可能发生变化，也可能不变化．不管温度是否变化，我们让体系经过一可逆绝热过程 $f \to k$，过程进行的方向是使体系的温度变到一任意选定的热库的温度，比如 T'．然后让体系与该热库接触并经过一可逆等温过程 $k \to j$，直到体系的熵等于开始时的熵．最后经由一可逆绝热过程 $j \to i$ 使体系回到它的初态．此循环过程的净熵变是零，只有 $i \to f$ 和 $k \to j$ 这两个过程有熵变发生．因而

$$(S_f - S_i) + (S_j - S_k) = 0.$$

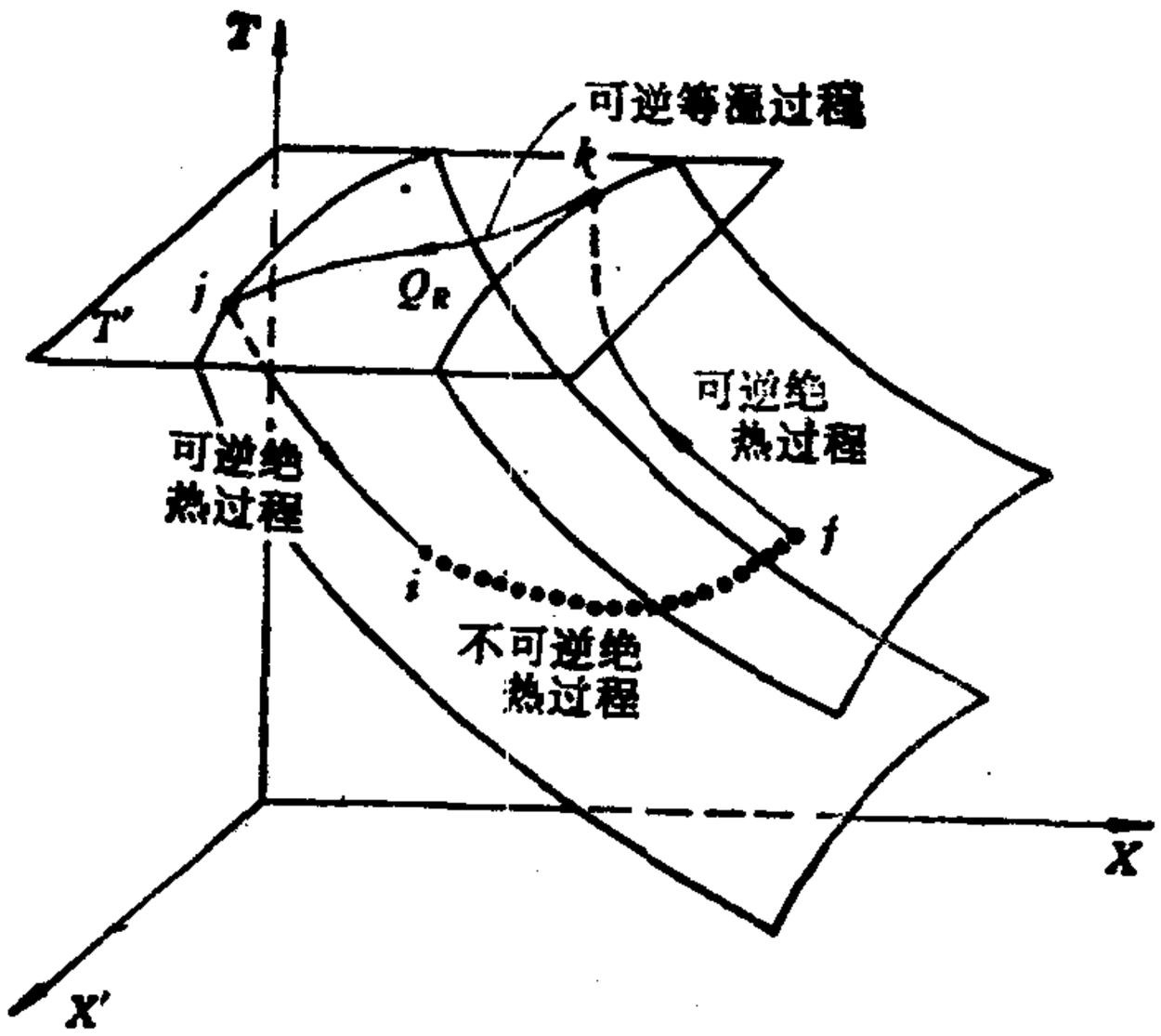


图 8-5　过程 $i \to f$ 是不可逆的和绝热的，除非 $S_f > S_i$，否则 $ifkji$ 循环就与第二定律矛盾

设 ΔS 代表与循环中不可逆部分相关联的熵变（$\Delta S = S_f - S_i$），故

$$\Delta S = S_k - S_i.$$

循环中只有等温过程 $k \to i$ 有热量传递发生，其值为

$$Q_R = T'(S_i - S_k).$$

循环中体系作的净功 W 为

$$W_{(净)} = Q_R.$$

根据热力学第二定律，热量 Q_R 显然不可能传入体系，即 Q_R 不能为正值，否则在这个循环过程中除了自一个热库吸收热量和作等量的功外，没有产生其它效应．所以 $Q_R \leqslant 0$，

$$T'(S_i - S_k) \leqslant 0,$$

最后得　　$\Delta S \geqslant 0.$

2. 若假设原来的不可逆绝热过程发生时熵没有任何变化，那末就有可能用一可逆绝热过程使体系回到初态 i．再

者，因为这个循环中净传递的热量为零，所以净功也应为零．因而在这些情况下，体系及其环境将回到它们的初态而不在别处引起变化．这就意味着原来的过程是可逆的．由于与我们原来的假设相矛盾，所以体系的熵不可能保持不变，故

$$\Delta S > 0. \tag{8-11}$$

3. 现在考虑体系不是均匀的、温度和压强也不均匀的情形．假定体系经历了一个可以有混合或化学反应发生的不可逆绝热过程． 若假设可以把体系分成若干部分（必要的话，可将每一个部分分成无穷小），使得其各部分都具有确定的温度、压强、成分等．因而每一部分都将有确定的熵，由各自的坐标决定，那末我们就可以把整个体系熵定义为各部分的熵之和．若假设用（1）中描述的各可逆过程，对于每一部分都使用相同的热库，可以使每一部分回到它的初态，于是我们得出整个体系的 ΔS 是正的．

应当着重指出，我们不得不作了两个假设：（1）体系的熵可以通过把体系分割成若干部分并对这些部分的熵求和来定义；（2）可以找到或设想有能够使混合物分离、使化学反应反向进行的可逆过程．直接证明这些假设正确的实验基础是很少的．在下一章中，我们将描述一种装置，它有一半透膜可以将已混合的两种不同的惰性理想气体可逆地分开．我们还可以设想一种类似的装置，它能使化学反应可逆地在任何所希望的方向进行．虽然如此，证明这些假设（因而熵原理）正确的主要证据仍在于下述事实，即由它们导出的结果与实验完全一致；对于实验物理学家来说，这就足够了．

4. 作为证明的最后一步，我们来考虑处在一绝热包壳内的若干体系和若干热库的集合．所有涉及有限温差的热量转移都引起净的熵增加，所有涉及不可逆的状态变化、混合、化学反应等绝热过程也带来净的熵增加．绝热包壳构成“宇宙”，

因为它包含了在所考虑的过程中有相互作用的所有体系和热库．因而我们得出结论，任何过程所引起的宇宙熵的行为都可用下面简明的形式来表示：

$$\boxed{\Sigma \Delta S \geqslant 0.} \tag{8-12}$$

式中等号适用于可逆过程，不等号适用于不可逆过程．

8-9 熵原理的工程应用

凡是发生不可逆过程，宇宙熵就增加．在热机或致冷机一类装置的实际运转过程中，我们往往有可能算出所有熵变之和．这个和是正值这一事实，使我们能够就这些装置的行为作出有用的结论．机械工程领域中有两个重要的例子，说明了熵原理的效用和简易性．

1. 如图 8-6a 所示，考虑一热机，它在任意一个循环中自温度为 T_H 的热库吸收热量 Q，对外作功 W，并向温度为 T_c

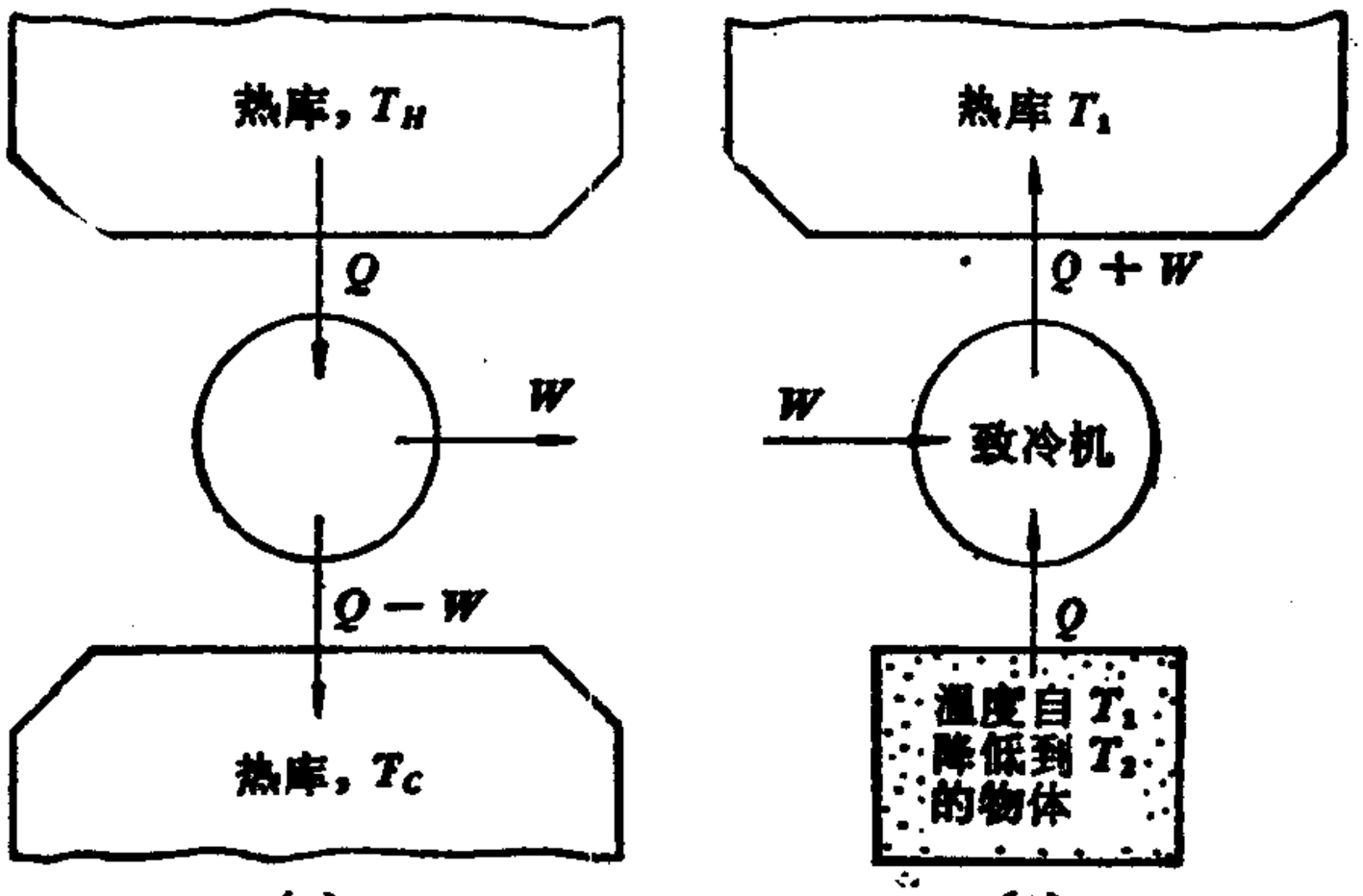


图 8-6 （a）在 T_H 热库和 T_c 热库之间运转的热机．（b）在 T_1 热库和一有限物体之间运转使物体温度自 T_1 降低到 T_2 的致冷机

的低温热库放出热量 $Q-W$. 根据熵原理,

$$\Sigma\Delta S_{(宇宙)}=\frac{Q-W}{T_c}-\frac{Q}{T_H}\geqslant 0,$$

即
$$W\leqslant Q-\frac{T_c}{T_H}Q,$$

故
$$W_{最大}=Q\left(1-\frac{T_c}{T_H}\right).$$

由于 $W_{最大}/Q$ 是自 T_H 热库吸热 Q、向 T_c 热库放热的热机的最大效率，而 $1-T_c/T_H$ 又是卡诺热机的效率[见方程(8-10)],由此我们得出结论，工作在两个热库之间的任何热机的最大效率等于工作在这同样两个热库之间的卡诺热机的效率.

2. 如果想使水冻结或使空气液化，亦即使有限质量物体的温度从环境温度 T_1 降低到任一所需的温度 T_2，我们可以利用在温度为 T_1 的热库和物体自身之间循环工作的致冷机. 设在经过有限次完整循环之后,自物体排出的热量为 Q,对致冷机作功为 W，向热库放热 $Q+W$，如图 8-6(b) 所示. 列出各部分的熵变,我们有

$$物体的\ \Delta S=S_2-S_1,$$

$$致冷机的\ \Delta S=0,$$

及
$$热库的\ \Delta S=\frac{Q+W}{T_1}.$$

应用熵原理,

$$S_2-S_1+\frac{Q+W}{T_1}\geqslant 0,$$

故
$$W\geqslant T_1(S_1-S_2)-Q.$$

由此得出功的最小值是

$$W\ (最小)=T_1(S_1-S_2)-Q.$$

如果有该物质的各种热力学性质表，则只要知道初态和终态，便能从这些表读出 $S_1 - S_2$ 的值；如果物体经历的是等压过程，则还能读出 Q 值．所算得的 W(极小)值可用表估计该致冷装置的最低运转费用．

8-10 熵和无用能

假设从温度为 T 的热库取出热量 Q，并希望把它尽可能多地转换为功．如果手边最冷热库的温度是 T_0，则有

$$W(\text{最大}) = Q\left(1 - \frac{T_0}{T}\right).$$

W(最大)代表当自温度为 T 的热库吸取热量 Q 时能利用来作功的能量之最大值．因而很明显，存留在温度为 T_0 的热库中的能量处于一种完全不能作功的形式之中，只能以热量的形式提取出来．然而，无摩擦的机械装置的势能（由势能最低的位置算起）却是处于可以全部用来作功的形式中．因此，我们想确立下述命题：每当产生不可逆过程时，它对于宇宙的效应与一定数量的能量从一种可全部利用来作功的形式转换成一种完全不能作功的形式时所产生的效应相同；这能量的数值 E 等于该不可逆过程所引起的宇宙的熵变乘以 T_0．

这个命题的普遍证明有些抽象，所以我们先来考虑一个特殊情况，即在有限温度梯度下的不可逆热传导．设热量 Q 自温度为 T_1 的区域沿一根棒传至温度为 T_2 的区域．在传导发生之后，在较低温度 T_2 下有热量 Q 可资利用，其中能用于作功的部分为

$$\text{传导后的最大功} = Q\left(1 - \frac{T_0}{T_2}\right).$$

如果热传导不曾发生，则热量 Q 可以在较高温度 T_1 下被利用，由这些热量可以获得的最大功为

$$\text{传导前的最大功} = Q\left(1-\frac{T_0}{T_1}\right).$$

显然，已变成不能作功的那部分能量 E 就是两者之差，

$$E = Q\left(1-\frac{T_0}{T_1}\right) - Q\left(1-\frac{T_0}{T_2}\right)$$

$$= T_0\left(\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1}\right)$$

$$= T_0\Delta S\ (\text{宇宙}).$$

这样我们看到，对于热传导这一特殊情况，上述命题成立．由于不可能以这样简单的方式去处理所有不可逆过程，为了普遍地确立这个命题，我们必须采用较为抽象的观点．

考虑一个可以对体系作功的机械装置，如悬垂物体或被压缩的弹簧．假设该体系与一温度为 T 的热库接触．这个机械装置和 T 热库就构成体系的局部环境．假定发生了一个不可逆过程，过程中机械装置对体系作功 W，体系的内能从 U_i 变为 U_f，体系和热库之间传递的热量为 Q．那末，第一定律要求

$$Q = U_f - U_i - W,$$

同时第二定律要求

$$S_f - S_i\ (\text{体系和局部环境}) > 0.$$

现在，假定我们希望只用可逆过程使体系和局部环境发生一个与进行该不可逆过程所引起的完全相同的变化．一般说来，这要求使用若干个卡诺热机和致冷机，而它们又必须与一个辅助的机械装置及一个辅助的热库联合工作．通常可以把这个辅助的机械装置看作是悬垂物体或被压缩的弹簧．至于辅助热库，我们选择手边温度最低(设为 T_0)的热库．这辅助机械装置和辅助热库构成辅助环境．借助于这些与辅助环境相耦合的适当的卡诺热机和致冷机循环工作，有可能使体

系和局部环境仅经由可逆过程发生一个与前面的不可逆过程引起的相同的变化．如果这样做了，则体系及局部环境的熵变与先前的相同，因为它们都是从同样的初态变成同样的终态．然而辅助环境必须发生等值异号的熵变，因为在可逆过程中宇宙的净熵变是零．

由于体系和局部环境的熵变是正的，所以辅助环境的熵变是负的．因而温度为 T_0 的热库必定放出热量，设为 E．因为在体系及局部环境中都没有额外的能量出现，所以能量 E 必定转换成作用在辅助机械装置上的功．由此我们得出结论，当可逆地引起体系及局部环境的变化与前面的不可逆过程产生的变化相同时，有一定数量的能量 E 以热量的形式离开了温度为 T_0 的辅助热库，而以功的形式出现在辅助机械装置上．换言之，能量 E 从一种完全不能作功的形式转换成了能全部用于作功的形式．因为原来的过程不是可逆地进行的，能量 E 没有转换为功，因而 E 是由于进行不可逆过程而变成不能作功的能量．

计算在不可逆过程中变成的无用能是简单的．如果同样的变化是可逆地产生的，则体系和局部环境的熵变与前面不可逆过程的相同，即 $S_f - S_i$．辅助环境的熵变仅仅是辅助热库在温度 T_0 下放出 E 单位的热量而引起的熵变，等于 $-E/T_0$．由于体系、局部环境及辅助环境的熵变之和为零，我们有

$$S_f - S_i - \frac{E}{T_0} = 0,$$

因而

$$\boxed{E = T_0(S_f - S_i).} \tag{8-13}$$

所以，在不可逆过程中变成不可能作功的能量等于 T_0 乘以该不可逆过程引起的宇宙的熵变．既然在可逆过程中没有能量

变成无用的，由此得出，当过程可逆地发生时，所获得的功最大.

因为自然界中不可逆过程在连续不断地进行着，所以能量也在不断地变成不能作功的能量. 这个结论首先由开尔文得到，叫做能量退化原理. 能量退化原理为宇宙熵变提供了一个重要的物理诠释. 必须了解，变成不能作功的能量并不是丢失了. 第一定律总是成立的，能量只不过是从一种形式转换成了另一种形式. 用形象的话说，叫做能量“在跑下坡路”(能量在蜕变).

8-11 熵和无序

我们已经着重指出过，在热力学中所用的功是一个宏观概念，因此一定有可用宏观坐标描述的变化. 个别分子克服分子间相互作用力的无规运动不能构成功. 功涉及的是有序运动. 每当功被消耗而变成内能时，分子的无序运动就增加. 例如，等温地或绝热地消耗功而变成内能时，热库或体系的分子无序运动增加. 因此，这样的过程就是从有序到无序过渡的过程. 相似地，两种混合了的气体的无序度比它们分开时高. 我们可以从这个观点来看待一切自然过程，并且在所有情况下得到的结果是：就自然界而论，有一种变成更无序状态的倾向.

在自然过程中宇宙熵增加，就是这种过渡的一种表述. 换言之，我们可以粗略地说，体系或热库的熵是体系或热库中存在的分子无序度的量度. 为了使这些观点有坚实的基础，无序的概念必须严格地加以定义. 第十一章将证明，一个体系的无序可以由概率论来计算，并且可用一个称为热力学几率的量Ω表示. 那时还将证明熵和无序之间的关系是

$$S = \text{常数} \cdot \ln\Omega, \tag{8-14}$$

根据这个方程，我们可以赋予处于非平衡态体系的熵以一个意义：一个非平衡态与一定的无序度相对应，因而与一个确定的熵相对应。

8-12 熵和方向;绝对熵

一个过程会在什么方向上发生？热力学第一定律不能回答这个问题，而第二定律则对这个问题提供了答案：过程总是沿着使宇宙熵增加的方向发生．就孤立系而言，体系的熵总是倾向于增加的．因此，为了求得孤立系的平衡态，只需把熵表示成某些坐标的函数，并应用通常的微积分学法则求函数的极大值．当体系不是孤立系，比如，是维持在恒温恒压时，则还要考虑其他的熵变．不过，以后将证明，另有一个只涉及体系的函数存在，这个函数称为吉布斯函数，它的行为决定体系在这些条件下的平衡态．

在热力学的实际应用中，我们只关心体系从初态到终态时熵的变化量．在需要花最少的精力进行许多这类计算的场合，例如，在蒸气工程、制冷和气体液化等问题中，把体系处于上千个不同状态的"熵"用适当的数值来表示，而编制成熵表，是有用的．在编制熵表时，对一任选的标准状态指定它的熵值为零，然后计算从该标准状态到所有其他状态的熵变．不用说，这样作为"熵"列出的任何一个值单独都是没有意义的，而两个值之差才是实际的熵变．

一个体系是否存在一个熵真正为零的绝对标准态，以致算得从这个零态到任何其他态的熵变就代表了该体系的"绝对熵"呢？这是物理学中极有兴趣而又极为重要的问题．普朗克最先提出纯元素的单晶在绝对零度下的熵应取零值．然而，粗略说来，零熵在统计学中意味着一切分子的、原子的、电子的以及核的无序均不存在．在能够对零熵的概念赋予任何意义

以前，我们必须了解造成体系无序的一切因素．但是，必须把量子力学的概念应用到统计力学中来，才能对这个问题进行充分的讨论．

Fowler 和 Guggenheim 详尽地考察了这个问题，他们总结有关情况如下：

> 如果乐意，对于处在理想状态下的单一元素的单一纯同位素的所有完整晶体，我们可以指定它们在绝对零度时的熵为零；尽管考虑到核自旋权重，这样作在理论上并没有什么意义．为了计算实验结果，必须选取某种约定的零值，并且上述的选择或某种相似的选择常常是方便的．但是，我们绝不能忽视这种零值选择的约定特征，以免在将来赋予绝对熵以任何重要性．绝对熵的概念引起了许多混乱，对于这个课题的研究很少有什么帮助．

8-13 熵流和熵的产生

设有一根铜丝处在温度为 T_1 的高温热库和温度为 T_2 的低温热库之间，考虑沿这根铜丝的热传导．用符号 I_Q 代表热流即热量的流率．高温热库的熵在单位时间内减少了 I_Q/T_1；铜丝的熵没有变化，因为铜丝一旦处于稳态，它的热力学坐标就不再改变；低温热库的熵增加了 I_Q/T_2．单位时间内宇宙的熵变是 $I_Q/T_2 - I_Q/T_1$，这个值自然是正的．

然而，如果我们把注意力集中在铜丝而不是宇宙，那末我们可以从另一种观点来考察这个过程．由于高温热库的熵减少了，我们可以说它把熵给了铜丝，或者说，每单位时间里有等于 I_Q/T_1 的熵流入铜丝．由于低温热库的熵增加了，我们可以说，该热库从铜丝获得了熵，或者说，每单位时间内有等

于 I_Q/T_2 的熵自铜丝流出. 但是，I_Q/T_2 大于 I_Q/T_1，因而这种观点把我们引到这样一种情况：流出铜丝的熵超过流入的熵. 如果把熵视为可以流动的量，就必须假设在铜丝内部产生或生成了熵，其产生率足以补偿流出率和流入率之差，如果把铜丝内部熵的产生率写成 $dS/d\tau$，则有

$$\frac{dS}{d\tau} = \frac{I_Q}{T_2} - \frac{I_Q}{T_1} = I_Q \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}.$$

假设二热库的温度分别为 $T + \Delta T$ 和 T，以致在铜丝的两端只有很小的温差存在，则

$$\frac{dS}{d\tau} = I_Q \frac{\Delta T}{T^2} = \frac{I_Q}{T} \frac{\Delta T}{T}.$$

由于 I_Q 代表热流，我们可以把 I_Q/T 解释为熵流，即

$$I_s = \frac{I_Q}{T}.$$

因而我们得到结果：当热量沿两端温度差为 ΔT 的铜丝传导时，熵以流率 I_s 流过该丝，同时在丝内以速率

$$\frac{dS}{d\tau} = I_s \frac{\Delta T}{T}$$

产生熵.

设想铜丝与温度为 T 的热库相接触，同时又因两端的电位差而在该丝内维持一电流 I. 每单位时间内，有电能 $I\Delta\mathscr{E}$ 消耗在铜丝里，同时有热量以同样的速率 $I\Delta\mathscr{E}$ 自铜丝流出，因为铜丝本身的能量没有变化. 热库在每单位时间内增加的熵为 $I\Delta\mathscr{E}/T$，而铜丝没有熵变. 因此，单位时间内宇宙的熵变为 $I\Delta\mathscr{E}/T$，是正的. 同前面一样，当我们改变观点去考察铜丝时，我们可以说，没有熵流入铜丝，但有熵以速率 $I\Delta\mathscr{E}/T$ 从铜丝流出. 为了提供这个熵流，我们假设在铜丝内以速率

$$\frac{dS}{d\tau} = I \frac{\Delta\mathscr{E}}{T}$$

产生熵.

若在铜丝内同时有热流和电流存在，则可以说，在铜丝内，由于这两个过程而以速率

$$\boxed{\frac{dS}{d\tau} = I_s \frac{\Delta T}{T} + I \frac{\Delta \mathscr{E}}{T}} \tag{8-15}$$

产生熵.

没有电位差时，热流仅由温度差决定，但是，当同时有电位差存在时，热流(和熵流)与温度差和电位差都有关。同样，当铜丝的两端同时存在温度差和和电位差时，电流也与这两个差值都有关。这是实验物理学中一个饶有兴趣的事实。热流（及熵流）和电流是不可逆的耦合流 (coupled flows)；这种耦合流在铜丝内偏离平衡条件时存在。如果与平衡态的偏离不太大，则可假设 I_s 和 I 是温度差和电位差的线性函数，于是得到著名的昂色格方程，

$$I_s = L_{11} \frac{\Delta T}{T} + L_{12} \frac{\Delta \mathscr{E}}{T}, \tag{8-16}$$

和

$$I = L_{21} \frac{\Delta T}{T} + L_{22} \frac{\Delta \mathscr{E}}{T}. \tag{8-17}$$

昂色格方程表示流率与广义力 $\Delta T/T$ 及 $\Delta \mathscr{E}/T$ 间的线性关系。各个 L 是与铜丝的电阻、热导率及电热性质有关的系数。四个 L 中只有三个是独立的，因为统计力学可以严格证明，如果与平衡偏离不大，则有

$$\boxed{L_{12} = L_{21}.} \tag{8-18}$$

这个方程称为昂色格互易关系.

在第十四章中，我们将用这个包括熵流和熵产生的奇特观点，并借助昂色格方程和互易关系，导出温差电偶的著名方程。

习　　题

8-1　图 P8-1 示意地表示一个进行可逆循环的体系. 体系在这个循环中与一系列温度为 T_1, T_2、……的热库交换热量为 Q_1, Q_2,……，这里任一 T 值也是体系与温度为 T 的热库交换热量时体系的温度. （如果循环不可逆,热库与体系的温度不一定相同.）有些 Q 值是正的，有些是负的. 令 C_1, C_2,… 代表一系列的装置,每一个都以卡诺循环,或者作为热机，或者作为致冷机,工作于上述诸热库之一和一个公共的热库 T' 之间. 假设调节每一个装置,使得它经过一次或多次完整循环后，与它的热库所交换的热量等于该热库与体系交换的热量，以致每一热库均无变化. 令 Q_1', Q_2', …… 是这些卡诺装置和公共热库之间交换的热量. 试运用热力学第二定律导出克劳修斯定理

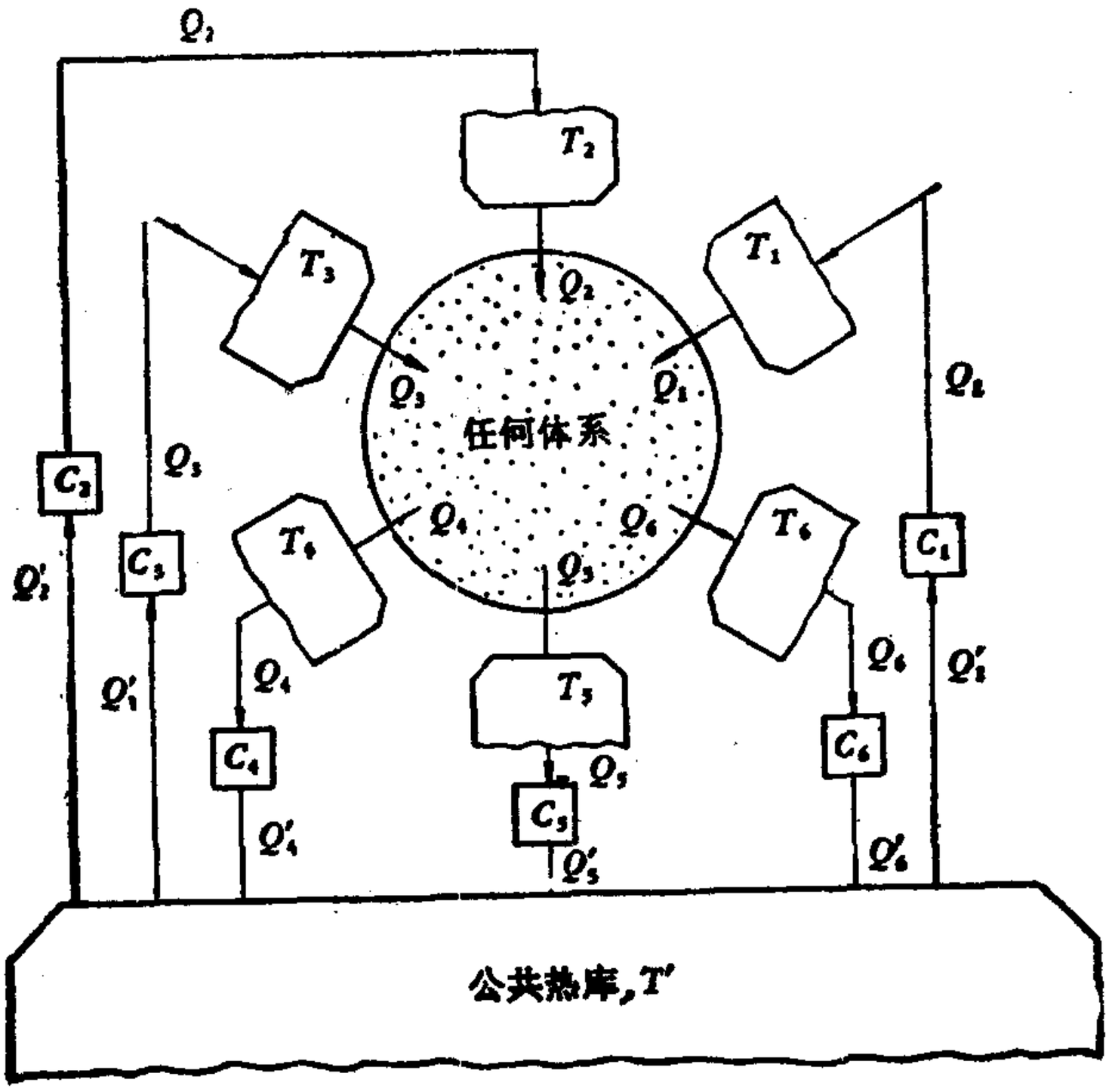


图 P8-1　进行可逆循环的体系

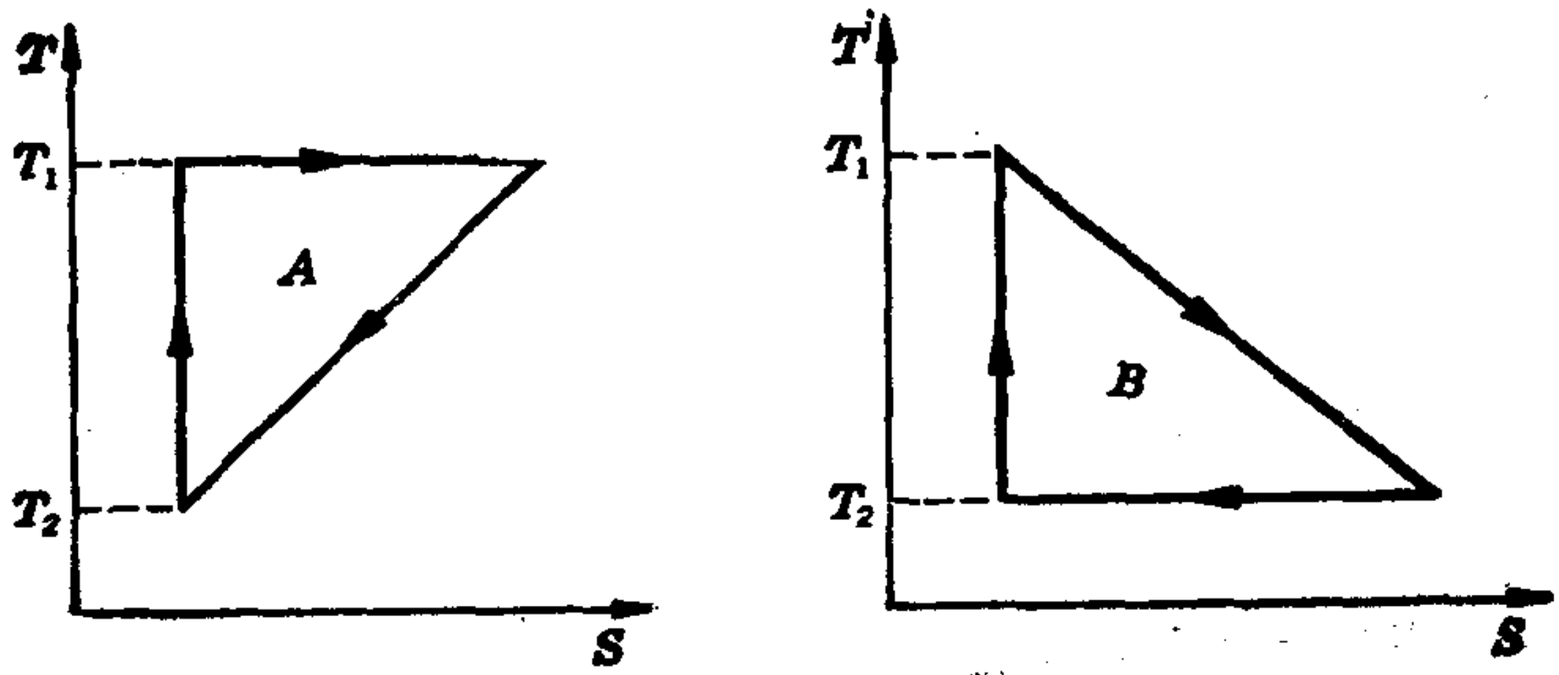


图 P8-2

$$\oint_R \frac{dQ}{T} = 0.$$

8-2 (a) 直接从 TS 图导出卡诺热机效率的表达式.

(b) 比较图 P8-2 中循环 A 和 B 的效率.

8-3 画出下列理想气体循环的 TS 简图: 斯特林循环; 奥托循环; 狄塞尔循环; PV 图上的矩形; PV 图上的"直角三角形", 三角形的底边是等压线, 顶垂边是等容线, "斜边"是绝热线.

8-4 给定一体系, 其坐标为温度 T、任意个广义力 Y, Y' …和相应的广义位移 X, X', ….

(a) 证明

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{X,X',\cdots}$$

(b) 流体的 $1/T$ 的表达式是什么?

(c) 顺磁气体的 $1/T$ 的表达式是什么?

8-5 对于热容量恒定不变的理想气体, 证明

(a) 熵由

$$S = C_V \ln P + C_P \ln V + \text{常数}$$

给出.

(b) 绝热压缩系数为

$$\kappa_s = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_s = \frac{1}{\gamma P}.$$

(c) 如果气体既是理想气体, 又是遵从居里定律的顺磁质, 试证明

熵为

$$S = C_{V,M}\ln T + nR\ln V - \frac{M^2}{2C_c'} + \text{常数},$$

式中 $C_{V,M}$ 是恒定体积和恒定磁化下的热容量，设为常数，C_c' 是居里常数.

8-6 在 25 欧姆的电阻器中通 10 安培的电流 1 秒钟，同时电阻器的温度保持在 27℃ 不变.

(a) 电阻器的熵变是多少?

(b) 宇宙的熵变是多少?

对于被热隔离的同一电阻器通以同样的电流，若电阻器的初温为 27℃，质量为 0.01 千克，$c_P = 0.84$ 千焦耳/千克·开:

(c) 电阻器的熵变是多少?

(d) 宇宙的熵变是多少?

8-7 (a) 把1千克 273 开的水和 373 开的热库接触. 当水达到 373 开时，水、热库及宇宙的熵变各是多少?

(b) 若让这 273 开的水先与 323 开的热库接触，再与 373 开的热库接触，使之被加热，问宇宙的熵变是多少?

(c) 说明怎样才能把水从 273 开加热到 373 开而使宇宙熵几乎不变.

8-8 让一热容量 C_P 恒定、温度为 T_i 的物体与一温度为更高的 T_f 的热库接触. 在物体与热库到达平衡的过程中，压强保持不变. 证明宇宙熵变等于

$$C_P[x - \ln(1 + x)],$$

式中 $x = -(T_f - T_i)/T_f$. 证明这个熵变是正的.

8-9 根据德拜定律，金刚石的摩尔定容热容量随温度的变化如下:

$$c_V = 3R\frac{4\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3.$$

当质量为 1.2 克的金刚石在恒定体积下从 10 开加热到 350 开时，熵变(以 R 为单位)是多少? 碳原子量是 12，Θ 是 2230 开.

8-10 计算下列每一过程引起的宇宙熵变:

(a) 把一质量为 0.4 千克、定压热容量为 150 焦耳/开、温度为

100℃的铜块放入10℃的湖中.

(b) 温度为10℃的同一铜块自100米高处掉入湖中.

(c) 把两个这样的铜块，其中一块温度为100℃，另一块温度为0℃，接在一起.

8-11 下列每一过程引起的宇宙熵变是多少?

(a) 把电容为1微法拉的电容器接到温度为0℃的100伏特可逆电池上.

(b) 这同一电容器在充电到100伏特后，通过一保持在0℃下的电阻器放电.

8-12 36克、20℃的水在恒定的大气压下变成水蒸汽. 设每克液态水的热容量实际上保持在4.2焦耳/克·开不变，100℃时汽化热为2260焦耳/克. 使用表5-2，计算体系的熵变.

8-13 10克20℃的水在恒定的大气下变成 −10℃的冰. 设每克液态水的热容量保持在4.2焦耳/克·开不变，冰的热容量是此值的一半，0℃下冰的熔解热取为335焦耳/克. 试计算体系的总熵变.

8-14 一热隔离的两端密封的汽缸，内部装有一无摩擦的导热活塞把它分成两部分. 开始时活塞固定在正中，一侧有10^{-3}米³的空气，温度为300开，压强为2×10^5帕，另一侧也有10^{-3}米³的空气，温度为300开，但压强为1×10^5帕. 活塞被释放后，在一个新的位置，压强及温度达到平衡. 计算末压强、末温度及熵的总增量. 发生了什么不可逆过程?

8-15 一个用绝热壁制作的两端密封的汽缸，由一可移动的无摩擦绝热活塞分成两部分. 起初，活塞两侧的压强、体积和温度均相同，为(P_0,V_0,T_0). 气体是理想气体，且C_v与T无关，$\gamma=1.5$. 借助于左侧气体内的一个加热线圈，将热量缓慢地输送给左侧气体，直到压强达到$27P_0/8$为止. 试用nR，V_0和T_0表示下列问题的答案:

(a) 右侧的末体积是多少?

(b) 右侧的末温度是多少?

(c) 左侧的末温度是多少?

(d) 必须对左侧气体供给多少热量?(忽略线圈的热容量!)

(e) 对右侧气体作了多少功?

(f) 右侧气体的熵变是多少?

(g) 左侧气体的熵变是多少?

(h) 宇宙的熵变是多少?

8-16 按照(8-5)式，热容量 C_V 为常数的 n 摩尔理想气体在温度 T、体积 V 时的熵等于

$$S = C_V \ln T + nR\ln V + S_0.$$

设想有一个盒子被一隔板等分成体积为 V 的两部分，每一部分含有同温同压的相同气体.

(a) 计算有隔板时两部分气体的熵.

(b) 计算移去隔板后整个体系的熵.

(c) 有任何过程发生吗? 如果有，此过程是可逆的或不可逆的?

(d) 有熵变发生吗? ，若无，为什么?

8-17 质量为 m、温度为 T_1 的水与质量相同、温度为 T_2 的水等压而绝热地混合，试证明宇宙的熵变为

$$2mc_p \ln \frac{(T_1 + T_2)/2}{\sqrt{T_1 T_2}}.$$

作一个直径为 $T_1 + T_2$ 的半圆，证明这个熵变值为正.

8-18 设一固体在压强 P 下经过一等压过程从标准状态 ($T = 0$, $S = S_0$) 到另一状态 (T, S). 根据(8-9)式，它的熵变等于

$$S - S_0 = \int_0^T \frac{C_P}{T} dT.$$

由此能对固体的 C_P 在温度趋于绝对零度时的行为作出结论吗? 试探一下下面这些情况是否可能:

(a) C_P 保持常数.

(b) C_P 与 T 成反比，与 T^2 成反比等.

(c) C_P 与 T, T^2 等成正比.

如果 T 趋于零时 S 不趋于无穷大，关于 C_P 在低温下的行为，你能作出什么结论?

8-19 运用(8-12)式表示的熵原理，证明:

(a) 第二定律的开尔文-普朗克表述.

(b) 第二定律的克劳修斯表述.

8-20 一有限质量的物体，原来的温度为 T_1，高于热库的温度 T_2。设想有一热机循环运转于该物体和热库之间，自物体吸取热量 Q，使物体温度从 T_1 降低到 T_2。若热机作功为 W，则它向温度为 T_2 的热库放出热量 $Q-W$。试应用熵原理证明，能自热机获得的最大功为

$$W(\text{最大})=Q-T_2(S_1-S_2),$$

式中 S_1-S_2 是物体所减少的熵。

8-21 用热容量恒定、温度分别为 T_1 和 T_2 的两个同样的物体作为热机的两个热库。如果二物体都维持在恒定压强下且没有发生相变。试证明所能获得的功为

$$W=C_P(T_1+T_2-2T_f),$$

式中 T_f 是该二物体达到的终温。证明当 W 为极大时，

$$T_f=\sqrt{T_1T_2}.$$

8-22 两个热容量恒定的相同物体，有相同的初始温度 T_i。一个致冷机运转于此二物体之间，直到其中一个物体冷却到温度 T_2。如果物体维持在恒定压强下且未经受相变，试证明这样作所需要的最小功为

$$W(\text{最小})=C_P\left(\frac{T_i^2}{T_2}+T_2-2T_i\right).$$

8-23 图 P8-3 是 A. S. Arroff 提出的理想气体的一种循环。在 PV 图上有两条等温线与一条绝热线相交，这些曲线都是关于 1 摩尔单原子理想气体的。气体从上截点 A 出发，在 600 开下等温膨胀到一个非常特殊的态 B。然后让它继续从 C 等温膨胀到下截点 D。这个零循环的剩余部分是借助一从 D 到 A 的绝热压缩完成的。这样选择等容线 BC，使循环中净功为零的条件得到满足。

(a) 计算 W_{DA}。

(b) 计算 Q_{BC}。

(c) 计算气体(不是热库)的净熵变，并得出

$$\frac{Q_{AB}}{600\text{ 开}}+\frac{Q_{CD}}{300\text{ 开}}=8.64\frac{\text{焦耳}}{\text{摩尔}\cdot\text{开}}.$$

(d) 计算 W_{AB}。

(e) 计算 W_{CD}。

(f) 计算两个热库的净熵变。

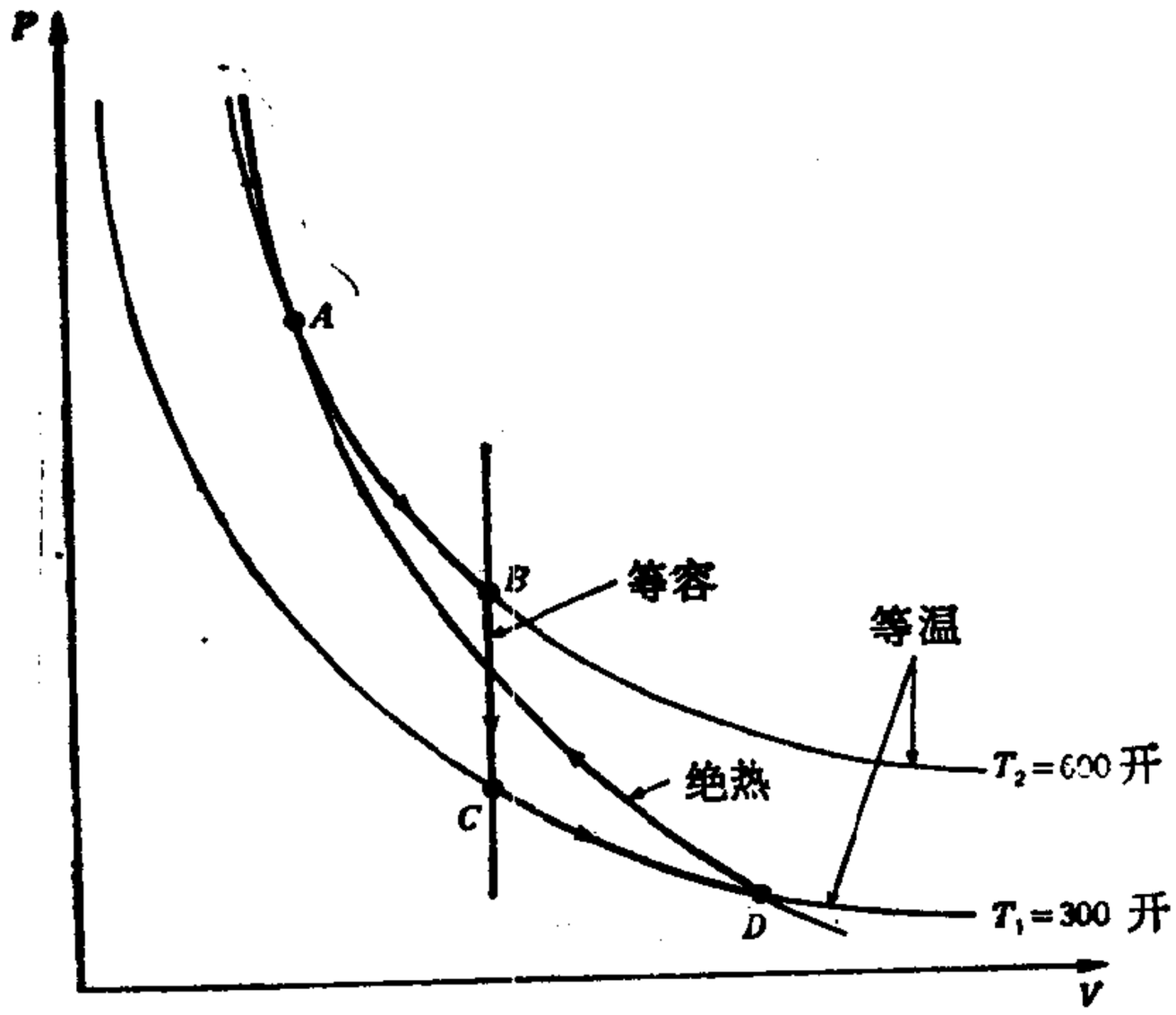


图 P8-3　Arrott 提出的 1 摩尔理想单原子气体的零循环

(g) 作 TS 图.

8-24　当同一导线内由于温度差 ΔT 和电位差 $\Delta\phi$ 而同时有热流和电流存在时，证明

(a) $\left(\frac{\partial I_r}{\partial\Delta\phi}\right)_{\Delta T}=\left(\frac{\partial I}{\partial\Delta T}\right)_{\Delta\phi}$.

(b) $L_{11}=KA/\Delta x$，其中 K 是热导率，A 和 Δx 分别是导线的截面积和长度.

(c) $L_{22}=T/R'$，其中 R' 是导线的电阻.

8-25　证明在热流和电流是不可逆耦合流的情况下，

(a) $T^2\frac{dS}{d\tau}=L_{11}(\Delta T)^2+(L_{12}+L_{21})\Delta T\Delta\phi+L_{22}(\Delta\phi)^2$，

(b) $\frac{\partial}{\partial\Delta\phi}\left(T\frac{dS}{d\tau}\right)_{\Delta T}=2I$ 和 $\frac{\partial}{\partial\Delta T}\left(T\frac{dS}{d\tau}\right)_{\Delta\phi}=2I_r$，

(c) 证明：固定 ΔT，当 $I=0$ 时所达到的平衡态，其熵产生率为极小.

(d) 证明：固定 $\Delta\phi$，当 $I_r=0$ 时所达到的平衡态，其熵产生率

为极小。

8-26 三个热容量恒定的同样的有限物体，温度分别为300，300和100开。若外界没有供给功和热量，问：用热机或致冷机工作时，这三个物体各自所能升到的最高温度是多少？

第九章 纯 物 质

9-1 焓

我们已以足够普遍的方式表述了热力学诸定律并建立了若干推论，因而适用于任意坐标数的体系．当存在三个或更多的独立坐标时，人们谈到的是等温面和等熵(可逆绝热)面．如果只有两个独立坐标，如在通常的情形，这些面简化为简单的平面曲线．最重要的两独立坐标体系是由质量恒定的单一纯物质组成的流体静力学体系．一旦把热力学诸方程引人这种体系，我们就会看到，对于任何其他的两坐标体系，写下类似的方程是多么简单．

第四章讨论气体的某些性质时，U 和 PV 之和多次出现(见习题 4-8，4-9 和 4-11)．已经发现，按下式定义一个新的函数是很有用的，这个函数称为焓，

$$\boxed{H = U + PV.} \tag{9-1}$$

为了研究这个函数的性质，考虑当一体系从一初平衡态经过一无限小过程达到一终平衡态时焓的变化．我们有

$$dH = dU + PdV + VdP,$$

但

$$đQ = dU + PdV,$$

因此

$$dH = đQ + VdP. \tag{9-2}$$

两边都除以 dT，便得

$$\frac{dH}{dT} = \frac{đQ}{dT} + V\frac{dP}{dT}.$$

当 P 恒定时，有

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = C_P. \tag{9-3}$$

由于

$$dH = dQ + VdP,$$

所以在等压过程中焓的变化等于被传递的热量．在等压相变（如溶解、沸腾、升华）期间测量的所谓潜热就是焓的改变，即

$$\left.\begin{aligned} H_f - H_i &= Q, \\ \text{或} \qquad H_f - H_i &= \int_i^f C_P dT. \end{aligned}\right\}\text{(等压的)} \tag{9-4}$$

由于在工程技术和化学中等压过程比等容过程重要得多，焓在这些科学分支中最为有用．

如果一纯物质经过一无限小可逆过程，则 (9-2) 式可写为

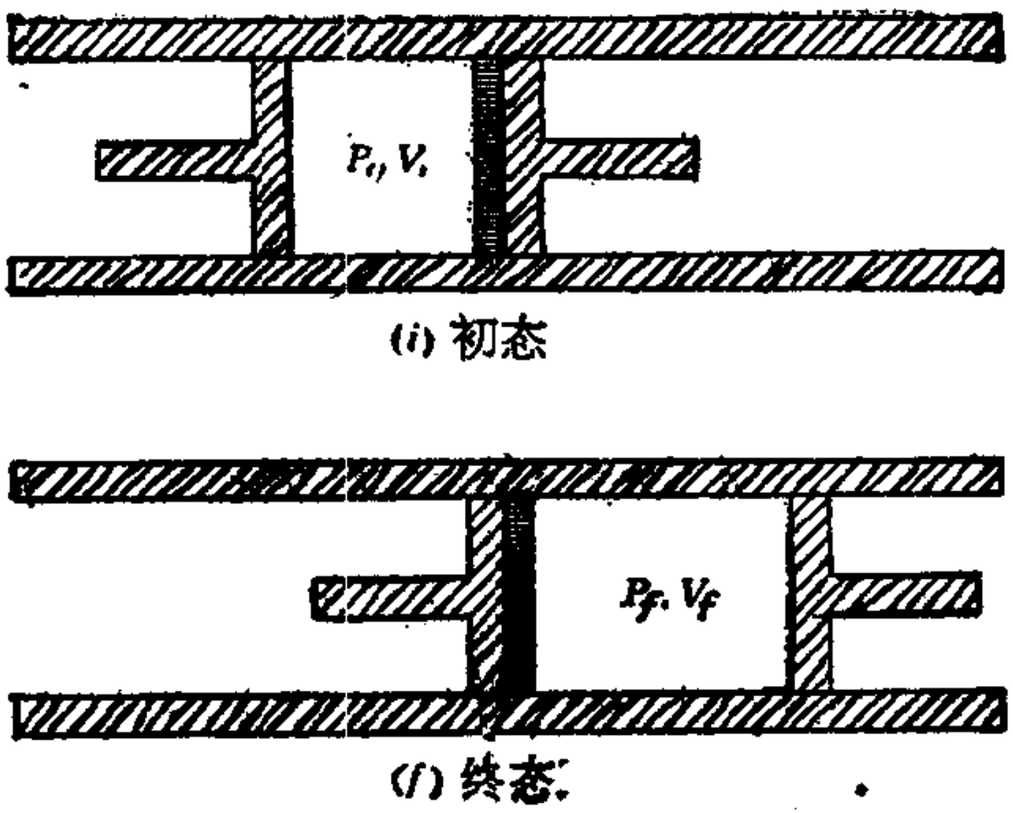
$$dH = TdS + VdP,$$

由此表明

$$\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \text{ 和 } \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V. \tag{9-5}$$

(9-5) 式给出的关系提醒我们，在一幅把 H 画成 S 和 P 函数的图上，可以很好地展现纯物质的性质．这种三维图是一个曲面，任一点的 T 和 V 可以用两个斜率表示，这两个斜率所确定的平面在该点与曲面相切．

焓函数最重要的性质之一与节流过程有关．如图 9-1i 所示，设想一热绝缘的圆柱体，在多孔壁的相反侧装有两个不导热的活塞，以水平线画成阴影的壁是一个多孔塞，即一个致密的阻塞物，或一系列的小孔．在左侧活塞和壁之间有压强为 P_i、体积为 V_i 的气体；由于右侧活塞紧靠着壁，阻止任何气体渗出，故气体的初态是平衡态．现在，设想按下述方式同时移



(*i*) 初态

(*f*) 终态

图 9-1　节流过程

动两活塞，即在壁的左侧保持恒定的压强 P_i，在壁的右侧保持恒定的较低压强 P_i. 那么，在全部气体渗出多孔壁之后，体系的终平衡态应如图9-1*f*所示.这样一种过程就是节流过程.

显然，节流过程是一种不可逆过程，因为气体是从初平衡态经过途中一些非平衡态达到其终平衡态的. 这些非平衡态无法用热力学坐标描述，但是可以得出有关初、终平衡态的一个重要结果. 把第一定律用于节流过程

$$Q = U_f - U_i + W,$$

则有

$$Q = 0,$$

和

$$W = -\int_0^{V_f} PdV - \int_{V_i}^{0} P_i dV.$$

由于两侧压强保持恒定，故

$$W = -(P_f V_f - P_i V_i).$$

上述表达式的负值在工程技术中通称流动功 (flow work)，因为它代表维持气体流动所需的功. 因此

$$0 = U_f - U_i + P_f V_f - P_i V_i,$$

或

$$U_i + P_iV_i = U_f + P_fV_f.$$

最后得出，

$$H_i = H_f \text{（节流过程）}. \tag{9-6}$$

因此，在节流过程中，初、终焓相等．但是，人们不能说焓保持不变；因为在体系经过那些非平衡态时，无从谈论体系的焓．把节流过程画在任何图上，初、终平衡态可以用点来表示．但是中间的那些状态无法画出．

连续的节流过程可以通过一个泵来实现，它在阻塞物或

表 9-1　U 和 H 的比较

内能 U	焓 H
一般情形 $dU = dQ - PdV$ $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$	一般情形 $dH = dQ + VdP$ $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$
等容过程 $U_f - U_i = Q$ $U_f - U_i = \int_i^f C_V dT$	等压过程 $H_f - H_i = Q$ $H_f - H_i = \int_i^f C_P dT$
绝热过程 $U_f - U_i = -\int_i^f PdV$	绝热过程 $H_f - H_i = \int_i^f VdP$
自由膨胀 $U_i = U_f$	节流过程 $H_i = H_f$
对于理想气体 $U = \int C_V dT$ + 常数	对于理想气体 $H = \int C_P dT$ + 常数
接近平衡态 $dU = TdS - PdV$ $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V$ $-P = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$	接近平衡态 $dH = TdS + VdP$ $T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$ $V = \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S$

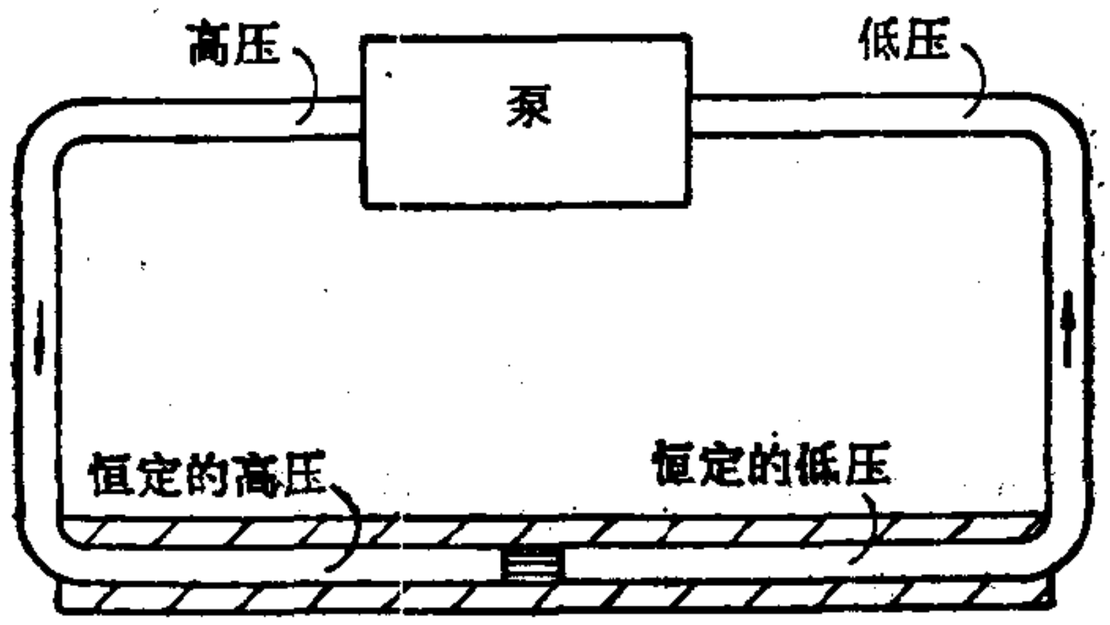


图 9-2　实现连续节流过程的装置

多孔壁的一侧维持恒定的高压强，而在另一侧维持恒定的低压强，如图 9-2 所示．对于经过节流过程的每摩尔流体，可以写出

$$h_i = h_f,$$

式中小写字母代表摩尔焓．

学生应清楚地理解焓函数的性质，因为在本书的以后各部分要不断地用到它们．在表 9-1 中给出了内能与焓的比较，它将有助于学生记住这些性质．

9-2　亥姆霍兹函数和吉布斯函数

亥姆霍兹函数(有时称为亥姆霍兹自由能)定义为

$$\boxed{F = U - TS.} \tag{9-7}$$

对于无限小可逆过程，

$$dF = dU - TdS - SdT,$$

和

$$TdS = dU + PdV.$$

因此

$$dF = -SdT - PdV. \tag{9-8}$$

由此得出：(1) 对于可逆等温过程，

$$dF = -PdV,$$

或

$$F_f - F_i = -\int_i^f PdV. \qquad (9\text{-}9)$$

因此，在可逆等温过程中，亥姆霍兹函数的变化等于对体系作的功。(2) 对于可逆的等温和等容过程

$$dF = 0,$$

因而

$$F = 常数. \qquad (9\text{-}10)$$

这些性质在化学中很重要，在研究等温和等容地发生的化学反应时很有用。然而，亥姆霍兹函数的重要性主要在统计力学，在统计力学中它和按下式定义的配分函数是紧密联系的

$$Z = \Sigma g_i e^{-\varepsilon_i/kT},$$

式中 ε_i 和 g_i 分别代表粒子体系不同能级的能量值和简并度。

由于

$$dF = -SdT - PdV,$$

所以作简单的微商即可算出熵和压强：

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V \text{ 和 } P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T.$$

吉布斯函数(也称吉布斯自由能)定义为

$$\boxed{G = H - TS.} \qquad (9\text{-}11)$$

对于无限小的可逆过程，

$$dG = dH - TdS - SdT.$$

然而，应该记住

$$dH = TdS + VdP,$$

由此

$$dG = -SdT + VdP. \qquad (9\text{-}12)$$

在可逆的等温和等压过程情形，

$$dG = 0,$$

和

$$G = 常数.$$

这是一个与相变过程有关的特别重要的结论．升华、熔解和气化是等温和等压地发生的，并且可以设想是可逆地出现的．因此，在这些过程期间，体系的吉布斯函数保持恒定．如果分别用符号 g'，g'' 和 g''' 标记饱和固体、饱和液体和饱和蒸气的摩尔吉布斯函数，则熔解曲线的方程为

$$g' = g'',$$

气化曲线的方程为

$$g'' = g''',$$

升华曲线的方程为

$$g' = g'''.$$

在三相点，两个方程同时成立，即

$$g' = g'' = g'''.$$

所有的 g 都可以看作只是 P 和 T 的函数，因此上述两个方程就足以唯一地确定三相点的 P 和 T．

吉布斯函数在化学中极为重要；因为可以认为，化学反应是在恒定的 P 和 T 发生的．它在工程技术中也有某些应用．

9-3 两条数学定理

定理 1　如果在 x，y 和 z 之间存在着一种关系，那么我们可以设想 z 表为 x 和 y 的函数，由此

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy.$$

如果令

$$M = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \quad 和 \quad N = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x,$$

则

$$dz = M\,dx + N\,dy,$$

式中 z, M 和 N 都是 x 和 y 的函数. 将 M 对 y 求偏微商, 将 N 对 x 求偏微商,得出

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \text{ 和 } \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}.$$

因右侧的两个二次微商项相等,由此得出

$$\boxed{\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y.} \tag{9-13}$$

上式通称全微分条件.

定理 2　如果量 f 是 x, y 和 z 的函数,并且 x, y 和 z 之间存在着一种关系,则可以把 f 看作是 x, y 和 z 中任意两个的函数. 同样, x, y 和 z 中的任何一个, 可以认为是 f 以及 x, y, z 中另一个的函数. 于是, 把 x 看作是 f 和 y 的函数, 则

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial f}\right)_y df + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f dy.$$

把 y 看作是 f 和 z 的函数,则

$$dy = \left(\frac{\partial y}{\partial f}\right)_z df + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_f dz.$$

将此 dy 表达式代入前面的 dx 方程中,得出

$$dx = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial f}\right)_y + \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial f}\right)_z\right] df + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_f\right] dz.$$

但是

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial f}\right)_z df + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_f dz.$$

后两方程的 dz 项应相等,得出

$$\boxed{\begin{aligned}\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_f &= \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_f,\\ \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_f\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_f\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_f &= 1.\end{aligned}} \tag{9-14}$$

9-4 麦克斯韦关系式

我们知道，纯物质的各种性质可以方便地用以下四个函数表示：

内能 U，

焓 $H = U + PV$，

亥姆霍兹函数 $F = U - TS$，

吉布斯函数 $G = H - TS$.

这些函数中的任意一个都可以看作是 P，V，T 中任意两个的函数. 例如，假设 U 和 S 两者可表为 V 和 T 的函数，即

$$U = (V, T) \text{ 的函数}$$

和

$$S = (V, T) \text{ 的函数}.$$

可以设想由第二式解出用 S 和 V 表示的 T，将此 T 值代入第一式，即可得出

$$U = (S, V) \text{ 的函数}.$$

因此，可以进一步说，P，V，T，S，U，H，F 和 G 这八个量中的任意一个量，都可以表为任意另外两个量的函数.

现在，设想一流体静力学体系，从一平衡态经过一无限小可逆过程到达另一平衡态，则情况如下.

1. 内能的变化

$$dU = \delta Q - PdV = TdS - PdV,$$

式中假设 U，T 和 P 都是 S 和 V 的函数.

2. 焓的变化

$$dH = dU + PdV + VdP = TdS + VdP,$$

式中假设 H, T 和 V 都是 S 和 P 的函数.

3. 亥姆霍兹函数的变化

$$dF = dU - TdS - SdT = -SdT - PdV,$$

式中假设 F, S 和 P 都是 T 和 V 的函数.

4. 吉布斯函数的变化

$$dG = dH - TdS - SdT = -SdT + VdP,$$

式中假设 G, S 和 V 都是 T 和 P 的函数.

由于 U, H, F 和 G 都是实际的函数，所以它们的微分是全微分，即

$$dz = Mdx + Ndy,$$

式中 z, M 和 N 都是 x 和 y 的函数. 因此,

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y.$$

把这个结果用于四个全微分 dU, dH, dF 和 dG, 得出:

1. $dU = TdS - PdV$, 因此 $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V$;

2. $dH = TdS + VdP$, 因此 $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$;

3. $dF = -SdT - PdV$, 因此 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$;

4. $dG = -SdT + VdP$, 因此 $\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$.

(9-15)

右边的四个方程通称麦克斯韦关系式. 这些关系式并不是指某一种过程，而是表示流体静力学体系在任一平衡态适用的一些关系式.

麦克斯韦关系式是极为有用的，因为它们在可测量的量

和那些无法或难于测量的量之间提供了一些关系。例如，为了按下述方式提供有关纯物质体积膨胀系数 β 的信息，可将第四个麦克斯韦关系式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

与熵的统计解释结合起来。如果物质被等温地压缩，并且如果不发生异常的分子重新排列(例如缔合或分离)，那么分子只是占据了较小的体积而已，因而处于一种更为有序的状态。用信息理论的语言来说，我们关于这些分子的知识增多了。因此，熵减少了，微商 $(\partial S/\partial P)_T$ 是负值。由此得出 $(\partial V/\partial T)_P$ 是正值，从而物质应具有正的膨胀系数。

9-5 *TdS* 方程

纯物质的熵可以设想为 T 和 V 的函数，由此

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

和

$$TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV.$$

因对于可逆过程有 $TdS = \delta Q$，所以得出

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

并且由麦克斯韦的第三个关系式，有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V,$$

故

$$\boxed{TdS = C_V dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV.} \qquad (9\text{-}16)$$

我们把 (9-16) 式称为第一 TdS 方程. 它在各方面都很有用. 例如, 1 摩尔范德瓦耳斯气体, 从体积 v_i 经可逆等温膨胀达到体积 v_f. 传递了多少热量呢?

对于 1 摩尔,

$$Tds = c_v dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv.$$

应用范德瓦耳斯状态方程,

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2},$$

和

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b}.$$

因此,

$$Tds = c_v dT + RT\frac{dv}{v-b}.$$

由于 T 恒定, $c_v dT = 0$, 并且由于过程是可逆的,

$$q = \int Tds,$$

因此

$$q = RT\int_{v_i}^{v_f}\frac{dv}{v-b},$$

最后得

$$q = RT\ln\frac{v_f - b}{v_i - b}.$$

如果把一纯物质的熵看作是 T 和 P 的函数, 则

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP,$$

所以

$$TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP.$$

但是

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_P,$$

并且由麦克斯韦的第四个关系式，有

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

因此

$$\boxed{TdS = C_P dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP.} \qquad (9\text{-}17)$$

这是第二 TdS 方程. 第三 TdS 方程可在本章末的习题中找到. 第二 TdS 方程的两个重要应用如下.

1. 压强的可逆等温变化　当 T 恒定时，

$$TdS = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP,$$

和

$$Q = -T\int\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP.$$

我们记得体膨胀系数为

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P,$$

于是得出

$$Q = -T\int V\beta dP.$$

当已知 V 和 β 对压强的依赖关系时，上式可以积分. 在固体和液体的情形，对于压强的变化，无论 V 或 β 都不很灵敏. 例如，在汞的情形，Bridgman 发现，在 0℃ 当压强从零增为

1000 大气压 (1.013×10^8 帕)时，1 摩尔汞的体积从 14.72 立方厘米变为 14.67 立方厘米，只改变了$\frac{1}{3}$%；体积膨胀系数从 181×10^{-6} 开$^{-1}$ 变为 174×10^{-6} 开$^{-1}$，改变了 4%. 绝大多数固体和液体的体积和膨胀系数的行为与此类似，因此 V 和 β 可以从积分号中提出，并以平均值 $\bar{V}$ 和 $\bar{\beta}$ 代替. (一个量上加一横表示平均值.)于是有

$$Q = -T\bar{V}\bar{\beta}\int_{P_i}^{P_f} dP,$$

或

$$Q = -T\bar{V}\bar{\beta}(P_f - P_i).$$

从这个结果可以看出，当压强等温增大时，如果 $\bar{\beta}$ 为正值，则将有热量流出. 但是，对于具有负的膨胀系数的物质(例如，在 0℃ 与 4℃ 之间的水)，压强的等温增加便引起热量的吸收.

如果在 0℃，加在 15 立方厘米汞上的压强，可逆等温地从 0 增至 1000 大气压，则传递的热量为

$$Q = -T\bar{V}\bar{\beta}(P_f - P_i),$$

式中 $T = 273$ 开，$\bar{V} = 1.5 \times 10^{-5}$ 米^3，$\bar{\beta} = 178 \times 10^{-6}$ 开$^{-1}$，$P_i = 0$，和 $P_f = 1.013 \times 10^8$ 帕. 因此，

$$Q = -273 \text{ 开} \times 1.5 \times 10^{-5} \text{ 米}^3 \times 178 \times 10^{-6} \text{ 开}^{-1}$$
$$\times 1.013 \times 10^8 \text{ 帕} = -73.8 \text{ 帕} \cdot \text{米}^3 = -73.8 \text{ 焦耳}.$$

将压缩期间释放的热量与所作的功相比较是有趣的，功为

$$W = -\int PdV.$$

在恒定的温度下，

$$W = -\int \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T PdP.$$

我们记得，等温压缩系数 $\kappa = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T$，得出

$$W = \int_{P_i}^{P_f} V\kappa P dP.$$

等温压缩系数对于压强的变化也相当不灵敏。 Bridgman 指出，在 0℃ 时，当压强从 0 增为 1000 大气压时，汞的压缩系数从 3.92×10^{-6} 变到 3.83×10^{-6} 大气压$^{-1}$ (2%的变化)。 因此，可以再次将 V 和 κ 用平均值代替，并得出

$$W = \frac{\bar{V}\kappa}{2}(P_f^2 - P_i^2);$$

对于汞，取 $\kappa = 3.88 \times 10^{-6}$ 大气压$^{-1}$ (3.83×10^{-11} 帕$^{-1}$)，得出

$$W = \frac{1}{2}(1.5 \times 10^{-5}\text{米}^3 \times 3.83 \times 10^{-11}\text{帕}^{-1} \times 1.027$$

$$\times 10^{16}\text{帕}^2 = 2.95\text{帕}\cdot\text{米}^3 = 2.95\text{焦耳}.$$

由此可见，在 0℃ 时，当加在15立方厘米汞上的压强从零增至 1000 大气压时，释放了 73.8 焦耳的热量，但是只做了 2.95 焦耳的功！当然，额外的热量来自贮存的内能，内能的改变量为

$$\Delta U = Q + W = -73.8 + 3.0 = -70.8\text{焦耳}.$$

对于具有正膨胀系数的任何物质，可以得出类似的结果．对于具有负膨胀系数的物质，应吸收热量，而内能增加。

2. 压强的可逆绝热变化　由于熵保持恒定，故

$$TdS = 0 = C_P dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP,$$

或

$$dT = \frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP = \frac{TV\beta}{C_P} dP.$$

在固体或液体的情形，增加多达 1000 大气压的压强，只会引

起微小的温度变化．此外，实验表明，甚至增加 10000 大气压的压强，C_P 仍难以变化． 因此，当把上式用于固体或液体时，可以写成

$$\Delta T = \frac{T\bar{V}\bar{\beta}}{C_P}(P_f - P_i).$$

显然，按照上述讨论，压强的绝热增加，将使具有正膨胀系数的任何物质的温度增高，使具有负膨胀系数的物质的温度下降．

如果加在 0℃ 的 15 立方厘米汞（$\bar{C}_P = 28.6$ 焦耳/开）上的压强，从零等熵地增加到 1000 大气压，则温度变化为

$$\Delta T =$$

$$\frac{273\text{开} \times 1.5 \times 10^{-5}\text{米}^3 \times 178 \times 10^{-6}\text{开}^{-1} \times 1.013 \times 10^8\text{帕}}{28.6\text{焦耳/开}}$$

$$= 2.58\text{开}.$$

9-6 能量方程

如果一纯物质在两平衡态之间经历了一无限小可逆过程，则内能的改变为

$$dU = TdS - PdV.$$

除以 dV，得出

$$\frac{dU}{dV} = T\frac{dS}{dV} - P,$$

式中 U，S 和 P 都看作是 T 和 V 的函数．如果 T 保持恒定，则微商变为偏微商，从而

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P.$$

应用麦克斯韦的第三个关系式，$(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V$，得出

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P.} \tag{9-18}$$

我们称上式为第一能量方程．下面举两个例子来说明它的用处．

1. 理想气体

$$P = \frac{nRT}{V},$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V},$$

和

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\frac{nR}{V} - P = 0.$$

因此，U 不依赖于 V，而只是 T 的函数．

2. 范德瓦耳斯气体（1 摩尔）

$$P = \frac{RT}{v-b} - \frac{a}{v^2},$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b},$$

和

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\frac{R}{v-b} - \frac{RT}{v-b} + \frac{a}{v^2} = \frac{a}{v^2}.$$

从而，

$$du = c_V dT + \frac{a}{v^2}dv,$$

且有

$$u = \int c_V dT - \frac{a}{v} + 常数.$$

由此得出，范德瓦耳斯气体的内能在温度保持恒定时，随体积

的增大而增大。

第二能量方程指出能量对压强依赖关系。象通常那样，我们从下式着手

$$dU = TdS - PdV,$$

除以 dP，则

$$\frac{dU}{dP} = T\frac{dS}{dP} - P\frac{dV}{dP},$$

式中假设 U, S 和 V 均为 T 和 P 的函数。如果 T 保持恒定，则微商变为偏微商，从而

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

应用麦克斯韦的第四个关系式，$(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_P$，得出

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T,} \qquad (9\text{-}19)$$

这就是第二能量方程。

. . . . . .

9-7 热容量方程

使第一和第二 TdS 方程相等，则有

$$C_P dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP = C_V dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV;$$

解出 dT，得

$$dT = \frac{T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{C_P - C_V} dV + \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{C_P - C_V} dP.$$

但是

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV + \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP,$$

因此

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \frac{T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}{C_P - C_V},$$

和

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{C_P - C_V}.$$

由上两式得出结果

$$C_P - C_V = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V.$$

在 2-7 节已指出，

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T,$$

因此

$$\boxed{C_P - C_V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T.} \qquad (9\text{-}20)$$

这是热力学最重要的方程之一，它表明：

1. 由于对一切已知的物质 $(\partial P/\partial V)_T$ 总是负值，而 $(\partial V/\partial T)_P^2$ 必为正值，故 $C_P - C_V$ 绝不会是负值，或 C_P 绝不会小于 C_V.

2. 当 $T \to 0$ 时，$C_P \to C_V$，即在绝对零度这两个热容量相等.

3. 当 $(\partial V/\partial T)_P = 0$ 时，$C_P = C_V$. 例如，在 4℃，水的密度为极大值，$C_P = C_V$.

固体和液体热容量的实验测量通常在恒定的压强下进行，因此得出的是 C_P 值. 以任何精度测量固体或液体的 C_V 都极为困难. 然而，为了与理论比较，又必须知道 C_V 值. 因

此，这两个热容量之差的公式，在用 C_P 以及其他可测量来计算 C_V 时，极为有用．我们记得

$$\beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

和

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T,$$

可将方程 (9-20) 写为下述形式，

$$C_P - C_V = \frac{TV\left[\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]^2}{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T},$$

于是，

$$\boxed{C_P - C_V = \frac{TV\beta^2}{\kappa}.} \tag{9-21}$$

作为一个例子，计算在 0℃ 和 1 大气压的压强下，汞的定容摩尔热容量．由实验得出，$c_P = 28.0$ 焦耳/摩尔 · 开，$T = 273$ 开，$v = 1.47 \times 10^{-5}$ 米^3/摩尔，$\beta = 181\times10^{-6}$开$^{-1}$，和 $\kappa = 3.94 \times 10^{-6}$ 大气压$^{-1}$ $(3.89\times10^{-11}$ 帕$^{-1})$．由此

$$\begin{aligned} c_P - c_V &= \frac{273\text{ 开} \times 1.47\times10^{-5}\text{ 米}^3\text{/摩尔} \times (181)^2 \times 10^{-12}\text{ 开}^{-2}}{3.89\times10^{-11}\text{ 帕}^{-1}} \\ &= 3.40\text{ 焦耳/摩尔 · 开} \end{aligned}$$

和

$$c_V = 28.0 - 3.4 = 24.6\text{ 焦耳/摩尔 · 开。}$$

最后，

$$\gamma = \frac{c_P}{c_V} = \frac{28.0}{24.6} = 1.14.$$

两个 TdS 方程为

$$TdS = C_P dT - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP$$

和

$$TdS = C_V dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV.$$

在 S 恒定时，

$$C_P dT_S = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP_S$$

和

$$C_V dT_S = -T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV_S.$$

将两式相除，得

$$\frac{C_P}{C_V} = -\left[\frac{(\partial V/\partial T)_P}{(\partial P/\partial T)_V}\right]\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_S.$$

但是方括弧中的量等于 $-(\partial V/\partial P)_T$. 因此，

$$\boxed{\frac{C_P}{C_V} = \frac{(\partial P/\partial V)_S}{(\partial P/\partial V)_T}.} \tag{9-22}$$

绝热压缩系数定义为

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S,$$

且与通常那样，

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T.$$

因此，

$$\frac{C_P}{C_V} = \gamma = \frac{\kappa}{\kappa_S}. \tag{9-23}$$

9-8 定压热容量

我们已经在 4-7 节讨论过 c_P 的实验测量，并且还描绘了适合于这种测量的一类量热器的一般特征以及某些技术细节．各种元素、合金、化合物、塑料等，在尽可能宽的温度间隔内的热容量数据，对于纯科学和工程技术具有极大的重要性．对于物理学家而言，最重要的温度范围是从绝对零度到室温（300 开）左右，因此我们将比任何其他温度范围更强调这个范围．在这个范围内，绝大多数物质处于固相．我们将限于

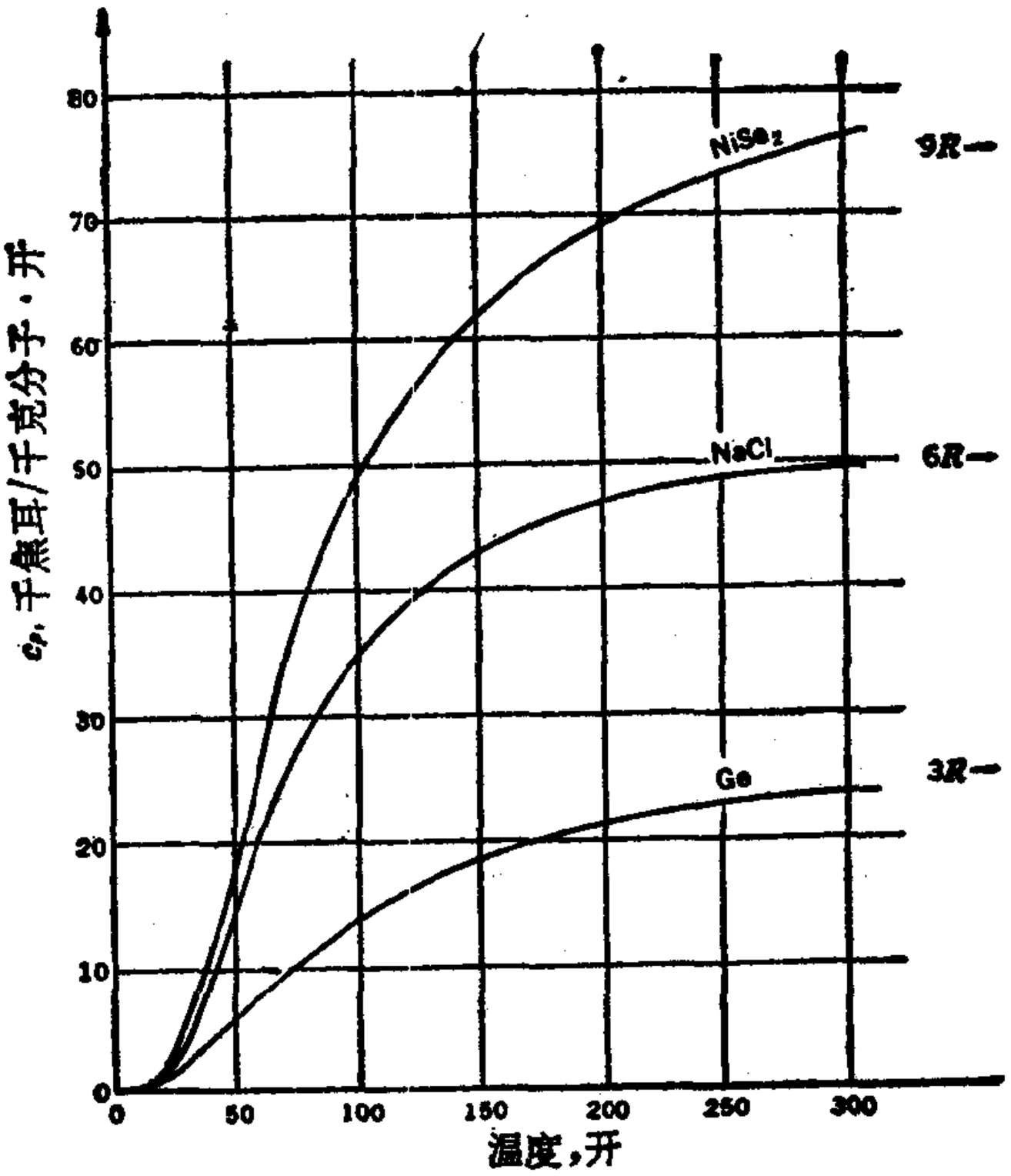


图 9-3 晶态非金属的定压热容量

(Ge, *Keesom* 和 *Seidel*; NaCl, *Clusius*, *Goldman* 和 *Perlick*; $NiSe_2$, *Gronvold* 和 *Westrum*) ($R = 8.31$ 千焦耳/千摩尔·开)

晶体形式的固体，即单晶或棒或由大量小晶体组成的粉末.

三种不同晶态非金属的行为如图 9-3 所示. （因为自由电子的效应，金属显示出特殊的行为，这种行为将在本章后面讨论.）当 T 趋于零时，一切物质的 c_P 都趋于零. 在最初的 20 到 40 度，c_P 急剧上升，然后弯曲，并在室温附近开始拉平. 然而，在这三种晶体的 c_P 曲线中，没有一条实际上变为水平的.

在 Ge 晶体中，点阵座被单个锗原子占据. 因此，1 摩尔 Ge 是由 N_A 个振荡的粒子组成的，其中 N_A 是阿伏伽德罗数. 室温下的 c_P 值十分接近于 $3R$. 在 NaCl 中，点阵座被钠离子和氯离子按面心立方的排列占据. 因此，1 摩尔 NaCl 是由 N_A 个钠离子加上 N_A 个氯离子组成的，总共有 $2N_A$ 个振荡的粒子. 室温下的 c_P 值十分接近于 $6R$. 在 $NiSe_2$ 中，点阵座被镍原子和硒原子占据，两个硒原子连线的中心与镍原子形成类似于 NaCl 中的面心立方排列. 在 1 摩尔 $NiSe_2$ 中有 $3N_A$ 个振荡的粒子，室温下的 c_P 值十分接近于 $9R$. 在所有这些情形，恰好 N_A 个原子或离子在室温下的 c_P 值都在 $3R$ 附近，即约为 25 焦耳/摩尔·开.

在图 9-3 中，相应于各晶体的曲线是故意选来说明室温下的一种规律性的. 然而，在 300 开的温度处并不存在什么魔力. 并非所有晶体 c_P 值的急剧增长都在 300 开逐渐停止. 例如，金刚石的 c_P 增长甚慢，在 300 开仍离 $3R$ 值很远. 此外，c_P 决不趋近任何渐近值，而是在一切温度都继续上升. 支配热容量温度变化的定律无法用 c_P 简单地表述. 为了以简洁的形式表示实验结果，并且正确评价实验和理论之间的关系，有必要研究 c_V 的温度变化. 为此，采用热力学公式

$$c_P - c_V = \frac{T v \beta^2}{\kappa}. \tag{9-21}$$

这需要 β, κ 和 v 对整个温度的依赖关系的知识. 例如，对于 NaCl 的这些知识，已在 Meincke 和 Graham 编制的表 9-2 中给出. 在应用这个方程之前，让我们先学习一些有关热膨胀系数和热压缩系数的知识.

表 9-2 NaCl 的热学性质

(P. P. M. Meincke 和 G. M. Graham 编制)

T 开	c_p 千焦耳/千摩尔·开	β (兆开)$^{-1}$	κ (太帕)$^{-1}$	v 1/千摩尔	c_V 千焦耳/千摩尔·开	κ_S (太帕)$^{-1}$
10	0.151	0.171	38.9	26.4	0.151	38.9
20	1.30	1.72	38.9	26.4	1.30	38.9
30	4.76	7.44	38.9	26.4	4.76	38.9
40	9.98	17.2	38.9	26.4	9.97	38.9
50	15.7	29.3	39.0	26.4	15.7	38.9
60	21.0	41.4	39.2	26.4	20.9	39.1
70	25.5	52.2	39.4	26.4	25.3	39.2
80	29.3	61.5	39.6	26.5	29.1	39.3
90	32.3	69.5	39.8	26.5	32.0	39.4
100	35.0	75.8	40.0	26.5	34.7	39.6
125	40.1	88.2	40.4	26.6	39.5	39.8
150	43.3	96.3	40.7	26.6	42.4	39.9
175	45.4	103	41.1	26.7	44.2	40.0
250	48.6	114	42.3	26.9	46.6	40.6
290	49.2	118	43.0	27.0	46.7	40.8

9-9 热膨胀系数

在有关固体膨胀的近代实验中，常常要测量线膨胀系数 α, 如果固体的三个矩形尺寸为 L_1, L_2, L_3, 则

$$V = L_1 L_2 L_3,$$

$$\frac{\partial V}{\partial T} = L_2 L_3 \frac{\partial L_1}{\partial T} + L_1 L_3 \frac{\partial L_2}{\partial T} + L_1 L_2 \frac{\partial L_3}{\partial T},$$

$$\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial T}=\frac{1}{L_1}\frac{\partial L_1}{\partial T}+\frac{1}{L_2}\frac{\partial L_2}{\partial T}+\frac{1}{L_3}\frac{\partial L_3}{\partial T},$$

和

$$\beta=\alpha_1+\alpha_2+\alpha_3,$$

式中 α_1, α_2 和 α_3 是沿三个方向的线膨胀系数。 在石英的情形，两个垂直于 z 轴的线膨胀系数相等，因此 $\beta=2\alpha_\perp+\alpha_{//}$。如果固体是各向同性的，如立方晶体情形，则 $\alpha_1=\alpha_2=\alpha_3=\alpha$，因而 $\beta=3\alpha$。

有四种绝对测量固体线膨胀系数的方法： X 射线衍射测定，可见光的干涉条纹，电容的变化，以及光强度的变化。各种近代方法，特别是用作 0 到 50 开范围的测量方法，包括很多辅助的低温设备，但其物理原理是容易理解的。

在 X 射线衍射方法中，采用已知波长的 X 射线束来测量作为温度函数的晶体样品的点阵参数。

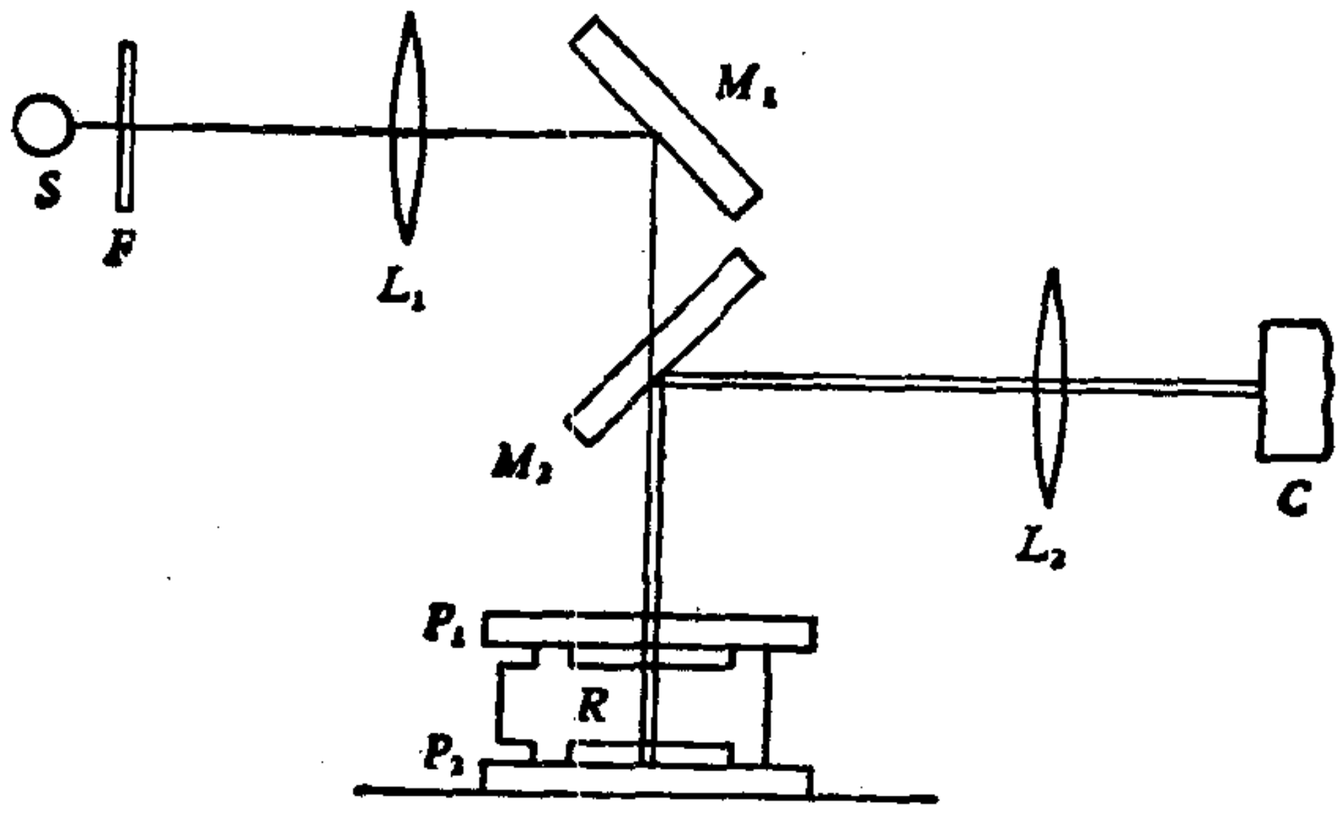


图 9-4 斐索（Fizeau）干涉仪膨胀计的近代型式.（James 和 Yates.）

图 9-4 是干涉仪的简略图，它的原型是阿贝（Abbe）和浦耳弗里许（Pulfrich）设计的，这里所示的是由 James 和 Yates 设计的改进型. 高度的单色光，例如从低压镉灯发出的红光，经过滤波器 F 后被透镜 L_1 集中，再由镜 M_1 反射到两板

P_1 和 P_2 之上，两板由膨胀系数待研究的物质制成的环或圆柱 R 分开．环和两板放在低温恒温器的底部，该处用液氢或液氦提供低温，测量常常是在这种温度下作出的．在图 9-4 中，低温恒温器、加热器、温度计、通风管、电引线等的一切细节均已略去．从 P_1 底部和 P_2 顶部反射的两条光线之间发生干涉，并用照相机 C 摄下干涉条纹的照片．温度缓慢地从，例如，4 开升到室温，并按有规则的间隔摄下该条纹系统．

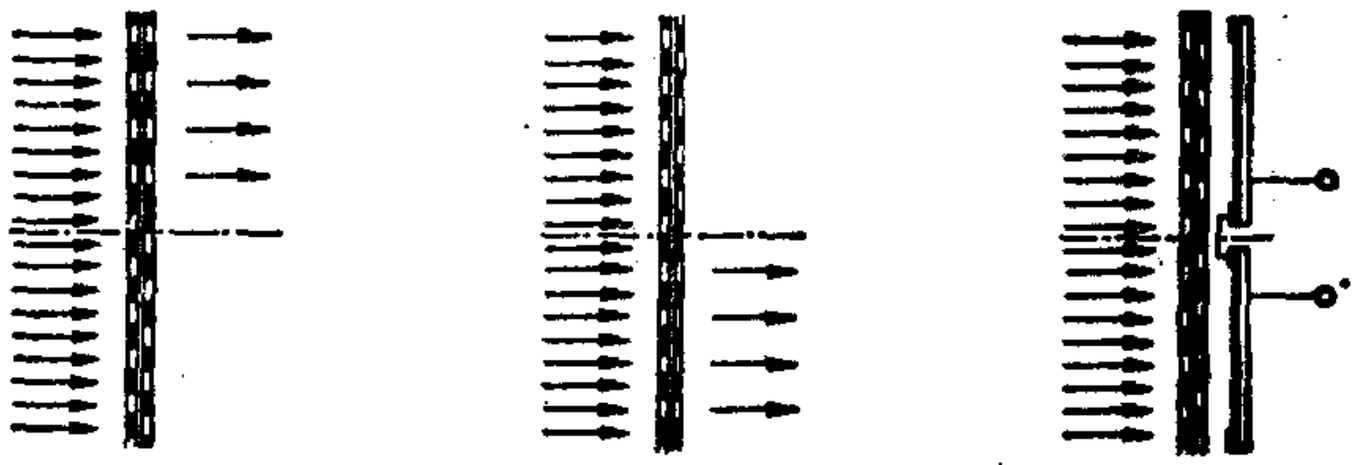
如果当温度从 T_0 变为 T 时，有 N 条条纹经过视场，则光程差的改变为 $N\lambda$，其中 λ 为光的波长，因此空气间隔的厚度改变了 $N\lambda/2$．如果 L_0 是样品在温度 T_0 时的长度，而 L 是样品在温度 T 时的长度，则

$$\frac{L-L_0}{L_0}=\frac{N\lambda}{2L_0}.$$

因此，如果画出 $N\lambda/2L_0$ 随 T 变化的曲线，并在不同温度取该曲线的斜率，即可得出线膨胀系数．于是

$$\alpha=\frac{d}{dT}\left(\frac{N\lambda}{2L_0}\right).$$

为了避免拍照过程的延误，R. K. Kirby 及其在美国国家标准局的工作人员研制了光电干涉仪，其中干涉条纹的移动用光电倍增管检测，而条纹数目则对着所测的样品温度自动地画在记录装置上．这样，消除了一切手工操作，而数据则



(a) (b) (c)

图 9-5 测量热膨胀的光栅极方法．(R. V. Jones.)

以适合于直接测定膨胀系数的形式呈现在图表上.

在电学方法中,样品的膨胀传向电容器的一个极板,电容器的另一板固定在附近. 电容的变化用一极为灵敏的电桥来测量;在以 G. K. White 为首的澳大利亚物理学家们的掌管下,已经证实这种方法能够检测 10^{-10} 米量级的长度变化.

琼斯 (R. V. Jones) 的光栅极方法是极为灵敏的,瑞士的 Andres 曾经极为成功地用过这种方法. 如图 9-5 所示,样品与栅极之一相连,另一栅极保持固定. 左侧栅极是规则的,

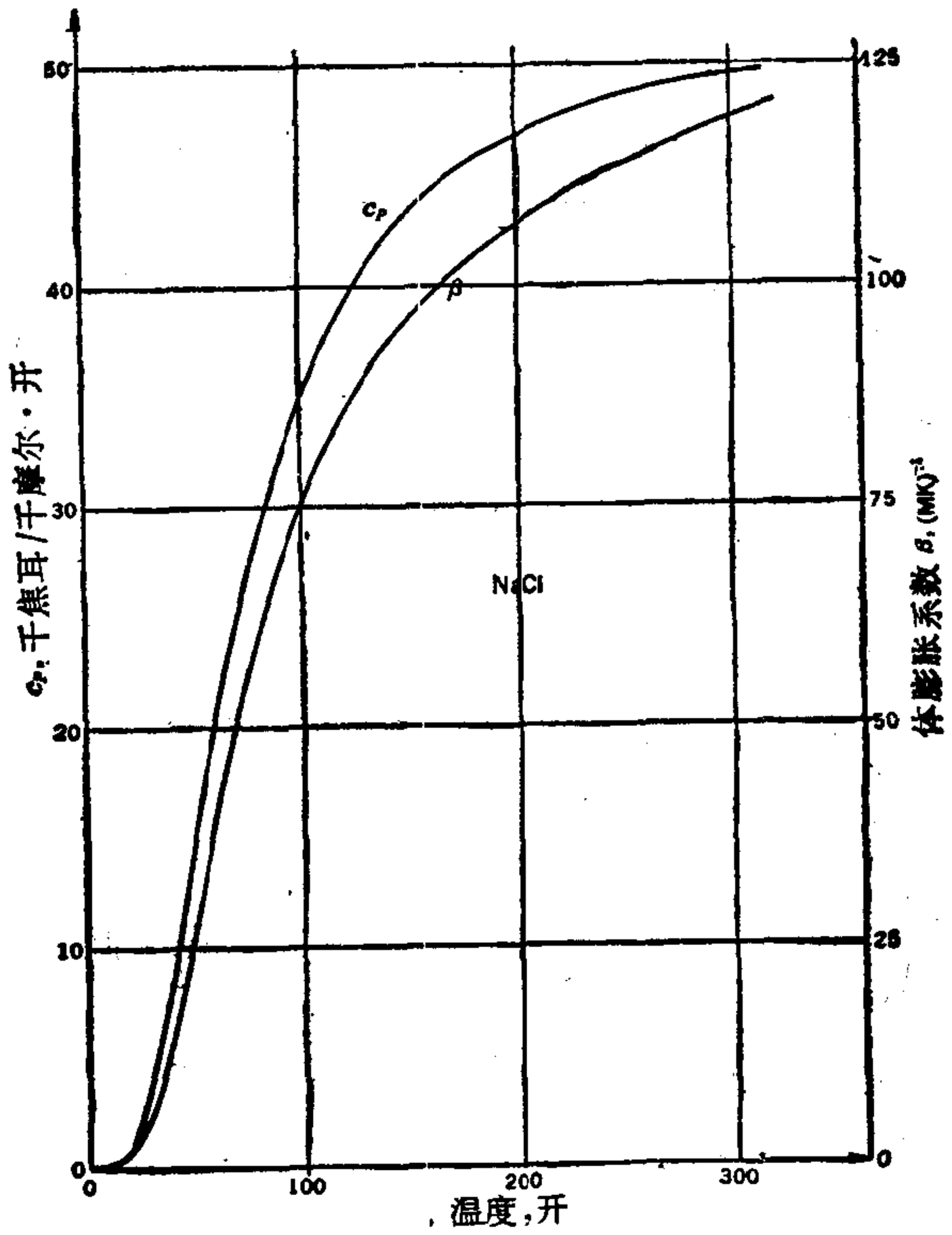


图 9-6 β 和 c_p 的温度依赖关系几乎相同. (β, Meincke 和 Graham; c_p, Clusius, Goldmann 和 Perlick)

右侧那个栅极的中部不规则. 在位置 (a)，没有光能通过栅极的下半部；而在位置 (b)，右侧栅极相对于左侧栅极下移了一线之宽，故没有光能通过栅极的上半部. 在位置 (c)，上半部和下半部能相等地透过. 结果，两反向连接的光电池(其一在栅极上半部的后面，另一在下半部的后面)的净输出为零. 于是，样品长度的变化引起了两反向连接的光电池净输出的变化.

很多物质的体积膨胀系数对温度的依赖关系与图 9-6 所示的 NaCl 情形相同，即在绝对零度 β 为零，在 0 到 50 开的温度间隔内 β 迅速增大，然后弯曲并拉平，但实际上不会变成水平的. 因而，β 的温度特性几乎与 c_P 相同，如图 9-6 所示. β 和 c_P 间的另一类似之处是，这两个量对压强的变化都不灵敏.

9-10 压缩系数

为了两种不同的原因，压缩系数的测量有两种方法. 在恒定的温度下，能使固体受到极大的流体静力学压强，并在压强增为一百万大气压时，仍能提供等温压缩系数数值的装置，可用来研究相变、晶体结构的变化以及固体和液体的其他内在变化. 这些是静力学测量. 在大气压或中等压强下，液体中纵波速率的测量以及固体中纵波和横波速率两者的测量，在性质上是动力学的，并且提供了绝热压缩系数 κ_S 的数值，其中

$$\kappa_S = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S.$$

第五章曾指出，流体中纵波的速率 w 为

$$w = \sqrt{\frac{1}{\rho \kappa_S}},$$

式中 ρ 是密度. 测量 w 和 ρ 足以给出流体的 κ_S，但是测量晶状固体的 κ_S 要困难得多. 它必须测量横波速率和纵波速率，并根据这两种测量，计算两个不同的弹性常数. 在 NaCl 的情形，这些量以 c_{11} 和 c_{12} 标记，有关弹性学的书指出

$$\kappa_S = \frac{3}{c_{11} + 2c_{12}}.$$

一旦得出了 κ_S，应用本章导出的两个热力学方程即可算出等温压缩系数，这两个方程是

$$c_P - c_V = \frac{T v \beta^2}{\kappa} \tag{9-21}$$

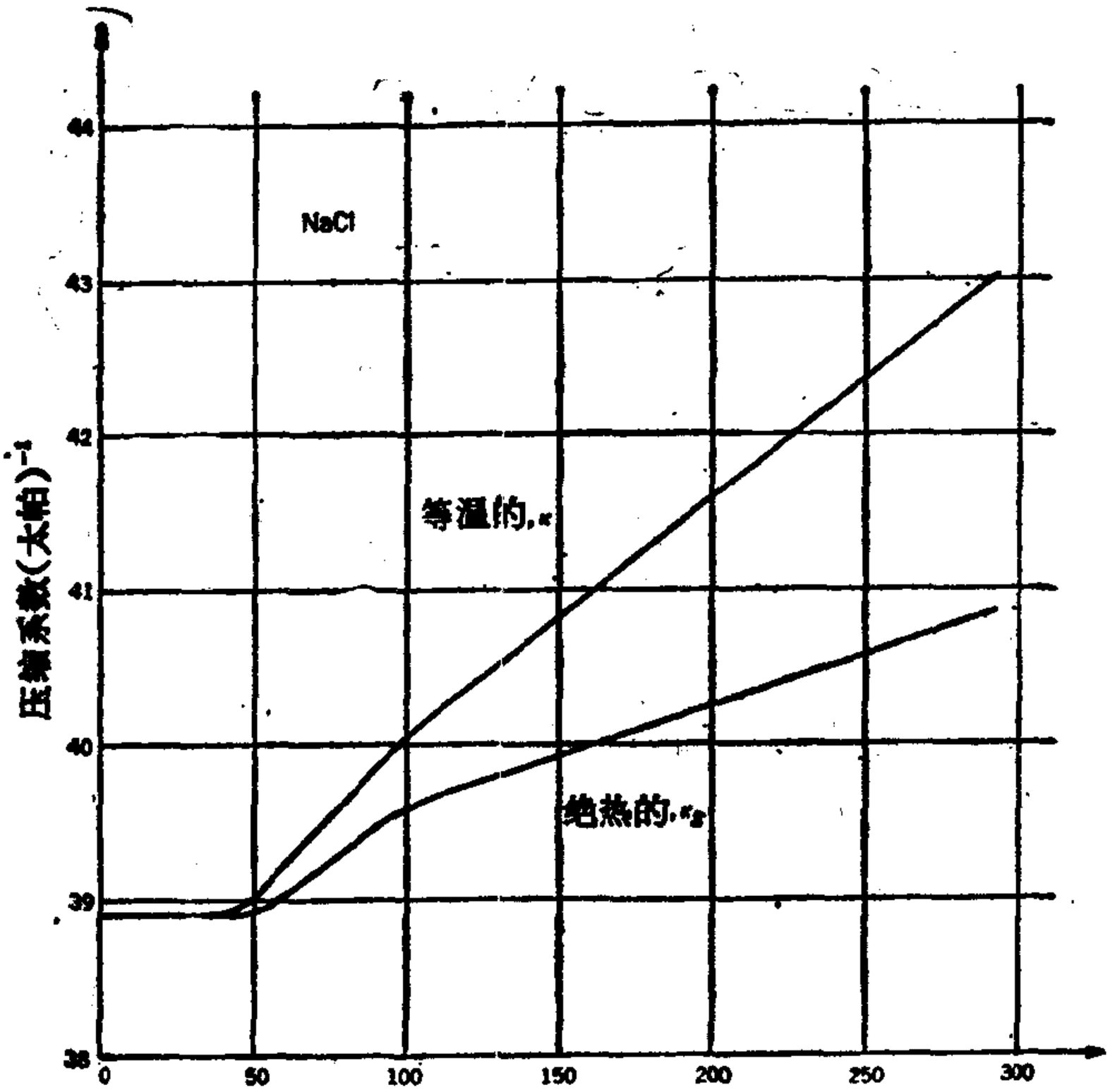


图 9-7 NaCl 的等温压缩系数和绝热压缩系数的温度变化.
(Overton 和 Swim)

和

$$c_V\kappa = c_P\kappa_S. \tag{9-23}$$

把第二式求出的 c_V 值代入第一式，得出

$$c_P - \frac{c_P\kappa_S}{\kappa} = \frac{Tv\beta^2}{\kappa},$$

它简化为

$$\kappa - \kappa_S = \frac{Tv\beta^2}{c_P}. \tag{9-24}$$

最适合于晶状固体的测量波速的方法是一种与熟悉的雷达技术相结合的方法。约 1 微秒间隔的短超声脉冲，通过石英晶体换能器送入晶体。从晶体的一端反射后，把石英发射体用作接收器。脉冲及回波在示波器上被观测到。根据晶体大小和脉冲与回波之间的时间延迟，算出波的速率。这就是 Overton 和 Swim 用来得出表 9-2 所列 κ_S 值的方法。

NaCl 的 κ_S 和 κ 的温度变化如图 9-7 所示。由图可见，κ_S 和 κ——与 c_P 和 β 不同——当 T 趋于零时两者并不趋于

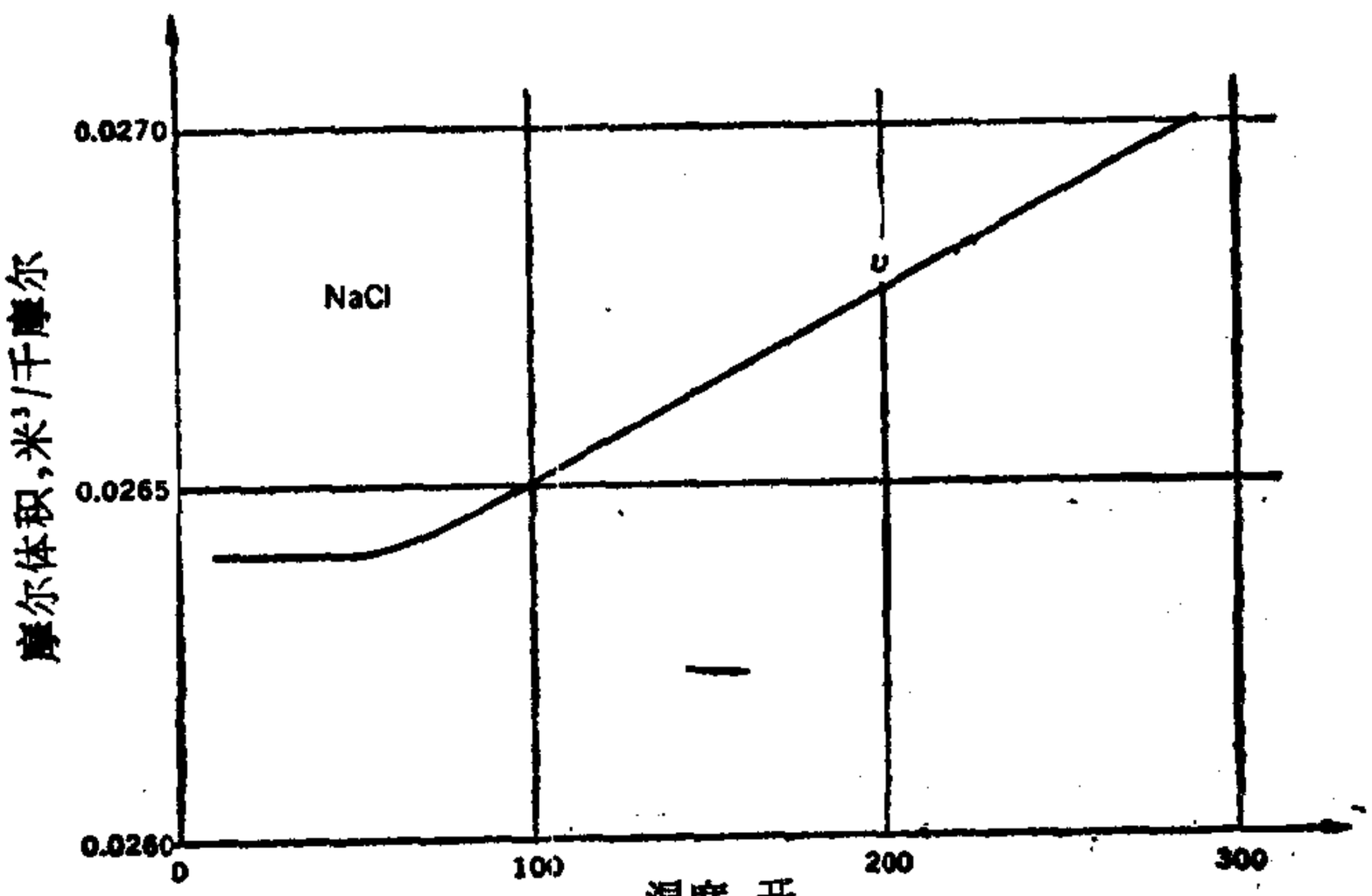


图 9-8　NaCl 摩尔体积的温度变化，与等温压缩系数类似。（Heinglen）

表 9-3　水的热学性质

T, ℃	w 米/秒	β (兆开)$^{-1}$	c_p 千焦耳/千克·开	ρ 千克/米^3	κ (吉帕)$^{-1}$	κ_S (吉帕)$^{-1}$
0	1402.4	−67.89	4.2177	999.84	0.50885	0.50855
10	1447.2	87.96	4.1922	999.70	0.47810	0.47758
20	1482.3	206.80	4.1819	998.21	0.45891	0.45591
30	1509.1	303.23	4.1785	995.65	0.44770	0.44100
40	1528.8	385.30	4.1786	992.22	0.44240	0.43119
50	1542.5	457.60	4.1807	988.04	0.44174	0.42536
60	1550.9	523.07	4.1844	983.20	0.44496	0.42281
70	1554.7	583.74	4.1896	977.76	0.45161	0.42307
80	1554.4	641.11	4.1964	971.79	0.46143	0.42584
90	1550.4	696.24	4.2051	965.31	0.47430	0.43093
100	1543.2	750.30	4.2160	958.35	0.49018	0.43819

零．从零到 40 开，绝热压缩系数和等温压缩系数几乎相等．在较高的温度，κ 大于 κ_S，正如 (9-24) 式所要求的那样．

NaCl 的摩尔体积如图 9-8 所示．由图可见，摩尔体积的温度变化与 κ 极为类似．c_p 和 β 大致是以同样方式变化的，而 v 和 κ 的变化也是类似的，只是温度变化的类型完全不同．

液体中的纵波速率通常是借助于例如 5-8 节所描述的声干涉仪来测量的，它把氦气用作 4 到 10 开范围的绝对温度计．水的测量结果列于表 9-3，并如图 9-9 所示．在约 50℃，水的等温压缩系数达到了极小值，这是极为反常的．通常，绝大多数液体的等温压缩系数随着温度的上升而增大，并且很好地遵循简单的指数方程

$$\kappa = \kappa_0 e^{bT}, \tag{9-25}$$

式中 κ_0 和 b 为常数．对于汞，常数 b 为 1.37×10^{-3} 开$^{-1}$．

所有的液体，包括水在内，越压缩就变得越不易压缩；等温压缩系数的倒数相对于压强线性地增加，即

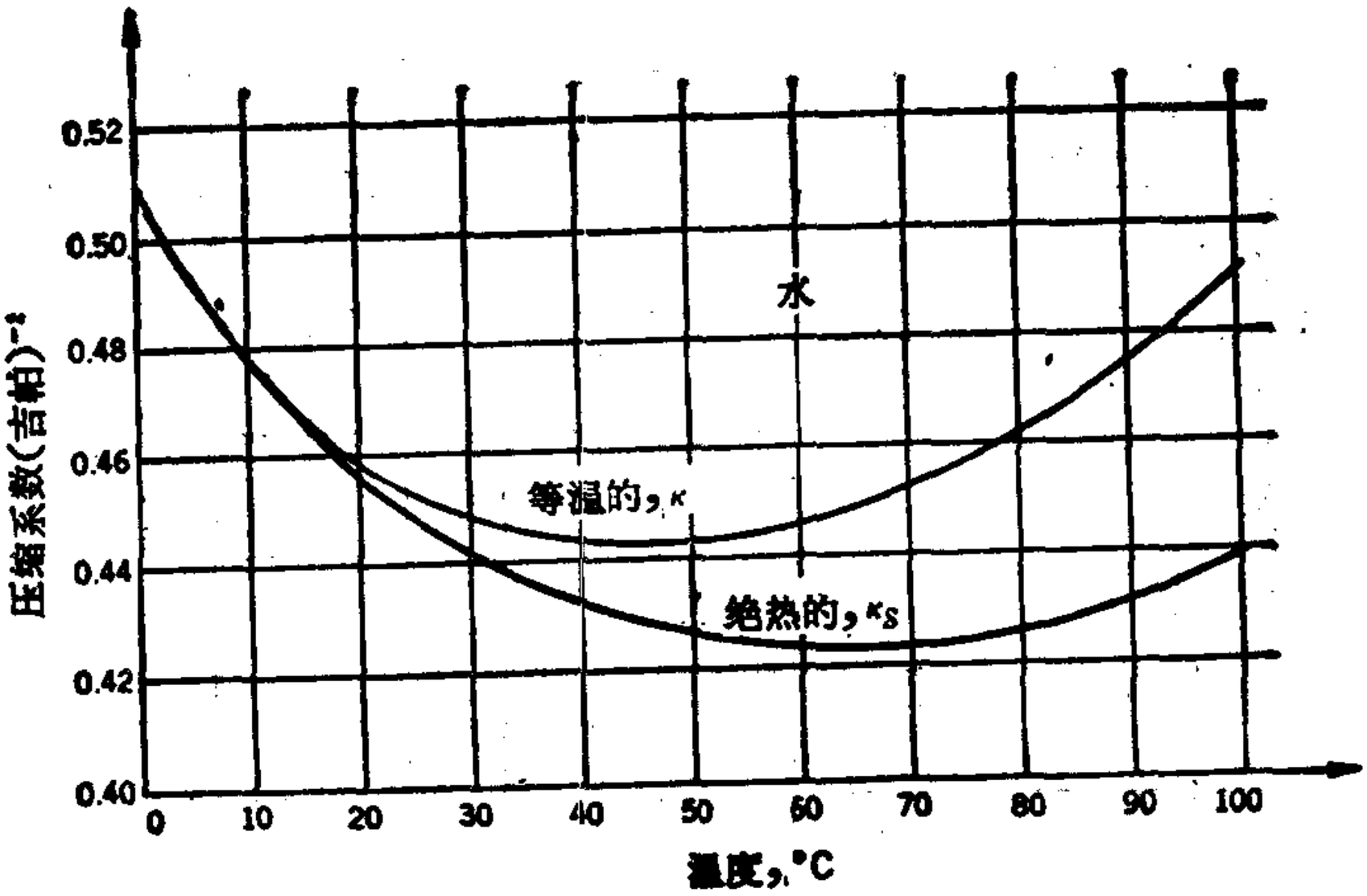


图 9-9　水的等温压缩系数和绝热压缩系数

$$\frac{1}{\kappa} - \frac{1}{\kappa_0} = cP, \tag{9-26}$$

式中 κ_0 是零压强的压缩系数；对于水，c 为 6.7；对于汞，c 为 8.2。

9-11　定容热容量

金属或非金属晶状固体 c_P, β 和 κ 的测量，尤其是在低温的测量，是对全世界实验物理学家持久的挑战．这个领域始终是极为活跃的领域之一，因为每一个量，凭它本身的资格，都是具有理论意义的．我们现在的目的，是把这些测量和热力学方程

$$c_P - c_V = \frac{Tv\beta^2}{\kappa} \tag{9-21}$$

联合起来，以求出 c_V 对整个温度的依赖关系．关于 NaCl 的全部测量，与 c_V 的计算值一起，均已列入表 9-2 之中，并在图

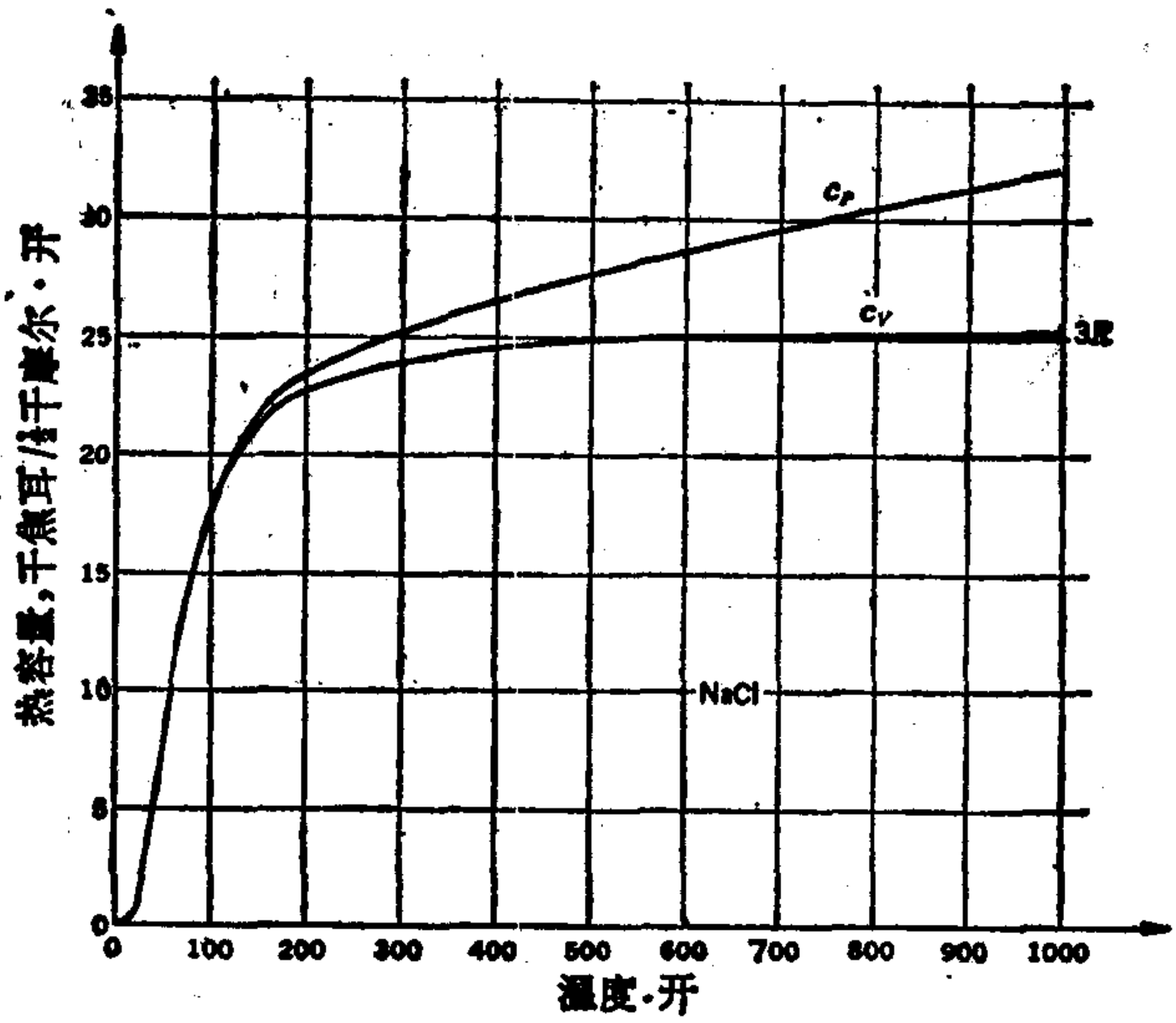


图 9-10　$\frac{1}{2}$ 摩尔 NaCl 的 c_P 和 c_V 的温度变化，c_V 值趋近于 $3R$ 的极限

9-10 中画出了 c_P 和 c_V 两者随 T 变化的曲线(直到 1000 开)。由于 1 摩尔 NaCl 是由 $2N_A$ 个离子组成的，所以热容量指的是 $\frac{1}{2}$ 摩尔或 N_A 个离子的热容量。

在 100 开以下的低温，c_P 和 c_V 实际上是相同的。在一切更高的温度，当 c_P 连续增大时，c_V 趋近于恒定值 $3R$，称为杜隆和珀替 (Dulong-Petit) 值，它是在这两个物理学家首次观测到室温附近 c_P 接近于该值之后命名的。现在我们看到的这个值实际上是 c_V 的趋近值，并且只在特殊情况下才被超过。五种有代表性的非金属的 $c_V/3R$ 对温度的依赖关系，如图 9-11 所示。由图可见，RbI 甚至在低于室温时实际上已达到了杜隆和珀替值，而金刚石则只达到该值的五分之一。事实上，需要高于 2000 开的温度，才能使金刚石的 c_V 接近 $3R$。

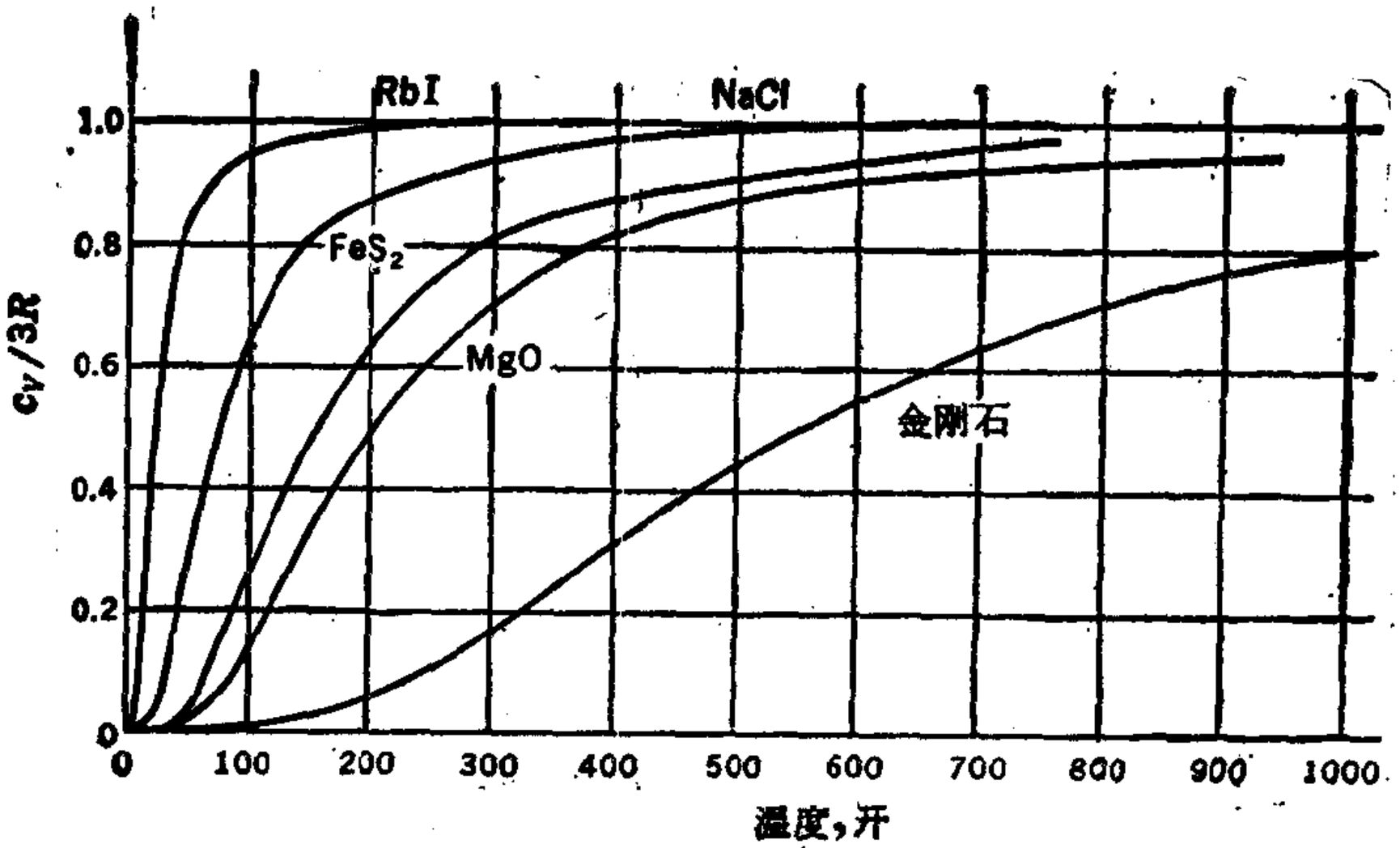


图 9-11　非金属 $cv/3R$ 的温度变化.（1 摩尔金刚石，$\frac{1}{2}$ 摩尔 RbI，NaCl，MgO，和 $\frac{1}{3}$ 摩尔 FeS_2）

虽然在图 9-11 的五条曲线中，$c_V \to 3R$ 的温度显著不同，但这些曲线的形状仍十分相似．一个有经验的实验工作者会感觉到存在着一个参数——Θ，我们说，RbI 的 Θ 很小，而金刚石的 Θ 较大——使得 c_V 是比值 T/Θ 的一个普适函数．这样一种变化关系称为对应态定律．　在第十二章我们将看到，可以从理论上提供一个这种近似定律。

习　　题

9-1　试证明，对于理想气体：

(a) $F = \int C_V dT - T\int \frac{C_V}{T} dT - nRT\ln V$ — 常数 T + 常数。

(b) $G = \int C_p dT - T\int \frac{C_p}{T} dT + nRT\ln P$ — 常数 T + 常数。

(c) 将上述方程用于 1 摩尔理想单原子气体。

9-2　(a) 按下式定义 Massieu 函数 F_M，

$$F_M = -\frac{U}{T} + S,$$

试证明

$$dF_M = \frac{U}{T^2}dT + \frac{P}{T}dV.$$

(b) 按下式定义普朗克函数 F_P,

$$F_P = -\frac{H}{T} + S,$$

试证明

$$dF_P = \frac{H}{T^2}\,dT - \frac{V}{T}\,dP.$$

9-3 根据 dV/V 是完全微分的事实,导出关系式

$$\left(\frac{\partial\beta}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial\kappa}{\partial T}\right)_P.$$

9-4 试导出下列方程:

(a) $U = F - T\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -T^2\left(\frac{\partial F/T}{\partial T}\right)_V$.

(b) $C_V = -T\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V$.

(c) $H = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -T^2\left(\frac{\partial G/T}{\partial T}\right)_P$ (吉布斯-亥姆霍兹方程).

(d) $C_P = -T\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P$.

9-5 试导出第三 TdS 方程,

$$TdS = C_V\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + C_P\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV,$$

并证明三个 TdS 方程可以写成如下形式:

(1) $TdS = C_V dT + \frac{\beta T}{\kappa}\,dV$,

(2) $TdS = C_P dT - V\beta T dP$,

(3) $TdS = \frac{C_V\kappa}{\beta}dP + \frac{C_P}{\beta V}dV$.

9-6 加于 500 克铜上的压强，在 100 开，可逆地和等温地从零增加到 500 大气压。（取密度 $\rho = 8.93\times10^3$ 千克/米^3，体膨胀系数 $\beta = 31.5\times10^{-6}$ 开$^{-1}$，等温压缩系数 $\kappa = 7.21\times10^{-12}$ 帕$^{-1}$，以及热容量 $C_P = 0.254$ 千焦耳/千克·开为常数.

(a) 压缩期间传递了多少热量?

(b) 压缩期间做了多少功?

(c) 确定内能的变化.

(d) 如果铜经受了可逆的绝热压缩，温度升高多少?

9-7 加于 0.2 千克水上的压强，在 0℃，从 1 帕可逆地和等温地增加到 3×10^8 帕.（各数值在表 9-3 中给出.）

(a) 传递了多少热量?

(b) 作了多少功?

(c) 计算内能的变化.

9-8 加于 1 克水上的压强，从 0 帕可逆地和绝热地增加到 10^8 帕。当初始温度具有如下三个不同值时，试计算温度的变化:

温度 ℃	比容 v 10^{-3}米^3/千克	β 10^{-6}开$^{-1}$	c_p 千焦耳/千克·开
0	1.000	−68	4.220
5	1.000	+16	4.200
50	1.012	+458	4.180

9-9 一气体遵循方程 $P(v-b) = RT$，式中 b 是常数，并具有恒定的 c_v. 试证明:

(a) u 只是 T 的函数.

(b) γ 是常数.

(c) 在绝热过程中下述关系式成立，

$$P(v-b)^\gamma = \text{常数}.$$

9-10 试证明，对于遵循范德瓦耳斯方程

$(P + a/v^2)(v - b) = RT$，且 c_v 只是 T 的函数的气体，有下述绝热过程方程，

$$T(v - b)^{R/c_V} = 常数。$$

9-11 (a) 试用维里展开

$$Pv = RT\left(1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \cdots\right),$$

计算 $(\partial u/\partial v)_T$ 及其在 $v\to\infty$ 时的极限。

(b) 试用同一展开，计算 $(\partial P/\partial v)_T$ 及其在 $v\to\infty$ 时的极限.

(c) 试用 (a) 和 (b)，计算 $(\partial u/\partial P)_T$ 及其在 $v\to\infty$ 时的极限.

(把此解答与 5-2 节中 Rossini 和 Frandsen 的结果相比较.)

(d) 试用维里展开

$$P_v = RT + B'P + C'P^2 + \cdots,$$

并记住 B′ = B，直接从 (9-19) 式计算 $(\partial u/\partial p)_T$.

9-12 试证明三个热力学函数 U, H 和 F 的微分可以写为，

$$dU = (C_p - PV\beta)dT + V(\kappa P - \beta T)dP,$$

$$dH = C_p dT + V(1 - \beta T)dP,$$

$$dF = -(PV\beta + S)dT + PV\kappa dP.$$

9-13

(a) 试导出方程

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 P}{\partial T^2}\right)_V.$$

(b) 试证明理想气体的 C_V 只是 T 的函数.

(c) 一气体遵循状态方程

$$\frac{Pv}{RT} = 1 + \frac{B}{v},$$

式中 B 只是 T 的函数，试证明

$$c_V = -\frac{RT}{v}\frac{d^2}{dT^2}(BT) + (c_V)_0,$$

式中 $(c_V)_0$ 是在很大体积下的值.

9-14

(a) 试导出方程

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P.$$

(b) 试证明理想气体的 C_P 只是 T 的函数。

(c) 一气体遵循状态方程

$$Pv = RT + BP,$$

式中 B 只是 T 的函数，试证明

$$C_P = -T\ \frac{d^2B}{dT^2}P + (c_P)_0,$$

式中 $(c_P)_0$ 是很低压强下的值.

9-15 在附表中列出了 Gladun 编制的液态氖的热学性质. 试计算并画出 (a) c_V, (b) κ_S, 和 (c) γ 随温度的变化.

T, 开	ρ, 千摩尔/米^3	β, 10^{-2}开$^{-1}$	κ, 10^{-3}帕$^{-1}$	c_P, 千焦耳/千摩尔·开
25	61.5	1.33	0.43	36.6
27	59.9	1.46	0.50	37.6
29	58.1	1.63	0.62	39.2
31	56.2	1.84	0.79	41.2
33	54.0	2.12	1.03	43.9
35	51.7	2.52	1.40	47.7
37	49.1	3.14	2.04	53
39	46.1	4.24	3.4	62
41	42.3	6.8	6.9	82
42	40.0	10	11	100
43	36.8	18	26	160

9-16 试导出下列方程:

(a) $C_V = -T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_s$,

(b) $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_s = -\frac{C_V\kappa}{\beta T}$,

(c) $\frac{(\partial V/\partial T)_S}{(\partial V/\partial T)_P} = \frac{1}{1-\gamma}$.

9-17 试导出下列方程:

(a) $C_P = T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S$,

(b) $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = \frac{C_P}{V\beta T}$,

(c) $\frac{(\partial P/\partial T)_S}{(\partial P/\partial T)_V} = \frac{\gamma}{\gamma - 1}$.

9-18 (a) 焦耳自由膨胀的测量结果可以由焦耳系数 $\eta = (\partial T/\partial V)_U$ 提供. 试证明

$$\eta = -\frac{1}{C_V}\left(\frac{\beta T}{\kappa} - P\right).$$

(b) 焦耳-开尔文膨胀(节流过程)的测量结果可以由焦耳-开尔文系数 $\mu = (\partial T/\partial P)_H$ 提供. 试证明

$$\mu = \frac{V}{C_P}(\beta T - 1).$$

第十章　相变：熔解，气化和升华

10-1　一级相变；克拉珀龙方程

在熟悉的相变——熔解、气化和升华——以及某些不大熟悉的相变，例如从一种晶体变态为另一种时，温度和压强保持不变，而熵和体积变化．考虑 n_0 摩尔的物质，处于 i 相，摩尔熵为 $s^{(i)}$，摩尔体积为 $v^{(i)}$，$s^{(i)}$ 和 $v^{(i)}$ 两者都是 T 和 P 的函数，因此在相变期间保持不变，相变终了时，f 相物质的摩尔熵为 $s^{(f)}$，摩尔体积为 $v^{(f)}$．(不同相用上标标明，以便将下标留作规定同一相的不同状态或不同物质之用．)令 x 等于在任一时刻初相中已经转变为终相的百分数．则在任一时刻，混合物的熵 S 和体积 V 分别为

$$S = n_0(1-x)s^{(i)} + n_0 x s^{(f)}$$

和

$$V = n_0(1-x)v^{(i)} + n_0 x v^{(f)},$$

可见 S 和 V 是 x 的线性函数．

如果相变可逆地发生，则每摩尔传递的热量(一般通称潜热)为

$$l = T(s^{(f)} - s^{(i)}).$$

因此，潜热的存在意味着存在熵的变化．由于

$$dg = -sdT + vdP,$$

$$s = -\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_P,$$

和

$$v = \left(\frac{\partial g}{\partial P}\right)_T,$$

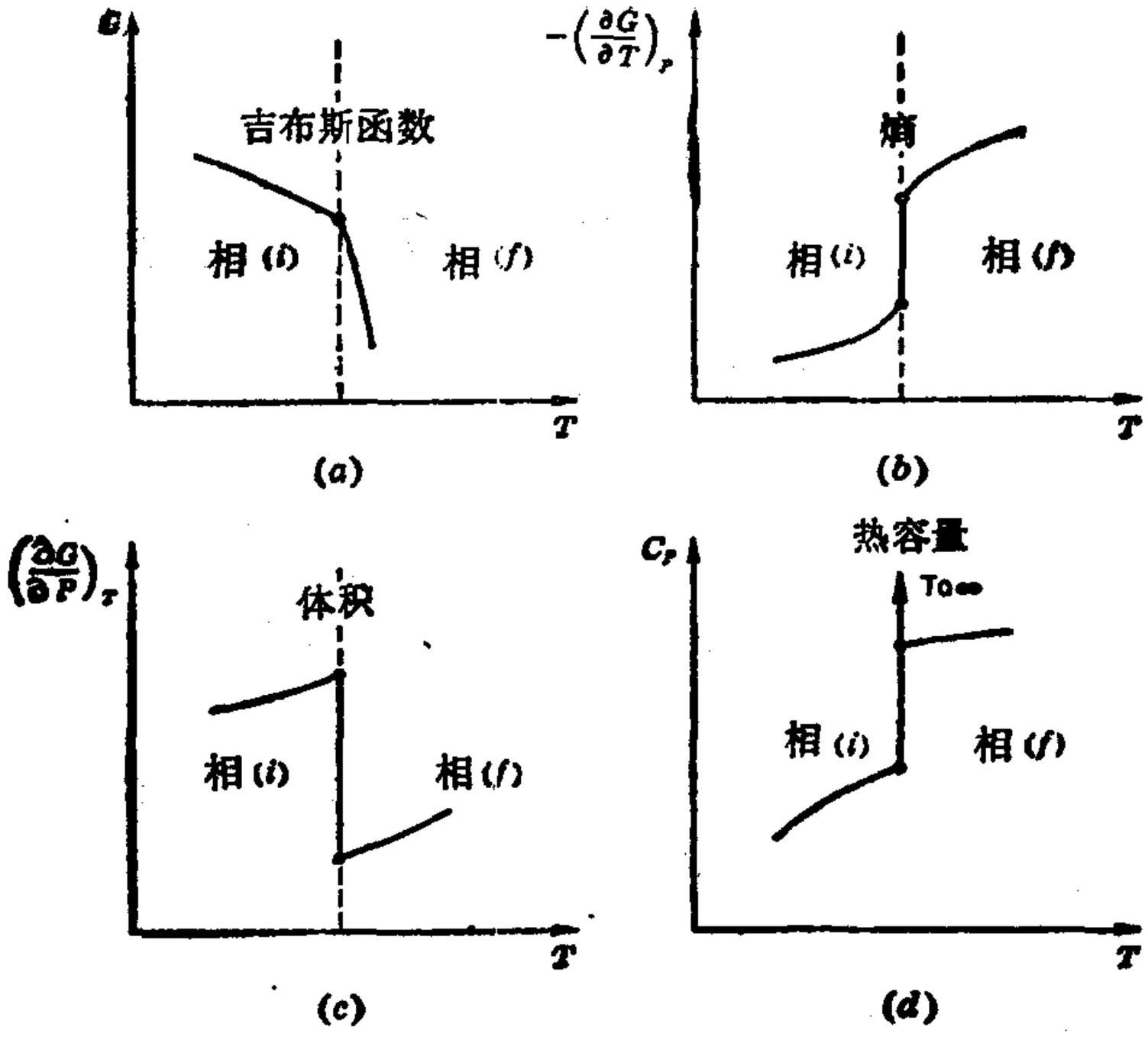


图 10-1　一级相变的特征. (a) 吉布斯函数; (b) 熵; (c) 体积; (d) 热容量

可将熟悉的相变用以下两种等价的陈述之一来表征:

1. 存在着熵和体积的变化.

2. 吉布斯函数的一级微商不连续地变化.

任何满足这些要求的相变称为一级相变. 对于这类相变, G, S, V 和 C_P 随温度的变化, 如图 10-1 中四条粗曲线所示. 相变可以看作沿任何方向可逆地实现的. 表明 C_P 行为的第四图特别有意义, 它表明相变期间两相混合物的 C_P 为无限大. 这是正确的, 因为转变出现在恒定的 T 和 P. 当 P 为常数时, $dT = 0$; 或当 T 为常数时, $dP = 0$. 因此,

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \infty, \quad \beta = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \infty,$$

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \infty.$$

然而，应该注意，这些陈述只在两相都存在时才是正确的．如图 10-1d 所示，(i) 相的 C_p 保持有限，直到转变温度为止．在达到转变温度之前，无法由 C_P 的上升"预料"相变开始了，这对于一级相变总是对的，但在第十三章将指出，并非对全部相变都如此．

把第二 TdS 方程用于一级相变时，得出了一个不确定的结果．对于任一微小部分，

$$TdS = C_P dT - TV\beta dP,$$

式中 $C_P = \infty$ 和 $dT = 0$；又，$\beta = \infty$ 和 $dP = 0$．

然而，第一 TdS 方程可以在相变过程中积分．当一摩尔物质可逆、等温和等压地从 (i) 相转换为 (f) 相时，我们知道在发生相变时，各个不同的 P 和 T 遵循的关系是：P 只是 T 的函数，与 V 无关，因此 $(\partial P/\partial T)_v = dP/dT$，这样第一 TdS 方程，

$$Tds = c_v dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dv$$

可以积分，得出

$$T(s^{(f)} - s^{(i)}) = T\frac{dP}{dT}(v^{(f)} - v^{(i)}).$$

此式左侧是摩尔潜热，从而

$$\boxed{\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T(v^{(f)} - v^{(i)})}.} \tag{10-1}$$

这个方程通称克拉珀龙方程，适用于任何在恒定 T 和 P 下发生的一级相变．

从另外一个途径导出克拉珀龙方程是有启发性的．第九章指出，在恒定温度和压强下出现的可逆过程期间，吉布斯函数保持不变．因此，对于在 T 和 P 发生的相变，

$$g^{(i)} = g^{(f)};$$

而对于在 $T + dT$ 和 $P + dP$ 发生的相变，

$$g^{(i)} + dg^{(i)} = g^{(f)} + dg^{(f)}.$$

将两式相减，得出

$$dg^{(i)} = dg^{(f)},$$

或

$$-s^{(i)}dT + v^{(i)}dP = -S^{(f)}dT + v^{(f)}dP.$$

因此，

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s^{(f)} - s^{(i)}}{v^{(f)} - v^{(i)}},$$

最后得出，

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l}{T(v^{(f)} - v^{(i)})}.$$

在讨论相变时，需要以简单的方式指明初相、终相、以及相应的热量转变。本书的标示符号如下：表示固相任何性质的符号均加一撇，液相的加两撇，气相加三撇，以示区分。于是，v' 代表固体的摩尔体积，v'' 代表液体的摩尔体积，v''' 代表蒸气的摩尔体积。熔解熔化热表为 l_F，摩尔气化（沸腾）热表为 l_V，摩尔升华热表为 l_S。

10-2 熔解

测量固体熔解热的最简单方法是以恒定速率供给电能，并在方便的时间间隔内测量温度。画出温度对时间变化的图形，得到一条加热曲线，其中相变是在恒定温度下以直线的形式出现的，沿时间轴测出直线的长度 $\Delta\tau$。仪器、屏蔽装置、预防设备等，与第四章描述的测量热容量所需要的完全相同。如果 n 摩尔固体在时间 $\Delta\tau$ 内熔解，同时以 εl 的速率供给电

表 10-1　在正常熔点 T_M，伴随熔解的熵变

非金属	T_M 开	l_{FM} 千焦耳/摩尔	$\frac{l_{FM}}{RT_M}$
O_2	54.4	0.445	0.98
N_2	63.2	0.721	1.37
CO	68.1	0.837	1.48
Ar	84.0	1.21	1.73
C_2H_6	89.9	2.86	3.83
CH_4	90.7	0.941	1.25
C_2H_4	104	3.35	3.87
Kr	117	1.63	1.68
Xe	161	3.10	2.32
Cl_2	172	6.41	4.48
CCl_4	250	2.47	1.19
CP_4ON_2	408	14.5	4.27
$CaCl_2$	1055	25.5	2.91
Ge	1211	34.7	3.45
Si	1683	39.6	2.83

金属	T_M 开	l_{FM} 千焦耳/摩尔	$\frac{l_{FM}}{RT_M}$
Hg	234	2.33	1.20
Cs	302	2.09	0.83
Rb	312	2.20	0.85
K	337	2.40	0.86
Na	371	2.61	0.86
Li	452	4.60	1.22
Cd	594	6.11	1.24
Pb	601	5.12	1.02
Zn	693	6.67	1.16
Mg	922	9.04	1.18
Ag	1235	11.3	1.10
Au	1338	12.7	1.14
Cu	1358	13.0	1.15
Be	1551	11.7	0.91
Ni	1726	17.6	1.23

能，则

$$l_F = \frac{\varepsilon l \Delta\tau}{n}.$$

如果 T_M 是固体的正常熔点，l_{FM} 是在正常熔点的熔解潜热，则在该温度与熔解相联系的熵变，以 R 为单位表示，为 l_{FM}/RT_M. 对于 15 种非金属固体和 15 种金属的这种熵变列于表 10-1 中. 由表可见，金属比非金属较有规律性. 非常粗略地说，金属的 l_{FM}/RT_M 约为 1.

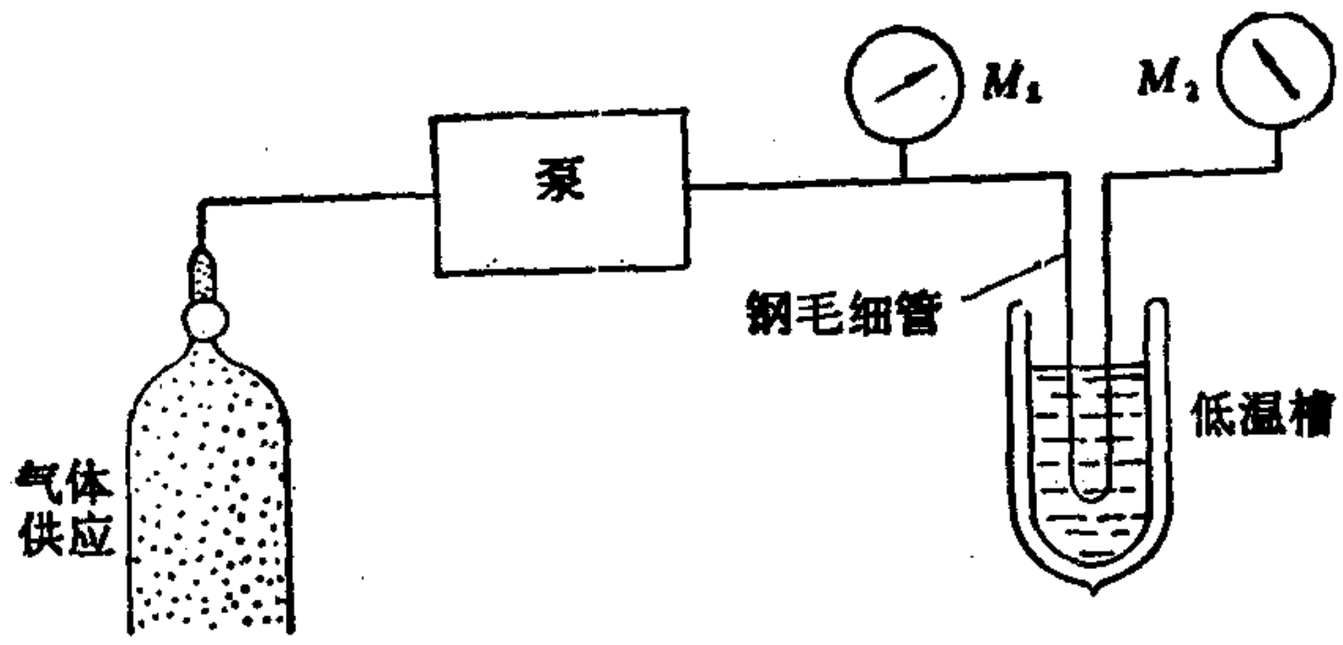


图 10-2 测量熔解压强的阻塞毛细管

固相和液相平衡共存的不同压强和温度确定了熔解曲线，实验工作者首要的工作之一是确定该曲线的方程. 在低温范围，熔解温度和压强通常用阻塞-毛细管 (blocked-capillary) 方法测量，如图 10-2 所示. 处于气相的物质被压缩到很高的压强，并被强迫进入一钢制的毛细管，毛细管的一部分浸入低温槽内，通过仔细地选择槽内液体及其压强可将槽的温度调整在任何所需的温度. 两个流体压强计，M_1 在槽的前面，M_2 在后面，与毛细管连通. 与槽的温度相联系的熔解压强是 M_2 的最大读数. 四条典型的熔解曲线，即氖、氩、氪和氙的曲线，如图 10-3 所示.

1929 年，F. E. Simon 和 G. Glatzel 提出了如下的一个方程，它曾经相当成功地表示了熔解曲线上的数据：

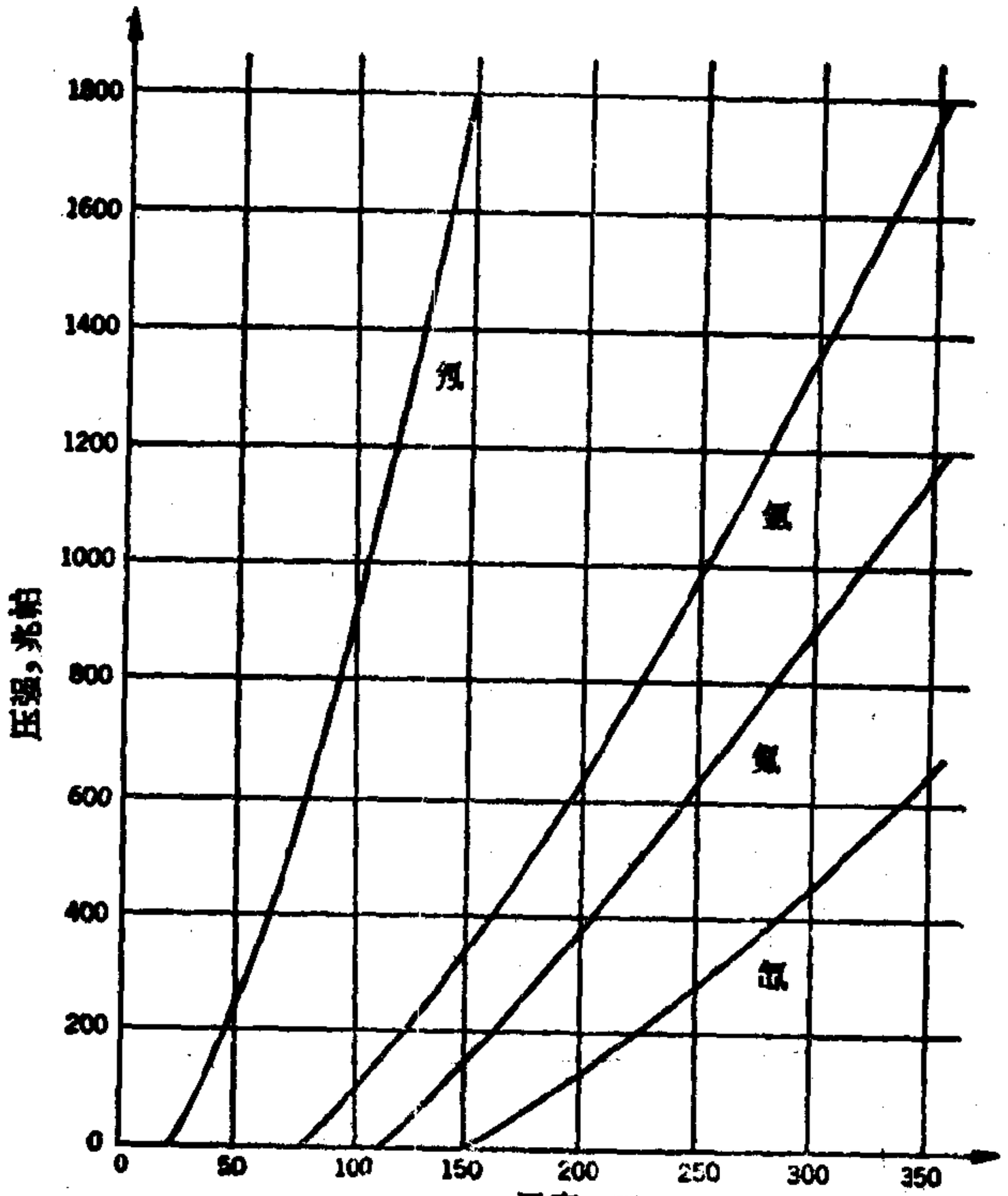


图 10-3　氖、氩、氪、氙的熔解曲线

(S. E. Babb, G. L. Pollack)

$$P - P_{TP} = a[(T/T_{TP})^c - 1], \qquad (10\text{-}2)$$

式中 T_{TP} 和 P_{TP} 是三相点的坐标，a 和 c 是与物质有关的常数．在高压时，P_{TP} 可略，因此这个方程通常使用的形式为

$$P/a = (T/T_{TP})^c - 1.$$

图 10-3 所示的四种凝聚惰性气体的 a 和 c 值列于表 10-2 之中，很多其他固体的 a, c 值由 S. E. Babb 给出。

对于象冰 I 等少数因溶解而收缩的物质，它们的溶解曲线的斜率为负值． Bi, Ge, Si 和 Ga 也表现出这种行为，在

表 10-2　凝聚惰性气体的熔解参量

凝固惰性气体	T_{TP}, 开	P_{TP}, 千帕	a 兆帕	c
Ne	24.6	43.2	103.6	1.6
Ar	83.8	69.0	227.0	1.5
Kr	116	73.3	305.0	1.4
Xe	161	81.7	345.5	1.31

Simon 方程中所需的 T 值低于 T_{TP}. 结果, a 的值为负. 四种形式的冰的不同 a, c 值如图 10-4 所示. 在图 10-5 中指出产生气态碳和液态碳以及固态晶体形式的金刚石所需的巨大压强和温度.

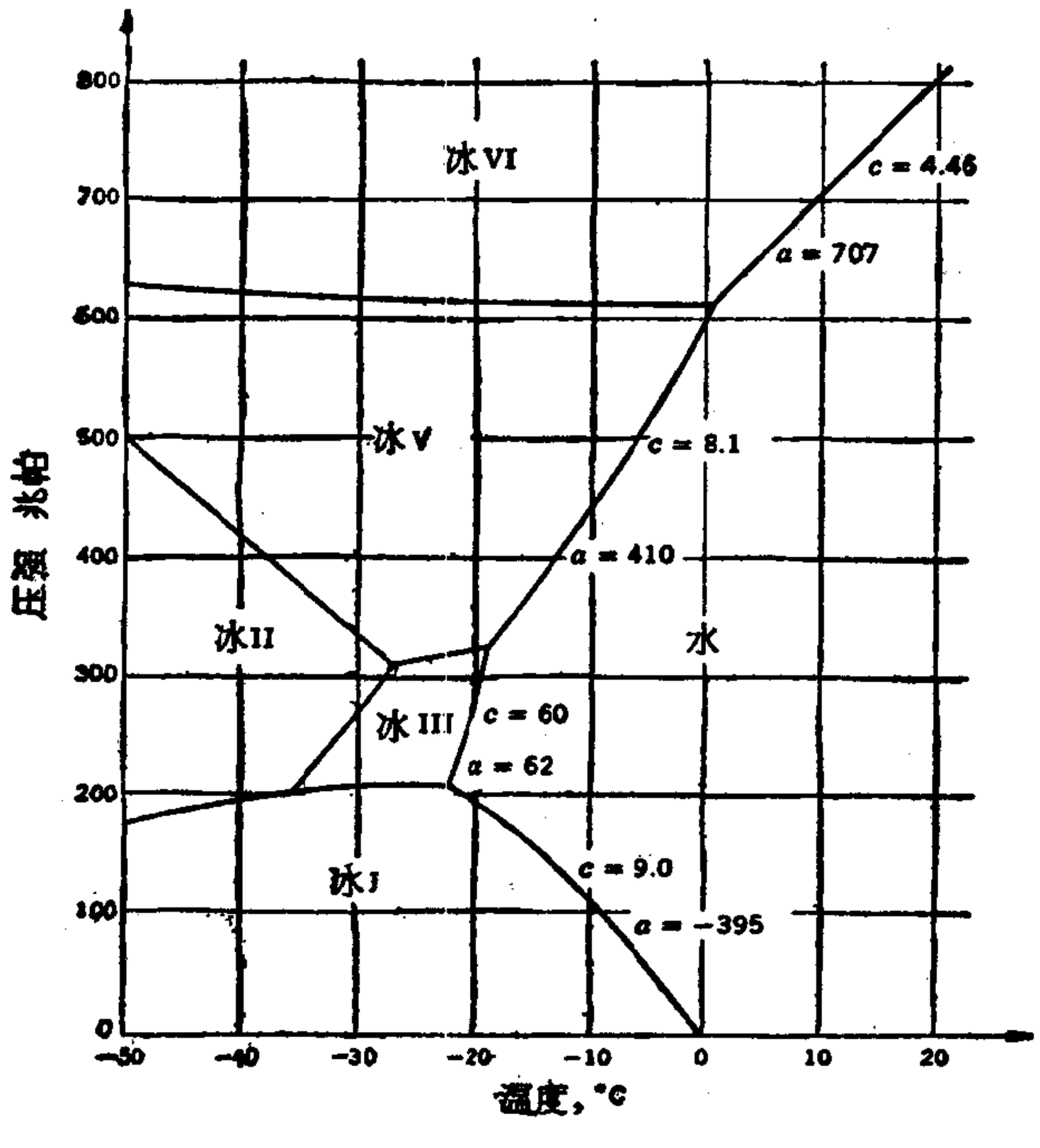


图 10-4　水的相图,以及冰 I, III, V 和 VI 的溶解参数

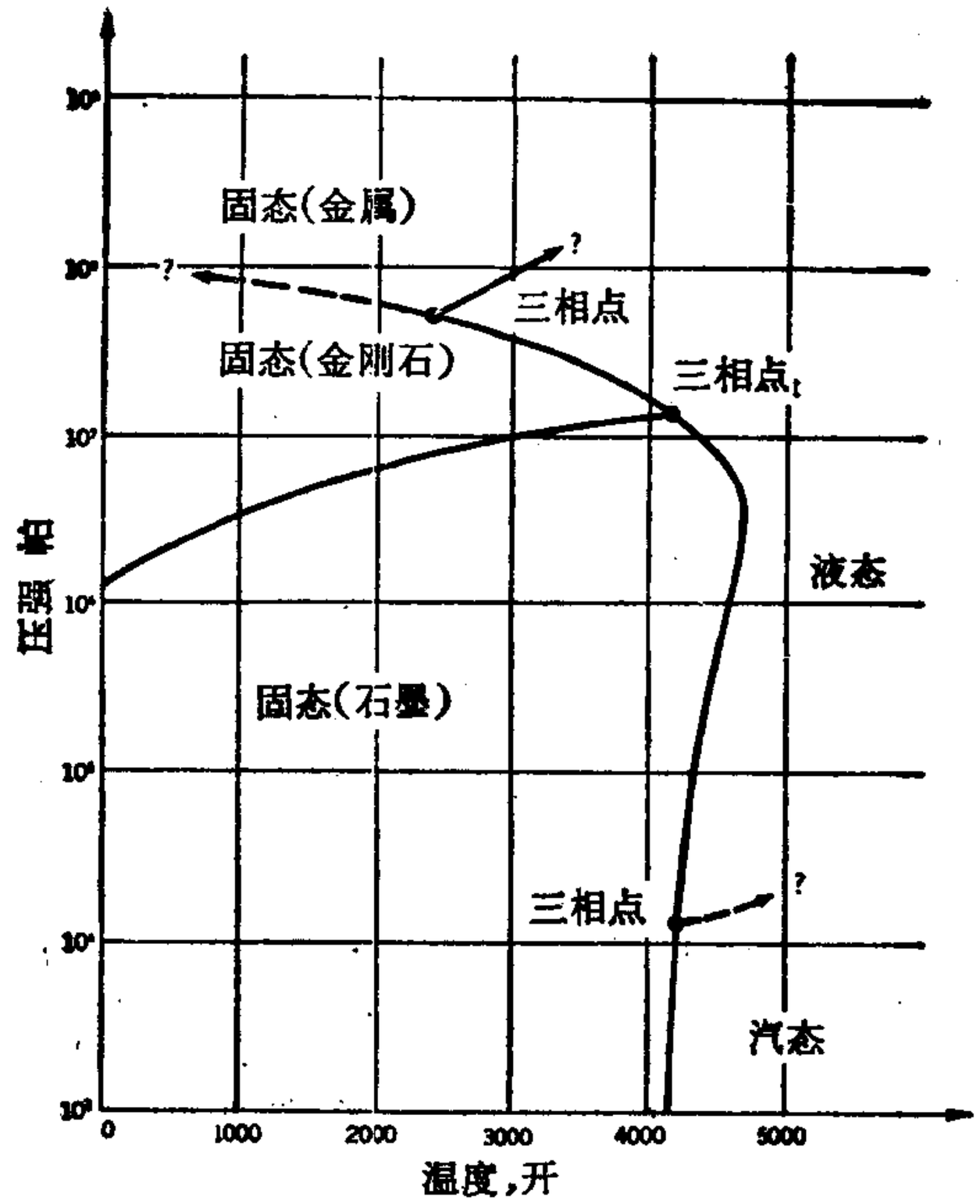


图 10-5　碳的相图

多年来，与固体熔解时所出现的各种精细过程有关的各种理论，吸引了物理学家们的注意．林德曼首先提出，当点阵振动的振幅变大到足以破坏将点阵维持在一起的吸引力时，固体就熔解了；用更形象化的语言来说，“在熔解时，固体把自身震颤为碎块”．由这个观点，林德曼导出了公式

$$\frac{mv^{2/3}\Theta^2}{T_M} = 常数, \qquad (10\text{-}3)$$

式中 m 和 v 是分子量和摩尔体积，Θ 是德拜特性温度，T_M 是熔解温度．这个关系式对许多金属和非金属成立得很好，但也有几种基本上偏离了这个公式．这暗示熔解过程并不唯一地只是点阵振动问题．晶体点阵中的位错和空位，以及确定

固体分子间和液体分子间作用力定律的那些量都被认为是起作用的．基于这些概念，有可能为 Simon 方程提供一些理论基础．

10-3 气化

液体在正常沸点(比如，从 250 到 550 开)的气化热，一般是直接用如图 10-6 所示的量热器测量的． 液体样品 L_2 装在一个很小的容器中，其中浸着一个很小的加热线圈 R_2．围绕着整个容器的是由空气与另外一种液体 L_1 的蒸气混合而成的温度槽．选取适当的液体 L_1，并借助于加热线圈 R_1，在有适当压强的空气中，把液体 L_1 维持在它的沸点上，温度槽可以维持在任何所需的温度上．在这个选定的温度上，液体 L_2 与其蒸气平衡． 装有 L_2 的小容器与外面的(图中未画出)另一容器连通，它可以通过分别地控制加热或冷却的设备，维持在任何所需的温度上．

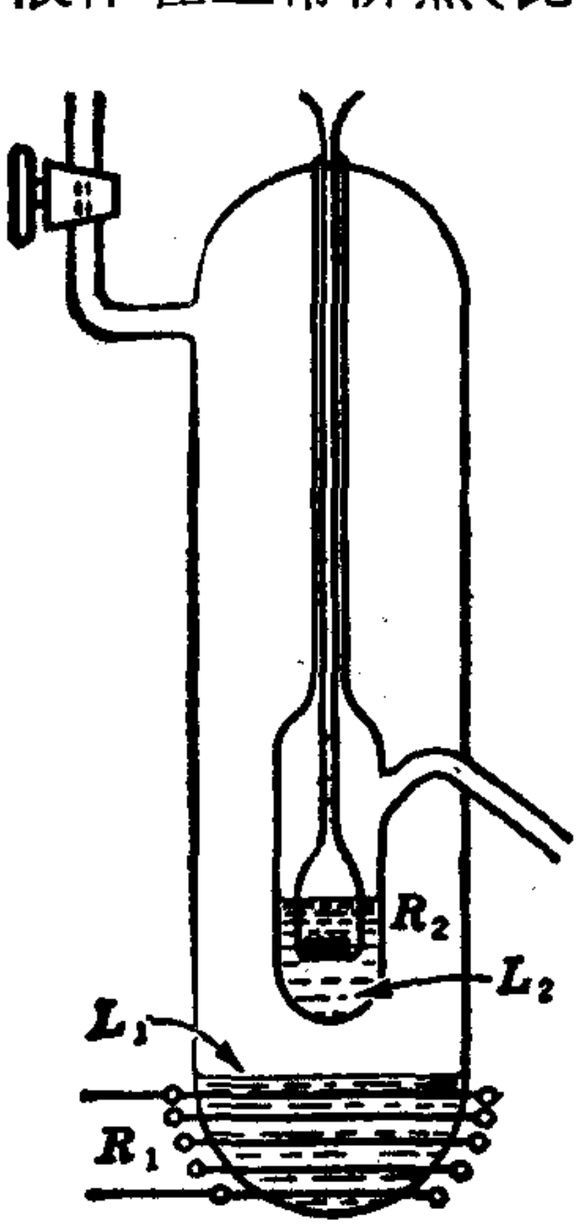


图 10-6 测量气化热的设备

如果外面容器的温度维持在低于 L_2 的温度上，就会产生压强梯度，并且一些 L_2 将蒸馏出去．通过在加热线圈 R_2 中维持一很小的电流 I，可以保持 L_2 的温度与其周围相等，从而供给了气化它所需的能量．因此，L_2 稳定地蒸馏到外面的容器之中，气化热由加热的线圈 R_2 供给，凝聚热由外面容器周围物质取回．此外，由加热器 R_2 供给的全部能量都用于气化 L_2，因为在内管及其周围之间不存在热量的损失． 结果，如

表 10-3　气化数据†

物　质	T, 开	T/T_C	l_v, 焦耳/摩尔	l_v/T_C 焦耳/摩尔·开	P, 千帕	$v'''-v''$, 1/摩尔	$P(v'''-v'')/T$, 焦耳/摩尔·开
N_2	63.15	0.500	5956	47.18	12.53	41.35	8.20
$T_C=$ 126.25开	77.35	0.613	5536	43.85	101.3	6.042	7.91
$P_C=$ 3.396兆帕	94	0.745	4869	39.57	499.5	1.317	7.00
	104	0.824	4292	34.00	1016	0.624	6.10
	111	0.879	3754	29.73	1554	0.374	5.24
	116	0.919	3244	26.70	2047	0.251	4.43
	120	0.950	2681	21.24	2515	0.172	3.60
	124	0.982	1818	14.40	3057	0.097	2.39
Ar	83.78	0.555	6463	42.84	68.75	9.834	8.07
$T_C=$ 150.86开	87.29	0.579	6375	42.26	101.3	6.882	7.99
$P_C=$ 4.898兆帕	106	0.703	5760	38.18	507.4	1.523	7.29
	117	0.776	5245	34.77	1022	0.758	6.62
	124	0.822	4825	31.98	1499	0.501	6.06
	130	0.862	4390	29.10	2020	0.352	5.47
	135	0.895	3950	26.18	2545	0.259	4.88
	139	0.921	3539	23.46	3032	0.198	4.32
CO	72.4	0.516	6429	45.85	304	19.047	8.00
$T_C=$ 140.23开	81.63	0.582	6040	43.07	101.3	6.325	7.85
$P_C=$ 3.498兆帕	99	0.706	5124	36.54	506.5	1.304	6.67
	109	0.777	4490	32.02	1012	0.650	6.04
	115	0.820	4131	29.46	1418	0.450	5.55
	121	0.863	3522	25.12	2026	0.279	4.67
	126	0.899	2802	19.98	2532	0.185	3.72
	130	0.927	1990	14.19	3039	0.109	2.55

† 引自 N. B. Vargaftik, “液体和气体的热力学性质表”, Hemisphere Publishing Company, Washington, D. C. 1975.

果在时间 τ 内气化了 n 摩尔,则每摩尔的气化热为

$$l_V=\frac{\mathscr{E}I\tau}{n}.$$

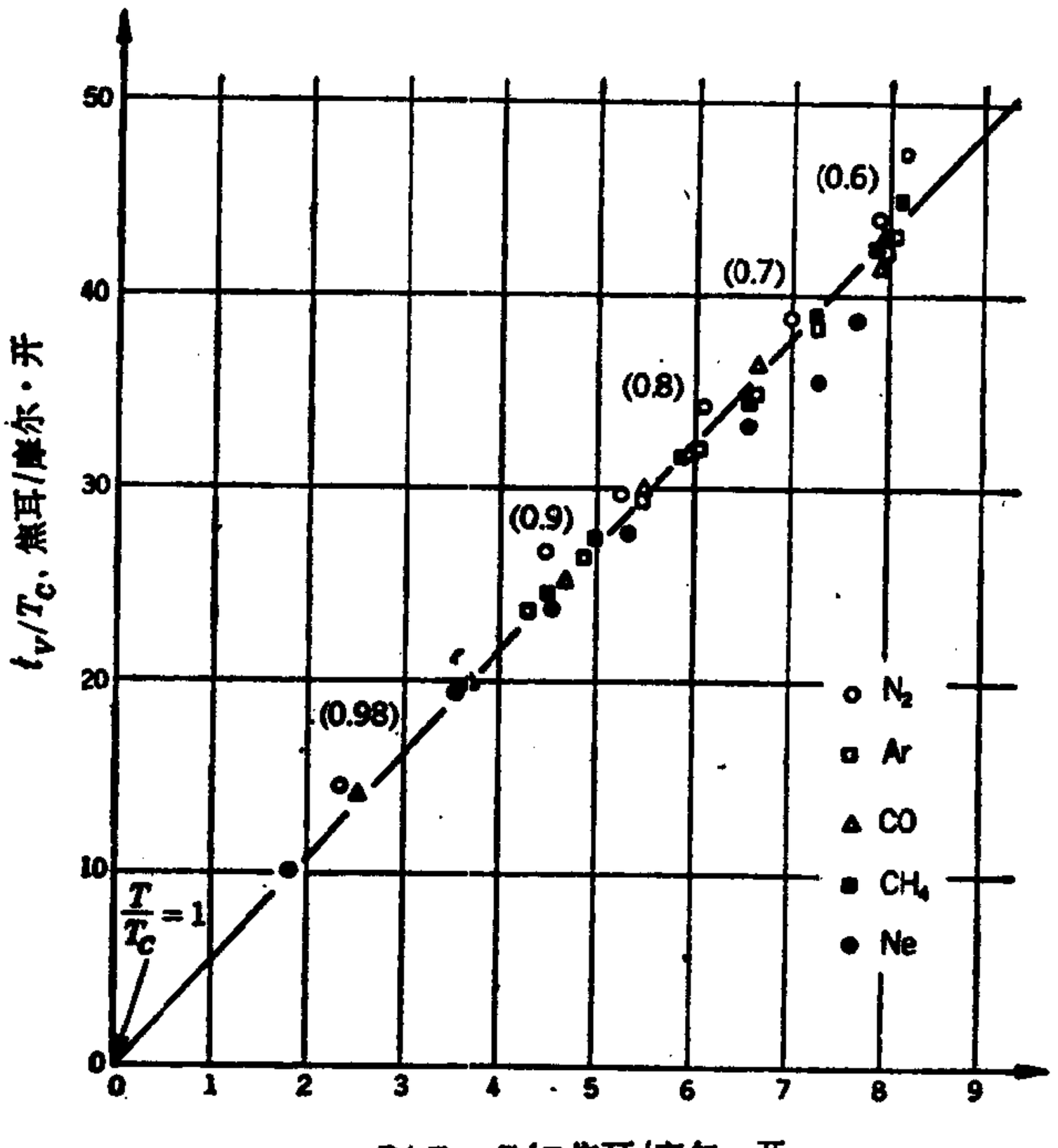


图 10-7　对比温度在约 0.5 和 1 之间时，对应态定律成立

更为重要的是，正常沸点在 100 开附近或更低的低温液体，对于这些液体，人们需要的某些资料可以在工程技术手册中找到——即压强、熵、焓、以及温度从三相点到临界点时饱和液体和饱和蒸气两者的体积．现在，已有几个这类表可资利用，由 $h'''-h''$ 相减即可得出气化热．　在表 10-3 中列出了某些简单液体的气化数据，这些是根据 Vargaftik 制订的热力学表得出的，在图 10-7 中，将气化热 l_v 除以临界温度 T_c，画出了它随量 $P(v'''-v'')/T$ 变化的图形(从约 0.5 T_c 到 0.98 T_c)．由图可见，对于五种气体，这些点都位于一条共

同的直线之上，因此引导人们假设，对于其他简单液体，类似的点也将位于同一条直线之上．“简单”一词的含义是，诸如 Kr，Xe 和 O_2 等液体，它们的分子没有偶极矩(或至少只有很小的偶极矩)，并且在液相和气相中不缔合．测出图 10-7 中直线的斜率为 5.4，即可写出

$$\frac{l_v/T_c}{P(v''' - v'')/T} = 5.4 \quad \left(\text{对于 } 0.5 < \frac{T}{T_c} < 1\right). \tag{10-4}$$

这个关系式可以看作是对应态定律．然而，由于它涉及许多量的知识，所以就目前的形式而言，用处有限．因此，重要的是检验这个离奇的比值的结果．我们先将克拉珀龙方程写成下述形式，

$$\frac{dP/P}{dT/T^2} = \frac{l_v}{P(v''' - v'')/T} = \frac{(l_v/T_c)\,T_c}{P(v''' - v'')/T}.$$

注意右侧等于 $5.4\,T_c$，得出方程

$$\frac{dP}{P} = 5.4 T_c \frac{dT}{T^2}.$$

只要 T/T_c 不小于 0.5，它就可以从 T 到 T_c 和从 P 到 P_c 积分．因此，

$$\ln \frac{P_c}{P} = 5.4 T_c \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c}\right)$$

或

$$\ln \frac{P}{P_c} = 5.4 \left(1 - \frac{T_c}{T}\right) \quad \left(\text{对于 } 0.5 < \frac{T}{T_c} < 1\right). \tag{10-5}$$

(10-5) 式是用对比温度和对比压强表示的真正的对应态定律，它是由 E. A. Guggenheim 首先提出的，他对 7 种简单液体画出了对比蒸气压的对数（log）与对比温度倒数的图线，如图 10-8 所示．可以看出，这些点很好地落在一条直线上，

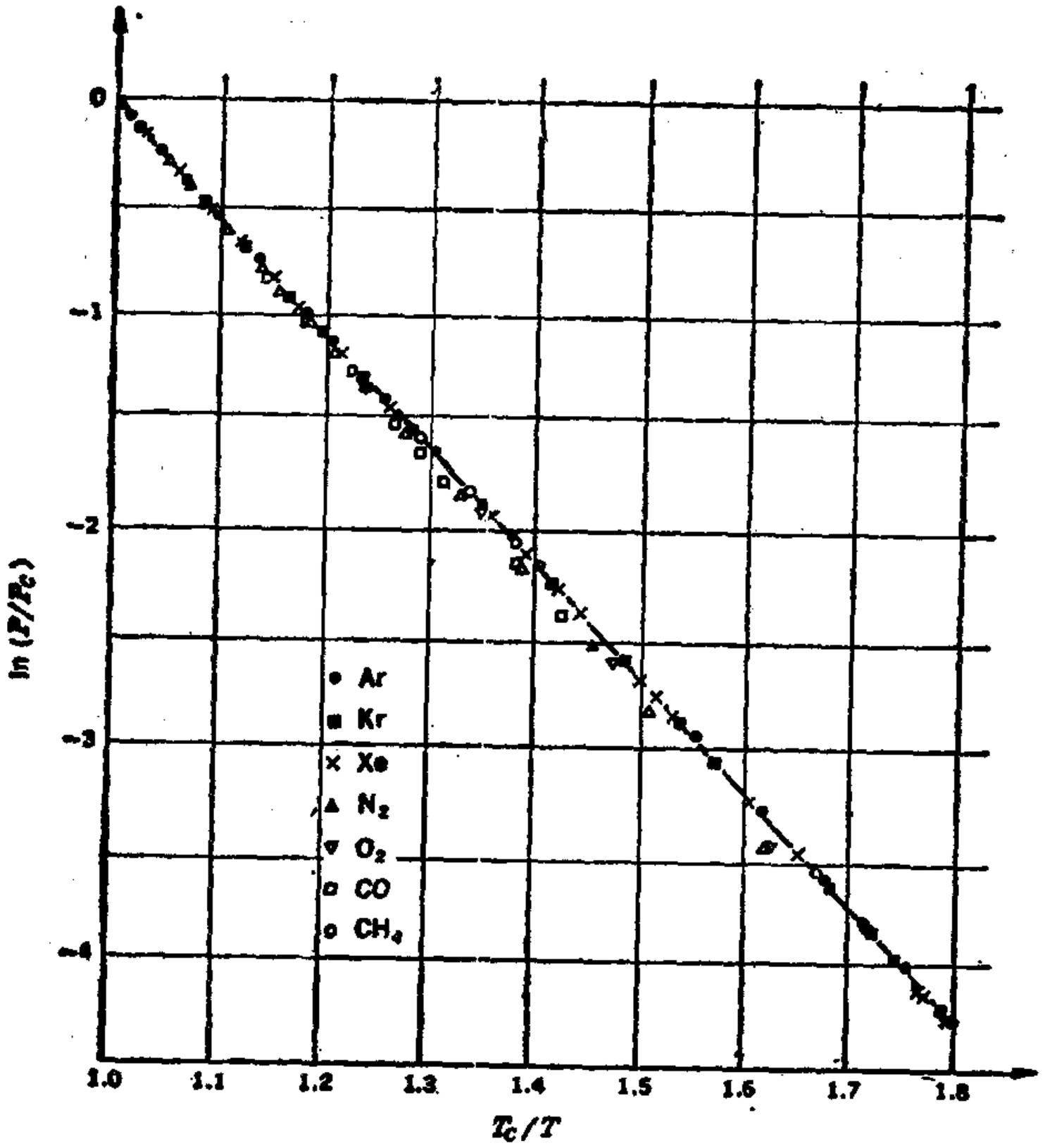


图 10-8　简单液体的对应态定律（E. A. Guggenheim, “热力学”, Interscience, 1957）

该直线的方程为

$$\ln\frac{P}{P_C}=5.3\left(1-\frac{T_C}{T}\right)\left(\text{对于 } 0.55<\frac{T}{T_C}<1\right),$$

并且数值与 (10-5) 式极为满意地相符. 可以设想,其分子具有较大电偶极矩并且彼此互施异常作用力的液体，将遵从具有不同数值常数的对应态定律.

(10-5) 式给出的对应态定律还有另一个重要结果，如果限于离临界点很远(比如，在正常沸点附近)的一个微小温度范围，使我们可以把 l_v 看成是常数，那么这个重要结果就会

表 10-4　在正常沸点的气化热 l_{VB}†

液体	T_B，开	T_C，开	T_B/T_C	l_{VB}，开焦耳/千摩尔	l_{VB}/R，开	l_{VB}/RT_B
Ne	27.1	44.5	0.609	2112	254	9.4
N_2	77.3	126	0.613	5583	671	8.7
CO	81.7	133	0.614	6051	728	8.9
F_2	85.2	144	0.592	6046	727	8.5
Ar	87.3	151	0.578	6288	757	8.7
O_2	90.2	154	0.586	6833	822	9.1
CH_4	111	191	0.581	8797	1058	9.5
Kr	120	209	0.574	9812	1180	9.8
Xe	165	290	0.569	12644	1521	9.2
C_2H_4	175	283	0.601	14680	1766	10.4
C_2H_6	185	308	0.601	16241	1953	10.6
HCl	188	325	0.578	16183	1946	10.4
HBr	206	363	0.567	17618	2119	10.3
Cl_2	238	417	0.570	18408	2214	9.3

† 引自 Kuzman Ražnjević，热力学图表手册，McGraw-Hill，New York，1976.

显露出来．在这个范围内，v'' 与 v''' 相比可略，而蒸气压小到足以近似为理想气体，或 $v''' = RT/P$．在这些情况下，克拉珀龙方程变为

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l_V}{RT^2/P},$$

或

$$\frac{l_V}{R} = -\frac{d\ln P}{d(1/T)} = -\frac{d\ln(P/P_C)}{d(1/T)}.$$

如果将此式在 T_B 附近的极小温度范围内积分，其中 l_V 为恒定值 l_{VB}，则得出

$$\ln\frac{P}{P_C} = 常数 - \frac{l_{VB}}{RT}. \qquad (10\text{-}6)$$

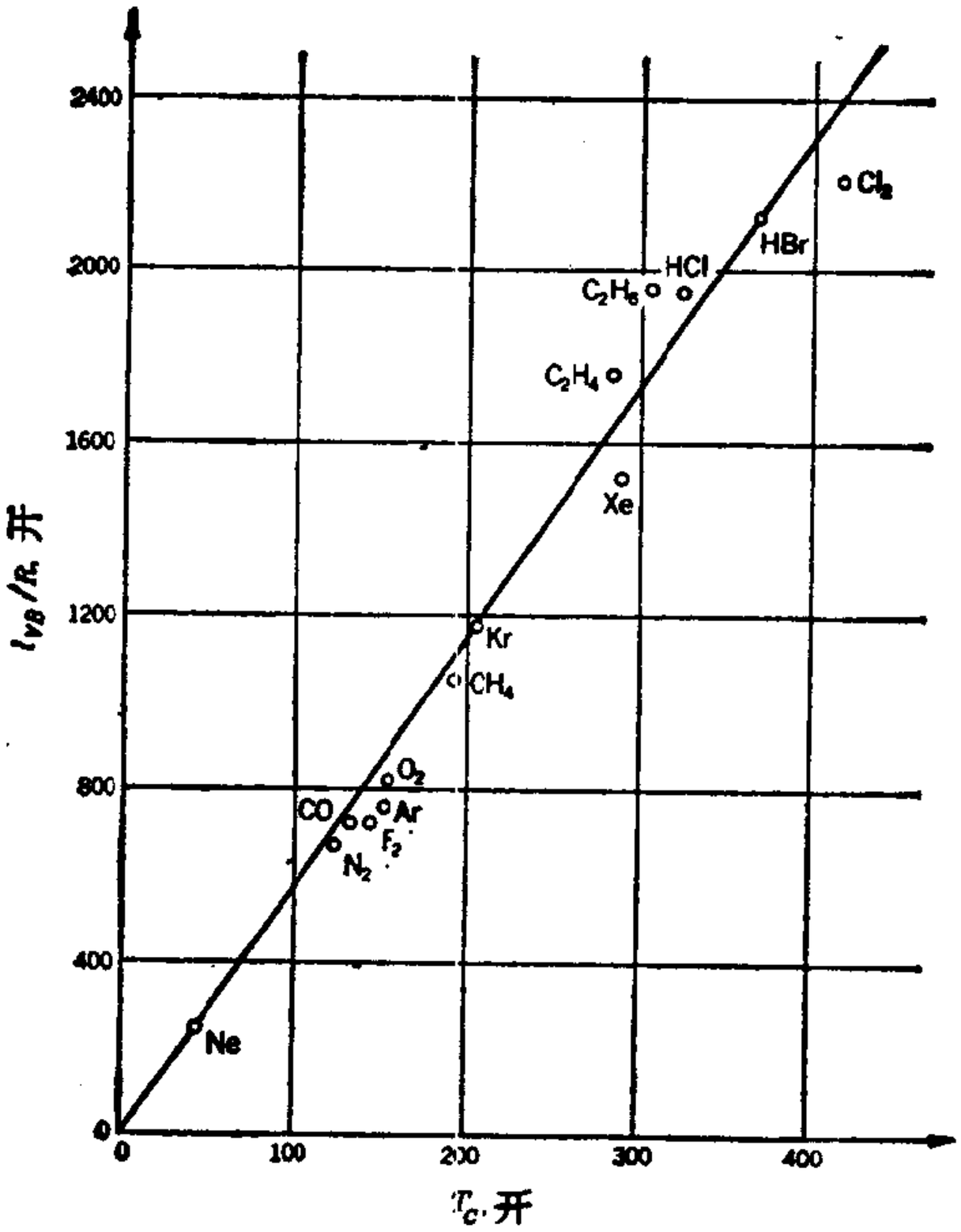


图 10-9　在约为 0.6 的对比温度下，简单液体气化热的对应态定律

在表 10-4 中，14 种简单液体的正常沸点和它们的临界点一起列出．可以看到，在对应态定律的范围之内，对比正常沸点 T_B/T_C 在 0.57 到 0.61 之间．因此，比较 (10-5) 式和 (10-6) 式得出

$$\frac{l_{VB}}{R} = 5.4T_C. \tag{10-7}$$

采用表 10-4 中的数据，画出 l_{VB}/R 对 T_C 的图线如图 10-9 所示，对于 14 种简单液体，再次得出单一的直线．求出直线的斜率为 5.8，与预期值相当一致．（如果只考虑前九种液体，这种一致应该是相当完美的了．）

由于很多液体的对比沸点在 0.6 附近，(10-7) 式可以看成是对应态定律，表为

$$l_{VB}\ (\text{在}\ T/T_C \sim 0.6) = 5.4RT_C.$$

参考表 10-4，注意最后一列中给出的比值，在正常沸点因气化所构成的熵变不是常数，而是随 T_B 增大的．然而，这种增大是微小的．因此，作为粗略的近似，可取 l_V/RT_B 为 9 左右——这是通称 Trouton 定则的通用规则，它在 T_C 未知的情形中是有用的．

10-4 升华；基尔霍夫方程

升华的克拉珀龙方程为

$$\frac{dP}{dT} = \frac{l_S}{T(v''' - v')},$$

式中 v''' 代表蒸气的摩尔体积，v' 代表固体的摩尔体积．升华通常在低压下发生，其中的蒸气可以看作是理想气体，因此

$$v''' \approx \frac{RT}{P}.$$

由于 P 很小，v''' 很大——的确远远大于固体的摩尔体积，故 v' 可略，或

$$v''' - v' \approx v'''.$$

于是克拉珀龙方程可写为

$$l_S = R\frac{dP/P}{dT/T^2} = -R\frac{d\ln P}{d(1/T)}$$

$$= -2.30R\frac{d\log P}{d(1/T)}.$$

由此可见，当画出 $\log P$ 对 $1/T$ 的曲线时，l_s 等于 $-2.30R$ 乘以该曲线的斜率．固体的蒸气压通常只在很小的温度范围内测定．在此范围内，$\log P$ 对 $1/T$ 的曲线实际上是一条直线，

即

$$\log P = -\frac{常数}{T} + 常数.$$

例如，在从 700 到 739 开的温度范围内，镁的蒸气压以合理的精度满足下式，

$$\log P = -\frac{7527}{T} + 8.589.$$

在锌的情形，在 575 和 630 开之间，蒸气压由下式给出

$$\log P = -\frac{6787}{T} + 8.972.$$

因此，从 700 到 739 开，镁的升华热为 $2.30R \times 7527 = 144$ 千焦耳/摩尔；对于锌，在 575 和 630 开之间，$l_s = 2.30R \times 6787 = 130$ 千焦耳/摩尔. 在其他温度，升华热有所不同. 如果在其他温度范围也有可靠的蒸气压数据，就可以得出 l_s 的温度变化. 然而，这通常是不可能的，因为低温下固体的蒸气压太小，难于测量. 在以下几页，我们将导出在任何所需温度升华热的基尔霍夫方程.

一化学体系两平衡态之间的无限小摩尔焓变为

$$dh = Tds + vdP.$$

引入第二 Tds 方程，得出

$$dh = c_P dT + \left[v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_P\right] dP$$

$$= c_P dT + v(1 - \beta T)dP.$$

在 P_i T_i 和 P_f T_f 两状态之间的有限焓变为

$$h_f - h_i = \int_i^f c_P dT + \int_i^f v(1 - \beta T)dP.$$

让我们把此式用于某一固体，其初态 i' 的压强为零，温度为绝对零度，其终态 f' 是由在三相点之下的固体饱和曲线上某

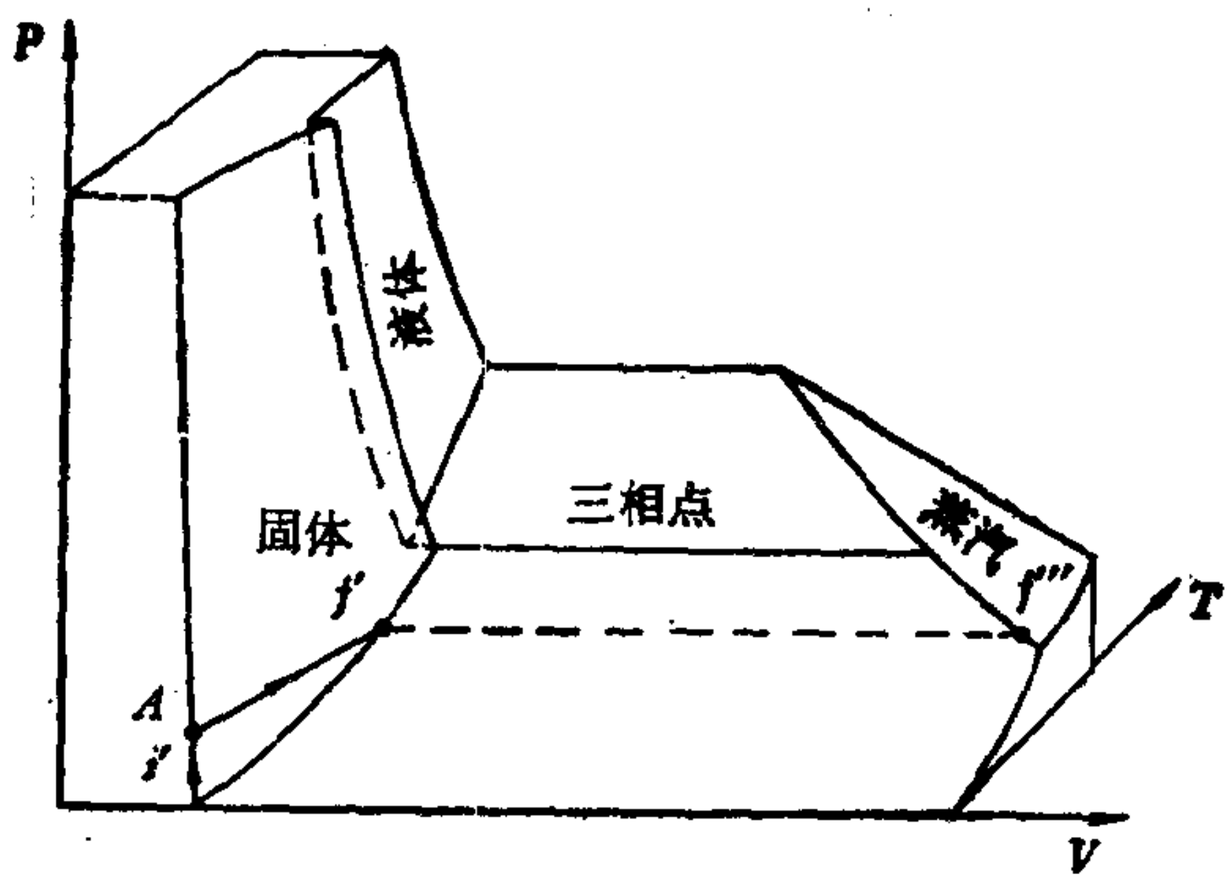


图 10-10　在三相点之下的 PVT 曲面的一部分

一点所表示的饱和固体(正要升华的固体)的状态. 这两个状态示于图 10-10 中的 PVT 曲面上. 为了计算从 i' 到 f' 的焓变,可以沿从 i' 到 f' 的任何可逆路径积分. 最方便的路径是由 $i' \to A$ 和 $A \to f'$ 这两步所表示的路径，第一步是等温的(在绝对零度),第二步是等压的(在压强 P).以 h' 表示终态的焓，h'_0 表示初态的焓，则

$$h' - h'_0 = \int_{i'}^{A} v(1 - \beta T)dP + \int_{A}^{f'} c_P dT$$

$$= \int_0^P v'dP + \int_0^T c'_P dT,$$

式中 v' 是固体在绝对零度的摩尔体积，c'_P 是在恒定压强 P 的摩尔热容量. 现在,对绝大多数固体而言,升华曲线上全部点的压强都极小. 例如，对于普通的冰，它的范围是从 0 到约 650 帕;对于镉，从 0 到 15 帕. 因此，将此公式用于固体时，如果限制在蒸气压极小的那些温度上,则可以忽略 $\int_0^P v'dP$，从而

$$h' = \int_0^T c'_P dT + h'_0. \qquad (10\text{-}8)$$

由于压强变化时固体的 c'_P 没有显著的变化，故在上述积分中可以采用大气压下的 c'_P 值。

在图 10-10 中，f''' 点所表明的饱和蒸气的焓可以在下述假设下计算，即假设饱和蒸气在这种低压下的行为象理想气体一样。回到一般的方程 $c_P = (\partial h/\partial T)_P$，并记住理想气体的焓只是温度的函数，则有

$$dh''' = c'''_P dT.$$

从绝对零度积分到 T，得出

$$h''' = \int_0^T c'''_P dT + h'''_0, \qquad (10\text{-}9)$$

式中 h'''_0 是饱和蒸气在绝对零度的摩尔焓。

现在，考虑 1 摩尔固体在温度 T 和压强 P 的可逆升华，T 和 P 相应于图 10-10 中从 f' 转变到 f''' 时的温度和压强，则有

$$l_S = h''' - h'$$

$$= \int_0^T c'''_P dT - \int_0^T c'_P dT + h'''_0 - h'_0.$$

由于 T 趋于零时，两个积分都趋于零，由此得出

$$\text{当 } T \to 0 \text{ 时，} l_S \to h'''_0 - h'_0,$$

$h'''_0 - h'_0$ 是在绝对零度的升华热，记为 l_0。因此，

$$\boxed{l_S = \int_0^T c'''_P dT - \int_0^T c'_P dT + l_0.} \qquad (10\text{-}10)$$

这个方程称为基尔霍夫方程。它只是一个近似的方程，限制的条件是压强很低和饱和蒸气的行为象理想气体。

10-5 蒸气压常数

如果假设与固体处于平衡的蒸气的行为象理想气体一样，并且如果固体的体积与蒸气的体积相比可以忽略，则克拉珀龙方程变为

$$\frac{dP}{P} = \frac{l_s}{RT^2}\,dT.$$

如果除了这些假设外，再假设蒸气压极小，则基尔霍夫方程可用。于是

$$l_S = l_0 + \int_0^T c_P'''dT - \int_0^T c_P'dT.$$

理想气体的摩尔热容量可以表为一常数项和一温度函数项之和，于是

$$c_P''' = c_0''' + c_i''', \qquad (10\text{-}11)$$

式中 c_0''' 对所有单原子气体都等于 $\frac{5}{2}R$，而对除了氢以外的所有双原子气体都等于 $\frac{7}{2}R$。因子 c_i''' 归因于蒸气的内部自由度，它的性质是：当 T 趋于零时或当气体为单原子气体时，它很快的趋于零。因此，基尔霍夫方程可以写成

$$l_S = l_0 + c_0'''T + \int_0^T c_i'''dT - \int_0^T c_P'dT;$$

代入克拉珀龙方程后，得出

$$\frac{dP}{P} = \frac{l_0}{RT^2}\,dT + \frac{c_0'''}{RT}\,dT + \frac{\int_0^T c_i'''dT}{RT^2}\,dT - \frac{\int_0^T c_P'dT}{RT^2}\,dT.$$

将此式积分，最后得出

$$\ln P = -\frac{l_0}{RT} + \frac{c_0'''}{R}\ln T + \frac{1}{R}\int_0^T \frac{\int_0^T c_i'''dT}{T^2}\,dT - \frac{1}{R}\int_0^T \frac{\int_0^T c_P'dT}{T^2}\,dT + i, \qquad (10\text{-}12)$$

式中 i 是积分常数. 这个关系式并不严格，但把它连同固体蒸气压的实验测量一起应用时，它是足够精确的. 通常这类测量所伴随的误差，远大于导出此式时因引入简化假设所带来的误差.

如果与固体平衡的蒸气是单原子的，则 c_0'' 的值为 $\frac{5}{2}R$，c_i'' 为零. 于是升华曲线的方程变为

$$\ln P = -\frac{l_0}{RT} + \frac{5}{2}\ln T - \frac{1}{R}\int_0^T \frac{\int_0^T c_P' dT}{T^2} dT + i. \tag{10-13}$$

变成普通的对数，并用大气压表示压强，得出

$$\log P = -\frac{l_0}{2.30RT} + \frac{5}{2}\log T - \frac{1}{2.30\,R}\int_0^T \frac{\int_0^T c_P' dT}{T^2} dT + \frac{i}{2.30} - \log 1013250.$$

最后两项称为实用蒸气压常数 i'. 即

$$i' = \frac{i}{2.30} - \log 1013250 = \frac{i}{2.30} - 6.0052.$$

最后，用毫米表示压强，并引入数值

$$2.30R = 19.1 \text{ 焦耳/摩尔·度}$$

和

$$\log 760 = 2.881,$$

引入

$$B = \frac{1}{2.30R}\int_0^T \frac{\int_0^T c_P' dT}{T^2} dT,$$

则方程变为

$$\log P = -\frac{l_0}{19.1T} + \frac{5}{2}\log T - B + i' + 2.881.$$

方程的这种形式对于在实验室工作的物理学家和化学家最为有用.

升华方程用在两个方面：(1) 得出蒸气压常数 i' 的实验测量，把它和 i' 的理论计算相比较；以及 (2) 在 P 太小难于测量的那些温度，计算物质的蒸气压，在这两种情形，都必须或是在 c'_P 实验测量的基础上，或是在 c'_P 理论值的基础上，计算积分 B. 为此，应从绝对零度到所需的高温，画出 c'_P 对 T 的变化曲线. 在不同 T 值时，曲线下的面积用面积计测出，从而得出 $\int_0^T c'_P dT$ 的温度变化. 再将这些值除以 T^2，并在另一张图上画出它对 T 变化的曲线. 最后，在不同 T 值时，这条新的曲线下的面积给出了 B 的温度变化.

如果在广泛的温度范围内测量蒸气压，就可画出

$$\log P - \frac{5}{2}\log T + B$$

的数值随 $1/T$ 变化的曲线. 由于

$$\log P - \frac{5}{2}\log T + B = -\frac{l_0}{19.1}\frac{1}{T} + i' + 2.881,$$

所得图形应为直线，它的

$$\text{斜率} = -\frac{l_0}{19.1}$$

和

$$\text{截距} = i' + 2.881.$$

镉的数据列于表 10-5 中. 蒸气压的测量是由 Egerton 和 Raleigh 完成的，B 的测量是由 Lange 和 Simon 完成的. 从图 10-11 的图形求出 l_0 为 112 千焦耳/摩尔，i' 为 1.50.

表 10-5　确定镉的 i' 的数据

$\frac{T}{开}$	$\log P$	$\frac{5}{2}\log T$	B	$\log P - \frac{5}{2}\log T + B$	$1/T$
360	−7.44	6.38	1.82	−12.00	0.00278
380	−6.57	6.45	1.88	−11.14	0.00263
400	−5.80	6.50	1.94	−10.36	0.00250
450	−4.17	6.63	2.08	−8.72	0.00222
500	−2.86	6.75	2.20	−7.41	0.00200
550	−1.77	6.85	2.32	−6.30	0.00182
594	−0.99	6.94	2.41	−5.52	0.00168

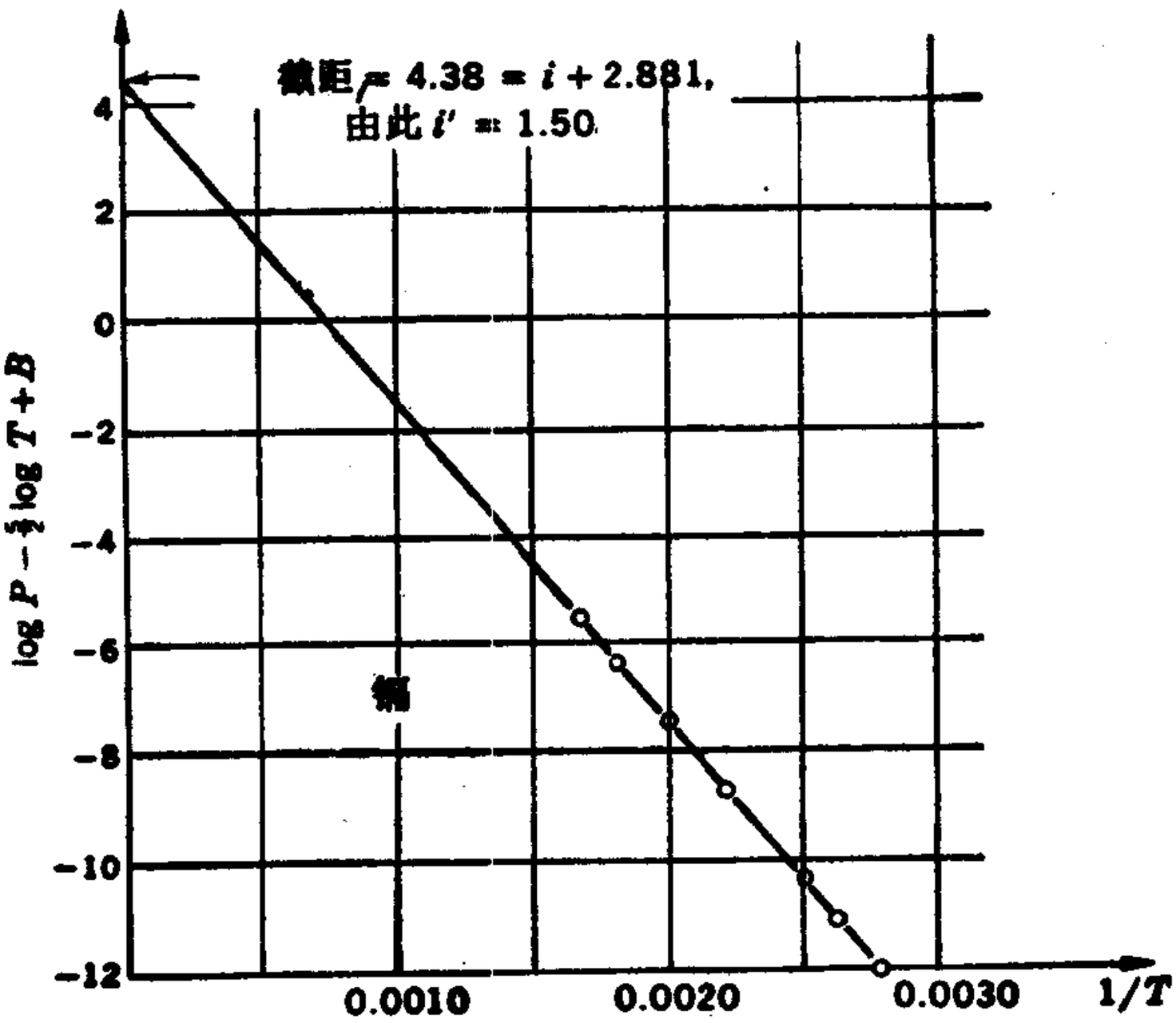


图 10-11　确定镉蒸气压常数的图

10-6　蒸气压的测定

确定绝对零度下的升华热 l_0 和蒸气压常数 i' 都要求精确测量固体的蒸气压。在 10-3 节指出，确定液体气化热的最

方便的方法也需要测量蒸气压．因而，多年来这类测量吸引了物理学家和化学家的注意，并仍将成为近代热物理学的一个极为活跃的分支，这是不足为奇的．让我们仅仅讨论几种常用的方法，

1. 静态的方法． 当蒸气压在从约 10^{-3} 到 10^{3} 毫米汞（10^{-1} 到 10^{5} 帕）的范围之内时，装着固体或液体的容器与一液柱流体压力计相连，直接得出压强．至少有十二种流体压力计是很灵敏的（例如 McLeod 的测量仪器，Bourdon 的测量仪器，热线，电离），它们能测量低到约 10^{-8} 毫米汞（10^{-6} 帕）的压强．静态的方法通常对液体是很适合的，但是对于测量高熔点固体的蒸气压往往没有什么价值．

2. 朗缪尔的蒸发方法．仔细的称量一下蒸气压待测的固体，它的表面面积 A 是确定的．然后，把它放在抽空的盒中，并升温到所需温度．它以恒定的速率蒸发，蒸气被抽出． 如果固体与蒸气间达到平衡，则假设蒸发的速率等于蒸气分子撞击固体的速率．第五章（习题 5-5e）指出，这个速率等于

$$P/\sqrt{2\pi\mathscr{M}kT};$$

因此，单位表面面积的质量损失率 $\dot{M}/A$ 为

$$\frac{\dot{M}}{A}=P\sqrt{\frac{\mathscr{M}}{2\pi RT}}\quad\text{或}\quad P=\frac{\dot{M}}{A}\sqrt{\frac{2\pi RT}{\mathscr{M}}},$$

式中 $\mathscr{M}$ 是分子量．当物质为高熔点的金属丝时，这个方法极为有用．

3. 克努曾的泻流方法．这是朗缪尔方法的变形，其中无须测量固体的重量和面积，而是让蒸发的蒸气通过已知面积的开口，然后再把它们凝聚在一个冷的收集器内．经过一段时间以后，测量被凝聚的蒸气的质量，给出量 $\dot{M}$．

还有许多很精巧的方法，包括光吸收、线偏振光振动方向

表 10-6　金属的热容量与膨胀系数之比，以及金属的升华热

[$(c_v/\beta)_0$ 归于 R. K. Kirby；l_0 归于 A. N. Nesmeyanov]

金属	$(c_v/\beta)_0$ 千焦耳/摩尔	l_0, 千焦耳/摩尔	金属	$(c_v/\beta)_0$ 千焦耳/摩尔	l_0, 千焦耳/摩尔
Ag	470	284	Na	120	108
Al	374	312	Nb	1150	722
Au	632	367	Pb	332	197
Be	513	321	Pd	725	382
Cd	302	112	Pt	964	555
Cu	500	338	Sn	507	302
In	343	238	Ta	1280	780
Fe	700	436	Th	835	470
Li	177	160	Ti	943	472
Mg	340	146	Zn	288	131

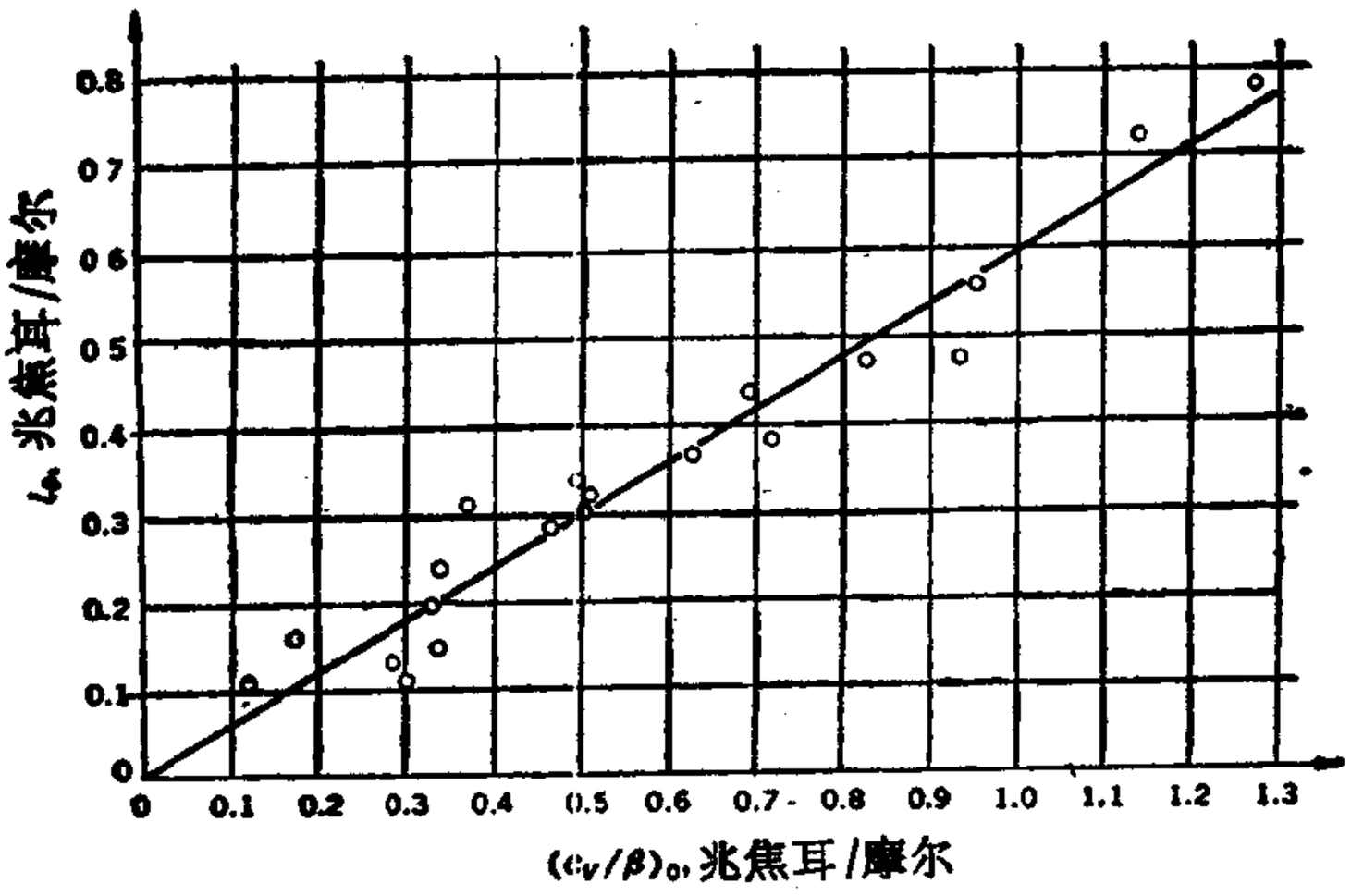


图 10-12　在绝对零度的升华热正比于 $(c_v/\beta)_0$

的旋转、放射性的测量、同位素交换等。但是，这些方法只有此领域的研究工作者才感兴趣。没有一种方法像它宣告的那样简单，并且所有的方法都伴随着可能高达百分之五或十的误差。在 A. N. Nesmeyanov 的优秀著作(“化学元素的蒸气

压”，Academic Press，New York，1963）中给出了所有这些工作的评论性报道，以及广泛的表格。

蒸气压对温度的完整依赖关系，需要一个具有四个可调常数的公式。曾经提出过很多公式，但最令人满意的一个是Nesmeyanov 公式，即

$$\log P = A - \frac{B}{T} + CT + D\log T. \qquad (10\text{-}14)$$

各常数值及 l_0 值在他的书中给出。

已经发现，在 l_0 和比值 cv/β 的极限（当 $T \to 0$ 时）之间有一个不寻常的规律性。在表 10-6 中，对 20 种金属元素给出了这两个量的数值。图 10-12 中的图线表明

$$l_0 \approx \frac{3}{5}\left(\frac{cv}{\beta}\right)_0. \qquad (10\text{-}15)$$

习　　题

10-1 温度为 293 开压强为 5.72×10^6 帕的饱和液态二氧化碳，经节流达到 1.01×10^7 帕的压强。得出的固体和蒸气混合物的温度为 195 开。试问：有多少百分数气化了？（初态饱和液体的焓为 24200 焦耳/摩尔，终态饱和固体的焓为 6750 焦耳/摩尔，终态的升华热为 25100 焦耳/摩尔。）

10-2 试证明，在一级相变期间，(a) 整个体系的熵是总体积的线性函数；(b) 能量变化为

$$\Delta U = L\left(1 - \frac{d\ln T}{d\ln P}\right).$$

10-3 当铅在大气压下熔解时，熔点为 600 开，密度从 11.01 减为 10.65克/厘米^3，熔解潜热为 24.5 焦耳/克。试问：在 1.01×10^7 帕压强下的熔点是多少？

10-4 处于凝固点（T_i，P_i）的水完全充满了一坚固的钢制容器。在体积不变的情况下，温度减低到 T_f，压强升为 P_f。

(a) 试证明，凝固的水的百分数 y 由下式给出

$$y = \frac{v_f'' - v_i''}{v_f'' - v_f'}.$$

(b) 为了使 y 可以写成

$$y = \frac{v''[\beta''(T_f - T_i) - \kappa''(P_f - P_i)]}{v_f'' - v_f'}$$

应对状态作什么明显的简化假设?

(c) 若 $i = 0℃$, 1.01×10^5 帕; $f = -5℃$, 5.98×10^7 帕; $\beta'' = -67 \times 10^{-6}$ 开$^{-1}$, $K'' = 12.04 \times 10^{-11}$ 帕$^{-1}$, $v_f'' - v_f' = -1.02 \times 10^{-4}$ 米^3/千克，试计算 y.

10-5 (a) 试证明，对于单一的相，有

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S = \frac{c_P}{Tv\beta}.$$

(b) 试计算冰在 $-3℃$ 的 $(\partial P/\partial T)_S$，其中 $c_P = 2.01$ 千焦耳/千克·开，$v = 1.09 \times 10^{-3}$ 米^3/千克，和 $\beta = 1.58 \times 10^{-4}$ 开$^{-1}$.

(c) 冰原来处于 $-3℃$ 和 1.01×10^5 巴下. 绝热地增大压强直至冰达到溶点为止. 试问：此溶点的温度和压强是多少？[提示：斜率为 $(\partial P/\partial T)_S$ 的直线和斜率为 -1.35×10^7 帕/开(溶解曲线的斜率)的直线在哪一点相交?]

10-6 图 P 10-1 示出从高温端观看的水的热力学曲面. 考虑处于 i 态 ($P_i = 1.01 \times 10^5$ 帕, $T_i = 273$ 开)的 1 克冰. 如果冰经等熵压缩达到 f 态:

(a) 为什么 f 态应在混合区内? 换言之，为什么有些冰溶解了?

(b) 试证明，冰被溶解的百分数 x 为

$$x = \frac{s_f' - s_i'}{s_f'' - s_f'}.$$

(c) 为了使 x 可以写成

$$x = -\frac{c_P'(T_f - T_i) - T_f v'\beta'(P_f - P_i)}{(l_F)_f},$$

应对状态作什么明显的简化假设?

(d) 当 $T_f = 272$ 开，$P_f = 1.35 \times 10^7$ 帕，$c'_p = 2.01$ 千焦耳/千克·开，$v' = 1.09 \times 10^{-3}$ 米^3/千克，$\beta = 1.58 \times 10$ 开$^{-1}$，$(l_F)_f =$ 331千焦耳/千克时，试计算 x。

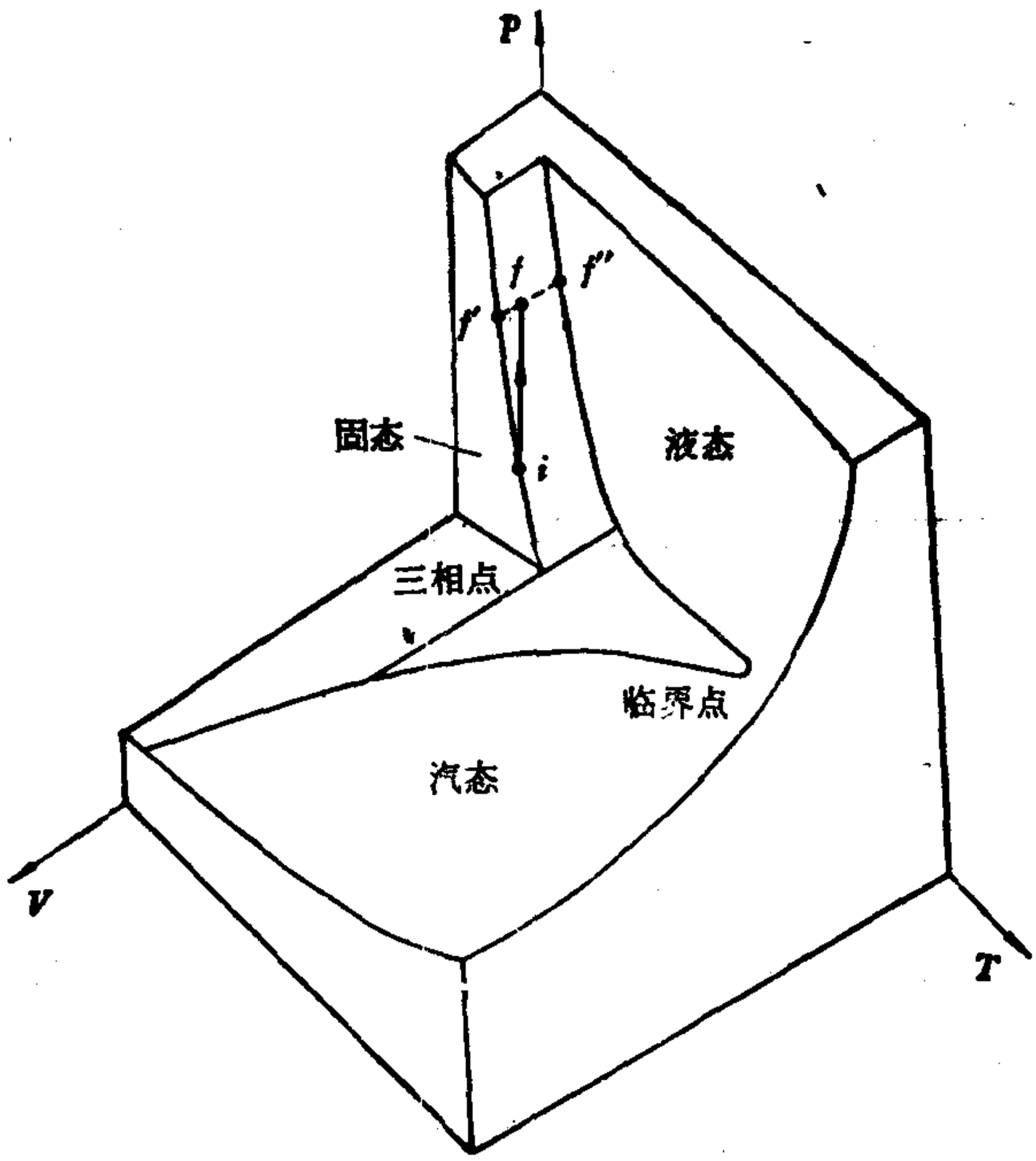


图 P 10-1

10-7 如图 P 10-2 所示，一形状为直角平行六面体的高为 a 宽为 b 的钢棒嵌入一块冰中。借助于外磁场，一向下的恒力 $\mathscr{F}$ 作用在棒上。整个体系在 0℃.

(a) 试证明，直接在棒下面的冰的温度降低了

$$\Delta T = \frac{\mathscr{F}T(v' - v'')}{bcl_F}.$$

(b) 棒下的冰溶解了(见习题 10-6)，这样形成的全部水都不得不

到达棒的顶部，在该处又凝固了．这种现象称为复冰．因此，在棒上部释放的热量，经过金属和金属下面的一层水传递，并被水层之下的冰所

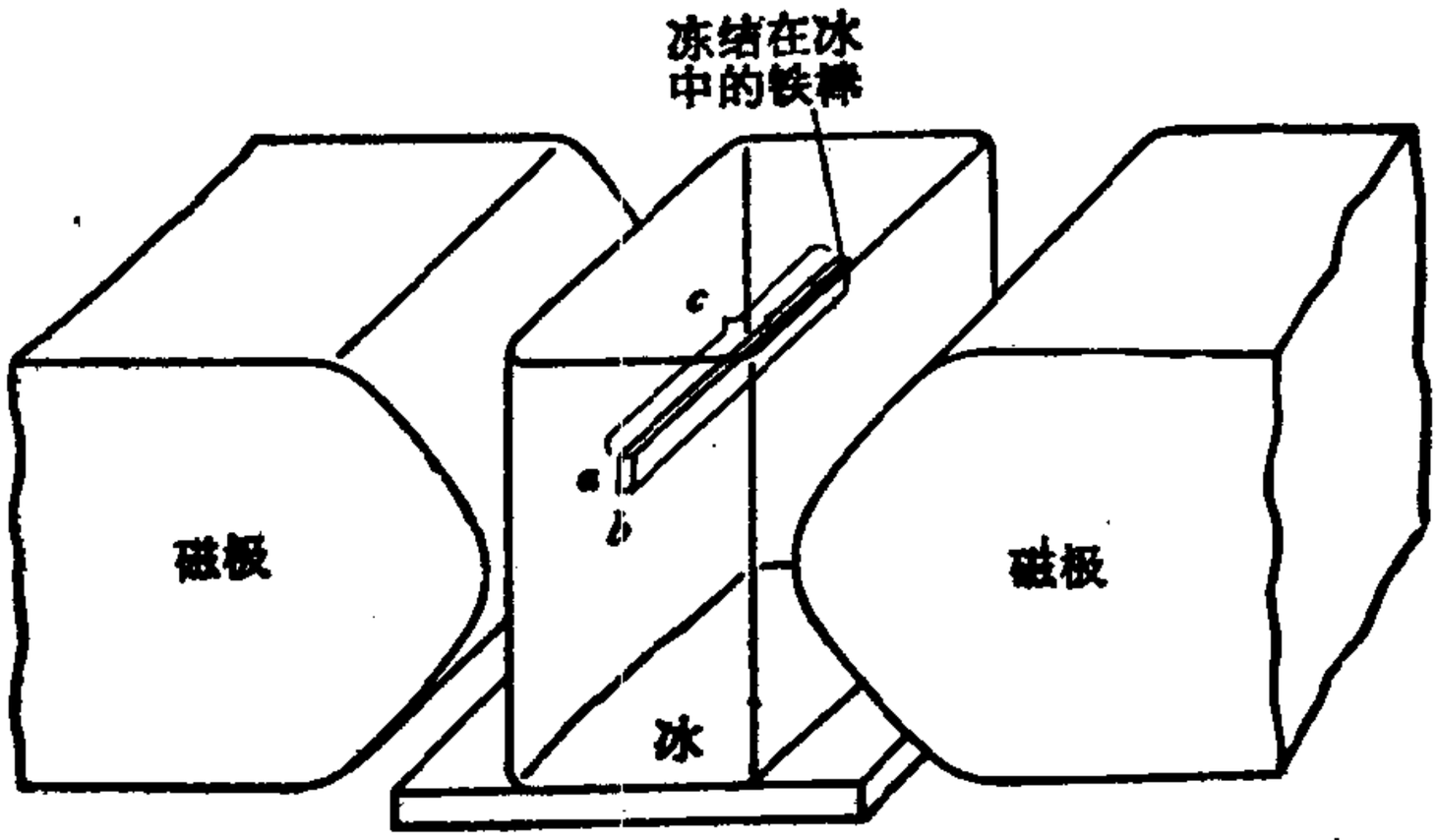


图 P 10-2

吸收．试证明，棒穿过冰下沉的速率为

$$\frac{dy}{dT} = \frac{U'T(v' - v'')\mathscr{F}}{\rho l_f^2 bc},$$

式中 U' 是由金属和水层构成的混合导热路线的总热传递系数。U' 由下式给出

$$\frac{1}{U'} = \frac{x_m}{K_m} + \frac{x_w}{K_w},$$

式中 x_m 和 x_w 分别是金属和水层的厚度，而 K_m 和 K_w 分别是它们的热导率。

(c) 假设水层的厚度约为 10^{-3} 米，热导率约为 0.6 瓦特/米·开，棒长 0.1 米，a 和 b 各等于 10^{-3} 米，则当 $\mathscr{F} = 10^2$ 牛顿时，棒将以多大的速率下降？（钢的热导率为 60 瓦特/米·开.）

10-8 在临界点附近，饱和水和水蒸气的某些性质在附表中给出，试画出 l_v/T_c 对 $P(v''' - v'')/T$ 变化的图线，确定其斜率，并将它与图 10-7 比较.

饱和水和水蒸气的性质：

T, 开	P, 10^5帕	v'', 10^3米^3/千克	v''', 10^3米^3/千克	h'', 千焦耳/千克	h''', 千焦耳/千克
473	15.551	1.1565	127.14	852.4	2791.4
523	39.776	1.2513	50.02	1085.8	2799.5
573	85.917	1.4041	21.62	1345.4	2748.4
623	165.37	1.7407	8.822	1672.9	2566.1
647	221.145	3.147	3.147	2095.2	2095.2

10-9 如图 P10-3，在 ST 图上画出了两个接近的相变——其一在 (T,P)，另一在 $(T+dT,P+dP)$——的若干例子. 恒定饱和的热容量定义为

$$c_{\text{饱和}}^{(i)} = T\frac{ds^{(i)}}{dT},$$

和

$$c_{\text{饱和}}^{(j)} = T\frac{ds^{(j)}}{dT}.$$

试证明

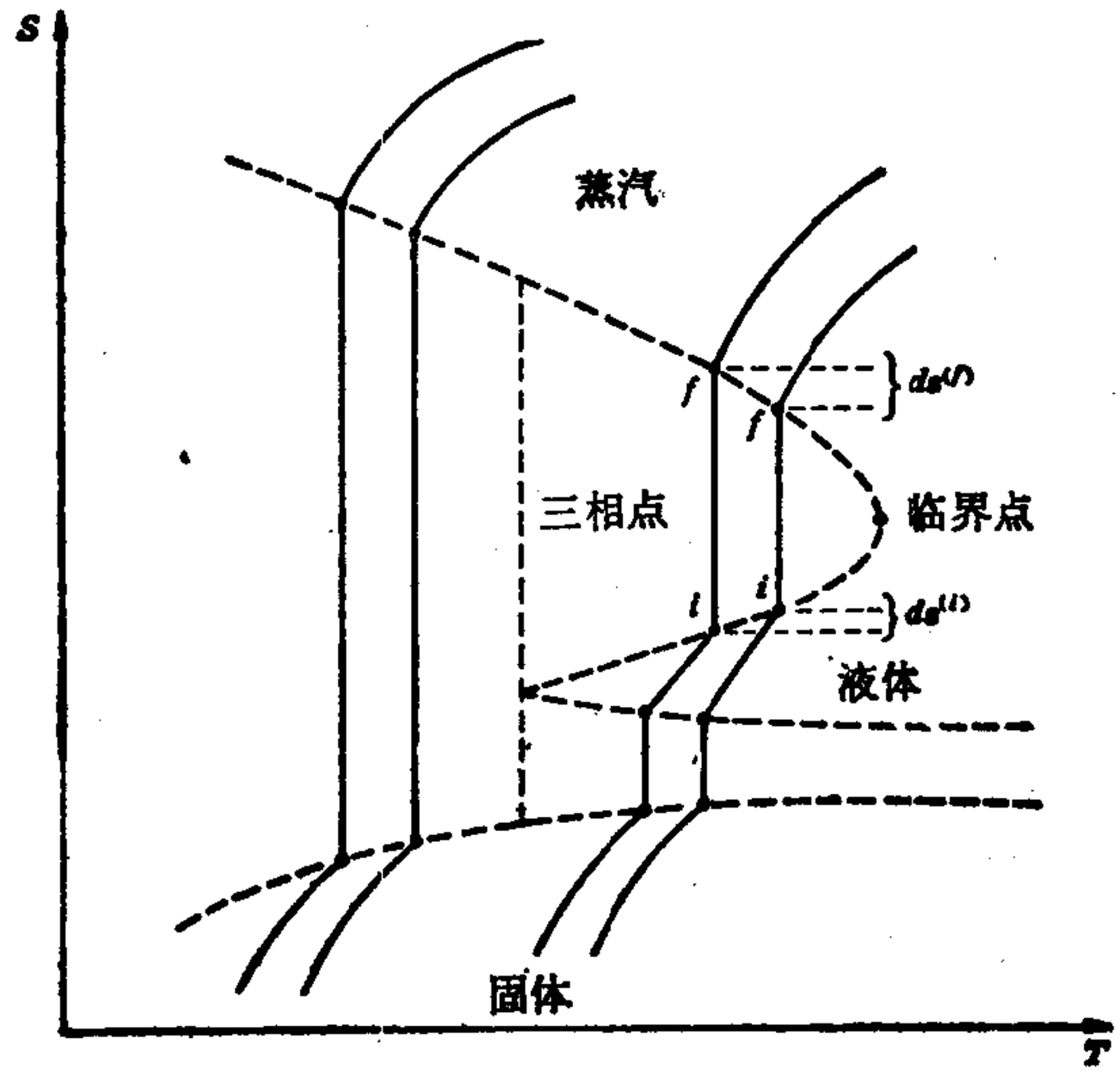


图 P 10-3

(a) $\frac{di}{dT} - \frac{i}{T} = c_{饱和}^{(j)} - c_{饱和}^{(i)}$,

(b) $c_{饱和} = c_p - Tv\beta \frac{dP}{dT}$,

(c) $\frac{dl}{dT} = c_p^{(j)} - c_p^{(i)} + l\left(\frac{1}{T} - \frac{(v\beta)^{(j)} - (v\beta)^{(i)}}{v^{(j)} - v^{(i)}}\right)$.

10-10 考虑两个接近的气化过程——其一发生在 (T, P)，另一在 $(T + dT, P + dP)$。假设 $v''' \gg v''$ 和 $v'' = RT/P$，试证明；蒸气在恒定饱和的膨胀系数为

$$\frac{1}{v'''}\left(\frac{dv'''}{dT}\right)_{饱和} = \frac{1}{T}\left(1 - \frac{l_v}{RT}\right).$$

10-11 试用范德瓦耳斯状态方程

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2},$$

证明

$$P_c = \frac{a}{27b^2},\ v_C = 3b,\ T_C = \frac{8a}{27\ bR},$$

并计算 RT_C/P_Cv_C。

10-12 试用 Dieterici 状态方程

$$P = \frac{RT}{v - b} e^{-a/RTv},$$

证明

$$P_C = \frac{a}{4e^2b^2},\ v_C = 2b,\ T_C = \frac{a}{4Rb},$$

并计算 RT_C/P_Cv_C。

10-13 碘晶体的原子量为 127 千克/千摩尔，比热为 0.197 千焦耳/千克·开。可以假设碘蒸气是具有恒定 c_P 的理想双原子分子，在 301 开，蒸气压为 51.5 牛顿/米^2；在 299 开，为 43.5 牛顿/米^2. 试计算：(*a*) 在 300 开、(*b*) 在绝对零度、(*c*) 在 200 开的升华潜热。

10-14 锌在 600 开的升华热为 130 千焦耳/摩尔。固态锌的热容量使

$$\int_0^{600} c_p' dT = 13800 \text{ 焦耳/摩尔},$$

以及在 600 开 B 为 1.96，在 600 开，锌的蒸气压为 4.67×10^{-3} 毫米汞. 假设锌蒸气是理想气体，试计算：（a）在绝对零度的升华热，（b）蒸气压常数.

10-15 固态铵以帕为单位的蒸气压由 $\ln P = 27.92 - 3754/T$ 给出，液态铵由 $\ln P = 24.38 - 3063/T$ 给出.

（a）三相点的温度是多少?

（b）在三相点的三种潜热是多少?

10-16 氢的三相点为 $T_{TP} = 14$ 开. 在三相点，固态 H_2 的密度为 81 千克/米^3，液态 H_2 为 71 千克/米^3. 液态 H_2 的蒸气压由下式给出，

$$\ln P(\text{大气压}) \approx 6.8 - \frac{122}{T} - 0.3\ln T.$$

熔解温度由下式给出，

$$T_M = 14 + \frac{P\ (\text{大气压})}{33}.$$

（a）试计算在三相点的三种潜热，以 R 为单位，精确到百分之五.

（b）试计算固态氢蒸气压曲线在 T_{TP} 的斜率.

10-17 一恒温器内装有固体及其蒸气，在温度 T 达到平衡，从恒温器内一狭缝发出的原子束强度 I 为(见习题 11-10)，

$$I = \frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}},$$

式中 m 是原子质量，k 是玻耳兹曼常数，P 是蒸气压. 如果摩尔潜热为 l，固体的克分子体积可略，蒸气的行为如同理想气体，试证明

$$\frac{1}{I}\frac{dI}{dT} = \frac{1}{T}\left(\frac{l}{RT} - \frac{1}{2}\right).$$

第 二 部 分

基本概念的应用

第十一章　统 计 力 学

11-1　基本原理

在 5-10 节的分子运动论处理中，不能把理想气体分子看作是彼此完全独立的，因为这样它们便无法达到速度的平衡分布．因此，假设会发生相互作用，但这种作用只在与其他分子碰撞以及与壁碰撞期间才发生．为了描述相互作用的这种极限形式，我们把分子当作是“弱相互作用”的或“准独立”的．对强相互作用粒子的论述超出了现在讨论的范围．

理想气体分子，除了它们的准独立性外，还具有别的特征．它们是不可分辨的，这是因为它们并不在空间定位．在 5-10 节中曾强调指出，各个分子既没有优先的位置，也没有优先的速度．然而，在晶体中占据规则点阵座的粒子是可以分辨的，这是因为它们被强制地绕着固定位置振荡；因此，根据粒子的位置可以把它从其近邻中区分出来．下一章将给出把理想晶体当作大量可以分辨的、准独立粒子的统计处理．在本章，我们的注意力仅限于理想气体的不可分辨的准独立粒子．

假设单原子理想气体是由 N 个粒子组成的，通常 N 是一个巨大的数目——比如，约为 10^{20} 个．设将气体盛在边长为 L 的立方盒内，并且作为第一步，设任何一个粒子的能量 ε 全部是平移动能．则在 x 方向

$$\varepsilon_x = \frac{1}{2} m\dot{x}^2 = \frac{(m\dot{x})^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m},$$

式中 p_x 是动量的 x 分量．如果假设粒子在相距为 L 的两平

面之间自由地往返运动，则量子力学以最简单的形式给出：在一个完全的周期（从一壁到另一壁，再返回，即总的距离为 $2L$）内，恒定的动量 p_x 乘以总路程 $2L$ 等于整数 n_x 乘上普朗克常数 h，即

$$p_x \cdot 2L = n_x h.$$

把这个结果代入上式，得

$$\epsilon_x = n_x^2 \frac{h^2}{8mL^2},$$

或

$$n_x = \frac{L}{h}\sqrt{8\, m\epsilon_x}.$$

相应于整数 n_x，动能 ϵ_x 的允许值是分立的；但是，当 n_x 改变 1 时，相应的 ϵ_x 的改变极小，这是因为 n_x 本身非常大。为了说明 n_x 的典型值非常大，考虑一边长为 10 厘米的立方盒，装有 300 开的气态氮。在第五章末 [(5-22) 式]已经指出，理想气体的平均能量为 $\frac{3}{2}kT$. 由于一个分子具有三个自由度，并且不存在优先的方向，由此得出，与每一个平动自由度相联系的平均能量为 $\frac{1}{2}kT$，故

$$\epsilon_x = \frac{1}{2}kT = \frac{1}{2} \times 1.4 \times 10^{-23} \frac{\text{焦耳}}{\text{开}} \times 300 \text{ 开}$$

$$= 2.1 \times 10^{-21} \text{ 焦耳},$$

和

$$n_x = \frac{10 \text{ 厘米}}{6.6 \times 10^{-34} \text{ 焦耳} \cdot \text{秒} \times \sqrt{8 \times 6.6 \times 10^{-27} \text{千克} \times 2.1 \times 10^{-21} \text{焦耳}}}$$

$$= \frac{10 \times 10.5 \times 10^{-24}}{6.6 \times 10^{-34}} \approx 10^9.$$

因此，在绝大多数实际场合，当 n_x 改变 1 时，能量的改变极小，可以假设能量是连续变化的．这一点对后面的讨论有好处，届时即可看到，以积分代替求和是有用的．

考虑到动量的三个分量，可以得出一粒子的总动能为

$$\varepsilon = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2). \qquad (11\text{-}1)$$

确定了各个 n_x, n_y, n_z 的整数值，就是确定了粒子的一种量子态．由使 $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 =$ 常数的各个 n 值所表征的全部状态，应具有相同的能量． 采用 Guggenheim[1] 给出的一个例子，相应于表 11-1 中各个 n_x, n_y, n_z 值的那些状态都具有能量 $\varepsilon = 66h^2/8mL^2$．这里有十二个量子态与同一个能级相联系，因此我们说这个能级的简并度为 12． 在任何实际情况中，$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2$ 总是一个巨大的数目，因此实际能级的简并度极为巨大．

表 11-1　$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 66$

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
n_x	8	1	1	7	1	4	7	4	1	5	5	4
n_y	1	8	1	4	7	1	1	7	4	5	4	5
n_z	1	1	8	1	4	7	4	1	7	4	5	5

不管怎样把它们封闭起来，理想气体分子仍只有一种能级分立数．统计力学的基本问题就是确定在平衡态时，这些能级的布居——即能量为 ε_1 的粒子数 N_1，能量为 ε_2 的粒子数 N_2 等． 不难证明（见习题 11-2），相应于能级 i 的量子态数 g_i（能级的简并度）远远大于占据该能级的粒子数，

1) E. A. Guggenheim, “玻耳兹曼分布律”, Interscience Publishers, Inc. New York, 1955.

即

$$g_i \gg N_i. \tag{11-2}$$

因此，在任何一个时刻，几乎不可能有多于一个粒子占据着同一量子态.

在任一瞬间，某些粒子运动得快些，而某些粒子运动得慢些，因此粒子分布在大量不同的量子态上. 随着时间的流逝，粒子相互碰撞以及与壁碰撞，或者辐射和吸收光子，因而每一个粒子都经历了许多从一个量子态到另一个量子态的变迁. 统计力学的基本假设是，全部量子态都具有相等的被占据的可能性. 在一给定量子态发现某一粒子的几率与在所有量子态相同.

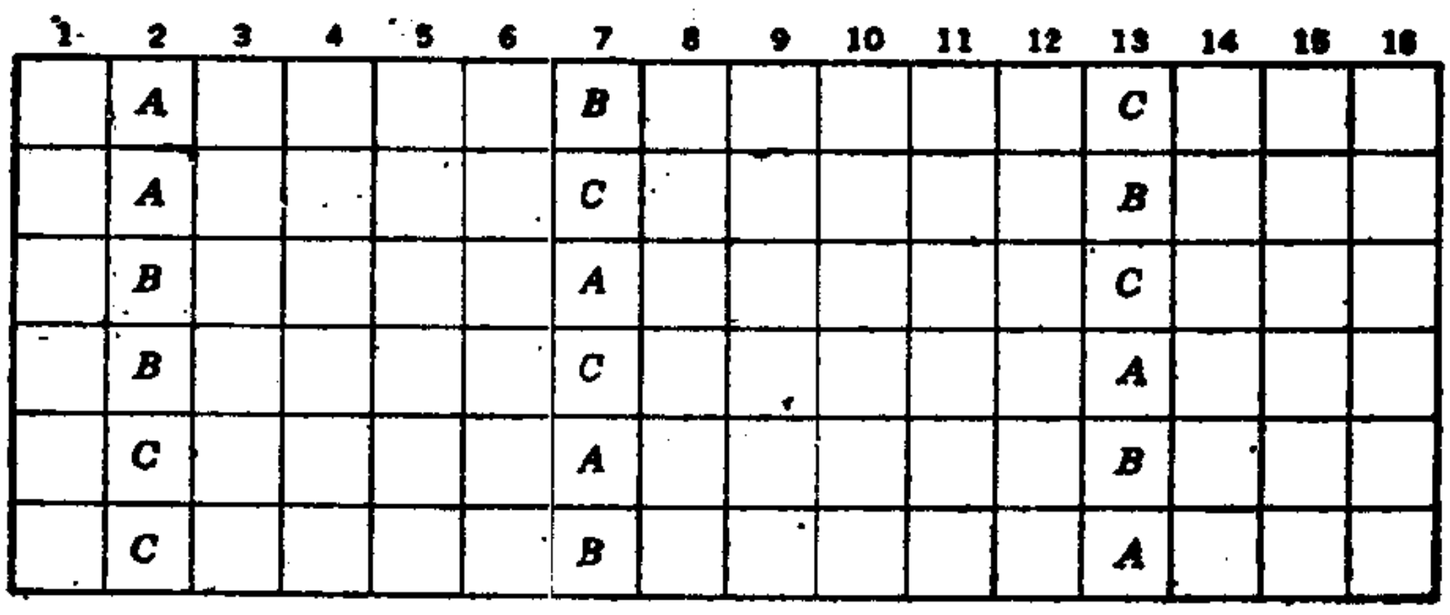


图 11-1　三个可以分辨的粒子 A，B 和 C 可能以六种方式占据三个给定的量子态

现在，在与能量 ϵ_i 相联系的 g_i 个量子态中，考虑处于其中任意一个态上的 N_i 个粒子. 任一粒子在占据 g_i 个不同的量子态时，将有 g_i 种选择. 第二个粒子同样有 g_i 种选择，以此类推. 因此，N_i 个可以分辨的粒子分布在 g_i 个量子态之间的总方式数为 $g_i^{N_i}$. 但是，$g_i^{N_i}$ 这个量太大了，因为它适用于可以分辨的粒子，例如图 11-1 中的 A, B 和 C. 图 11-1 表明，三个可以分辨的粒子可能以六种不同的方式占据量子态 2，7 和

13，如果这些粒子不相同，它们只能以一种方式占据这些特殊的量子态．这就是说，应除以 6，即除以 3!．N_i 个可以分辨客体的排列数是 $N_i!$．如果将量 $g_i^{N_i}$ 除以这个因子，则所得表达式适用于不可分辨粒子．因此，

$$\left.\begin{array}{l}N_i \text{ 个不可分辨粒子}\\ \text{分布在 } g_i \text{ 个量子态}\\ \text{的方式数}\end{array}\right\} = \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}. \tag{11-3}$$

应该指出，只是为了简便起见，才假设把N个不可分辨的准独立粒子装在一个立方盒内．还可以简便地选取有三个不同尺寸的长方盒，在这种情形下，(11-3) 式不变．

11-2 平衡分布

我们已经看到，在理想气体情形，相应于同一能级有很多量子态，并且每一个能级的简并度远大于任一时刻在任一能级所能找到的粒子数．在此规定，在任一瞬间，在体积为 V 的容器内，有

N_1 个粒子处于简并度为 g_1 的能级 ϵ_1 上

N_2 个粒子处于简并度为 g_2 的能级 ϵ_2 上

N_i 个粒子处于简并度为 g_i 的能级 ϵ_i 上

此时，气体的总粒子数为 N，并以能量 U 描述气体的宏观状态．使该宏观状态得以达到的方式数 Ω 是由 (11-3) 式类型的项之乘积给出的，或者说

$$\Omega = \frac{g_1^{N_1}}{N_1!}\frac{g_2^{N_2}}{N_2!}\cdots. \tag{11-4}$$

量 Ω 称为该特殊宏观状态的热力学几率．这个量的其他名称是微观状态数或配容 (complexions) 数．不管它的名称如何，Ω 越大，则发现 N 个粒子的体系处于该状态的几率就越大．假设，如果 V，N 和 U 保持恒定，则气体的平衡态相应于使 Ω 为

极大的宏观状态. 因此,为了求出能级的平衡布居,我们要寻找使 Ω (或更简单些,使 $\ln\Omega$) 为极大的各个 N 值.

由于 $\ln\Omega$ 包含大数的阶乘，采用斯特令 (Stirling) 近似法是方便的，它可以用如下的方式导出： x 阶乘的自然对数为

$$\ln(x!) = \ln 2 + \ln 3 + \cdots + \ln x.$$

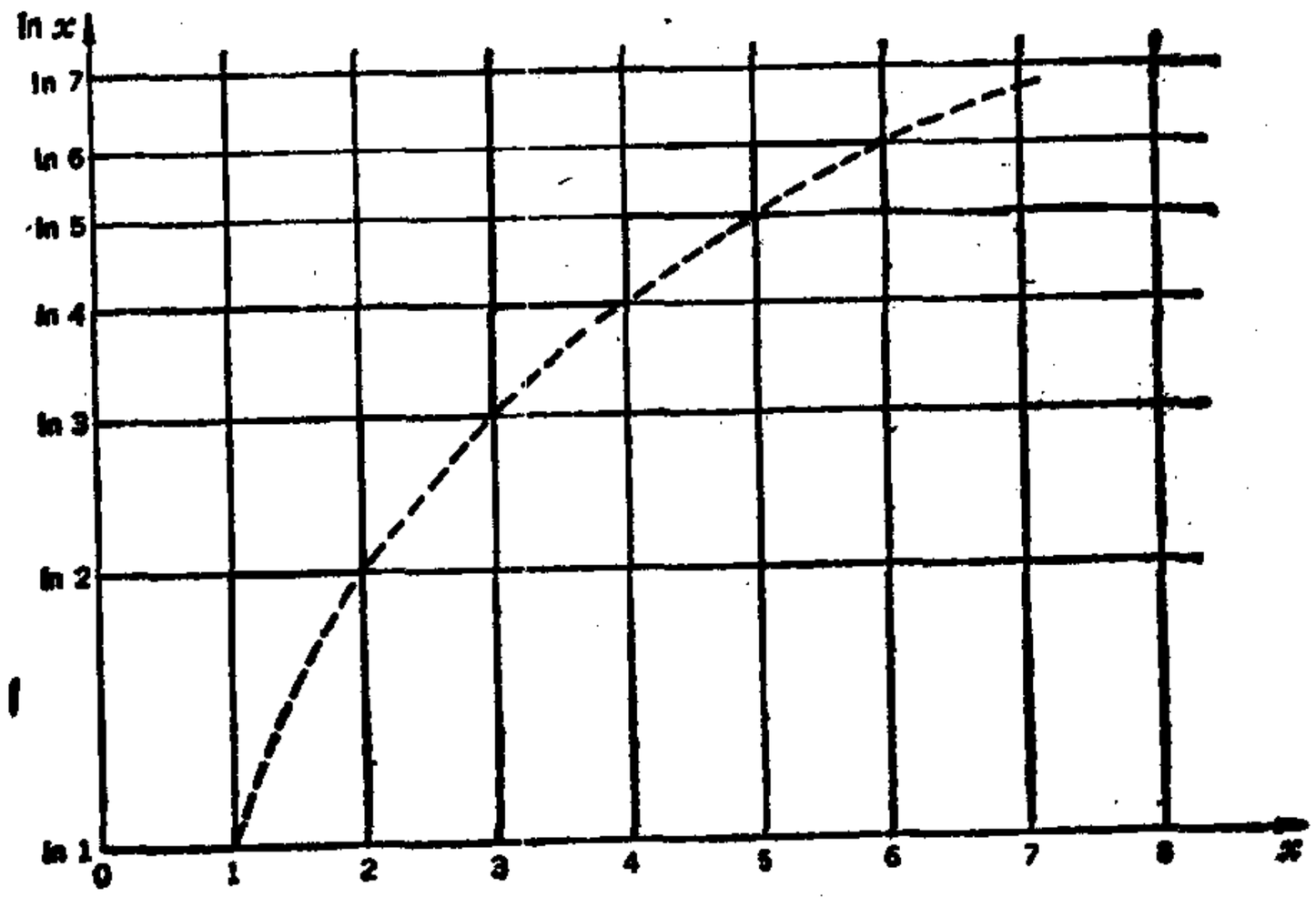


图 11-2 当 x 很大时,虚曲线下的面积接近于阶梯 $(\ln2 + \ln3 + \ln4 + \cdots + \ln x)$ 下的面积

如果在图上画出一系列的阶梯,如图 11-2 所示，图中沿 x 轴画出各整数，沿 y 轴画出 $\ln x$，则由于每一阶梯的宽度为一，故每一阶梯下的面积严格等于自然对数. 因此,从 $x = 1$ 到 $x = x$ 的那些阶梯下的面积为 $\ln(x!)$，当 x 很大时,可以用图 11-2 中虚曲线所示的光滑曲线代替阶梯;因此，当 x 很大时,近似地有

$$\ln(x!) \approx \int_1^x \ln x\,dx.$$

分部积分,得

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

然后，如果与 x 相比，把 1 略去，则

$$\boxed{\ln(x!) \approx x\ln x - x.} \tag{11-5}$$

这个公式就是斯特令近似法.

在 (11-4) 式中用斯特令近似法，得

$$\begin{aligned}\ln\Omega &= N_1\ln g_1 - N_1\ln N_1 + N_1 \\ &\quad + N_2\ln g_2 - N_2\ln N_2 + N_2 + \cdots \\ &= \Sigma N_i\ln g_i - \Sigma N_i\ln N_i + \Sigma N_i,\end{aligned}$$

或

$$\ln\Omega = \sum N_i\ln\frac{g_i}{N_i} + N. \tag{11-6}$$

式中已用到 $\Sigma N_i = N$，现在我们的问题是在下述条件下给出 $\ln\Omega$ 的极大值，

$$\Sigma N_i = N = \text{常数}, \tag{11-7}$$

$$\Sigma N_i\varepsilon_i = U = \text{常数}. \tag{11-8}$$

在我们着手用拉格朗日乘子法求解这个问题之前，记住各个 ε 和各个 g 为常数是重要的. 唯一的变量是能级的布居，但其总和 N 为常数. 由于 $dN = 0$，$\ln\Omega$ 的微分为

$$\begin{aligned}d\ln\Omega &= \Sigma d\left(N_i\ln\frac{g_i}{N_i}\right) \\ &= \Sigma\ln\frac{g_i}{N_i}dN_i + \Sigma\frac{N_i^2}{g_i}\left(-\frac{g_i}{N_i^2}\right)dN_i \\ &= \Sigma\ln\frac{g_i}{N_i}dN_i - d\Sigma N_i \\ &= \Sigma\ln\frac{g_i}{N_i}dN_i.\end{aligned} \tag{11-9}$$

令 $\ln\Omega$ 的微分等于零，并取 (11-7) 式和 (11-8) 式的微分，得

$$\ln \frac{g_1}{N_1} dN_1 + \ln \frac{g_2}{N_2} dN_2 + \cdots + \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i + \cdots = 0,$$

$$dN_1 + dN_2 + \cdots + dN_i + \cdots = 0,$$

和

$$\varepsilon_1 dN_1 + \varepsilon_2 dN_2 + \cdots + \varepsilon_i dN_i + \cdots = 0.$$

将第二式乘以 $\ln A$，第三式乘以 $-\beta$，其中 $\ln A$ 和 $-\beta$ 均为拉格朗日乘子(见附录 B)，得

$$\ln \frac{g_1}{N_1} dN_1 + \ln \frac{g_2}{N_2} dN_2 + \cdots + \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i + \cdots = 0,$$

$$\ln A dN_1 + \ln A dN_2 + \cdots + \ln A dN_i + \cdots = 0,$$

和

$$-\beta\varepsilon_1 dN_1 - \beta\varepsilon_2 dN_2 - \cdots - \beta\varepsilon_i dN_i - \cdots = 0.$$

如果把这些式子相加，则可令每一个 dN 的系数为零。取第 i 项，则

$$\ln \frac{g_i}{N_i} + \ln A - \beta\varepsilon_i = 0,$$

或

$$\ln \frac{N_i}{g_i} - \ln A = -\beta\varepsilon_i,$$

或

$$N_i = A g_i e^{-\beta\varepsilon_i}. \tag{11-10}$$

由此可见，在平衡态任一能级的布居正比于能级的简并度，并随该能级的能量按指数变化。

下一步是确定拉格朗日乘子 A 和 β 的物理意义。

11-3 A和β的含义

第 i 能级的布居 N_i 为

$$N_i = A g_i e^{-\beta\varepsilon_i}.$$

对全部能级求和,得

$$\Sigma N_i = A\Sigma g_i e^{-\beta\epsilon_i}.$$

和

$$A = \frac{N}{\Sigma g_i e^{-\beta\epsilon_i}}. \tag{11-11}$$

分母中的求和在统计力学中起主要作用. 这是玻耳兹曼首先引入的,他称之为 Zustandsumme 或"对状态求和". 我们保留 Zustandsumme 的第一个字母作为数学符号,但是这个求和的通用英语表述是 partition function, 中文译为配分函数. 于是配分函数为

$$Z = \Sigma g_i e^{-\beta\epsilon_i}, \tag{11-12}$$

和

$$A = \frac{N}{Z}. \tag{11-13}$$

把这个结果代入 (11-10) 式,得

$$N_i = N\frac{g_i e^{-\beta\epsilon_i}}{Z}. \tag{11-14}$$

后面将指出, Z 正比于容器的体积. 由于气体的性质既取决于体积又取决于温度, 可以期望在 β 和温度之间有一关系式. 为了把温度概念引入统计力学, 正如在第七章中为建立量 λ 与温度关系所做的那样, 我们必须回到两体系间达到热平衡的基本概念. 因此,让我们考虑如图 11-3 所示的, 由被透热壁分隔的两种理想气体样品组成的孤立复合体系. 表示第二种气体样品的能级、布居等的各种符号均冠以 $\wedge$,以示区别. 复合体系的热力学几率 Ω 是各自的热力学几率之乘积,因此其对数为

$$\ln\Omega = \Sigma N_i \ln\frac{g_i}{N_i} + N + \Sigma\hat{N}_j \ln\frac{\hat{g}_j}{\hat{N}_j} + \hat{N}.$$

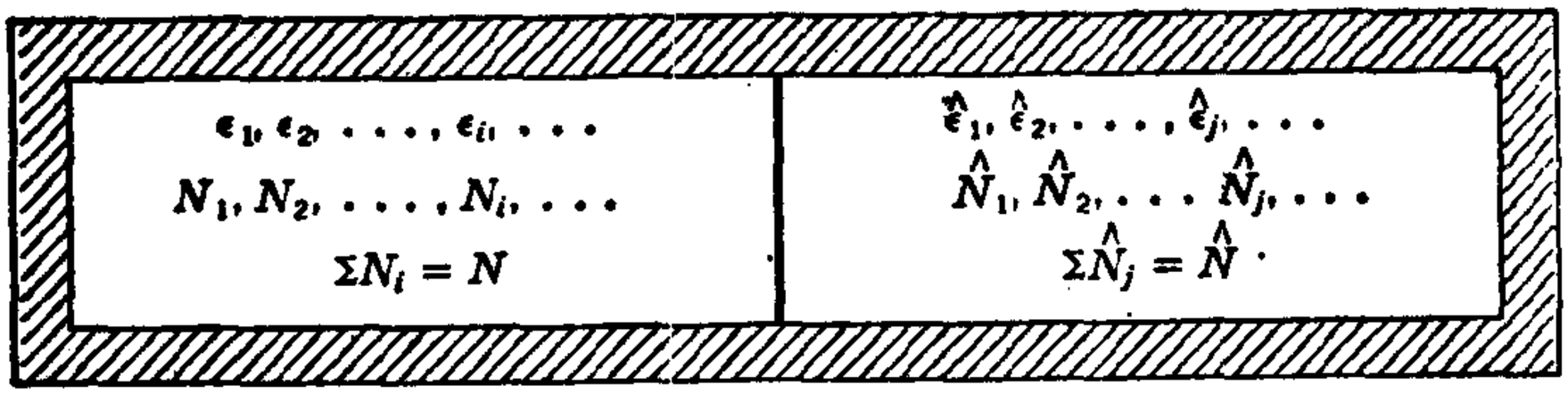


图 11-3　被透热壁分隔的两种理想气体样品的孤立复合体系．总能量为常数

每一种样品都具有恒定的分子数，即

$$\Sigma N_i = N = \text{常数}$$

和

$$\Sigma \hat{N}_i = \hat{N} = \text{常数},$$

但每一种样品的能量并不恒定．只是复合体系的总能量不变；于是，

$$\Sigma N_i \epsilon_i + \Sigma \hat{N}_i \hat{\epsilon}_i = U = \text{常数}.$$

为了求出平衡条件，做法如前，得出

$$\Sigma \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i + \Sigma \ln \frac{\hat{g}_i}{\hat{N}_i} d\hat{N}_i = 0,$$

$$\ln A \Sigma dN_i = 0,$$

$$\ln \hat{A} \Sigma d\hat{N}_i = 0,$$

$$-\beta \Sigma \epsilon_i dN_i - \beta \Sigma \hat{\epsilon}_i d\hat{N}_i = 0.$$

相加并令 dN 和 $d\hat{N}$ 的每一个系数都等于零，得到两组方程，

$$N_i = A g_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

和

$$\hat{N}_j = \hat{A} g e^{-\beta \epsilon_j},$$

式中除 β 外的所有量都是不同的．当被透热壁分隔的两个体系趋于平衡时，温度相同，从而 β 相同．因此，β 与温度相联系的结果是必然的．

第八章指出，当一孤立体系经历一自发的不可逆过程时，

其熵增大．在这样一个过程终结时，达到了平衡，熵具有与其能量和体积相符的极大值．热力学几率也增大，并随着接近平衡而接近于极大值．因而，我们可在 S 和 Ω 之间寻找某种联系．考虑处于热接触的两个类似的体系 A 和 B——其一的熵为 S_A，热力学几率为 Ω_A，另一为 S_B 和 Ω_B．由于熵是广延变量，故复合体系的总熵为

$$S = S_A + S_B.$$

然而，复合体系的热力学几率却是乘积

$$\Omega = \Omega_A \cdot \Omega_B.$$

如果令

$$S = f(\Omega),$$

则

$$f(\Omega_A\Omega_B) = f(\Omega_A) + f(\Omega_B).$$

满足此式的唯一函数是对数．引入任意常数 k'，可以把熵和热力学几率间的关系写为

$$\boxed{S = k' \ln \Omega.} \tag{11-15}$$

适用于任何流体静力学体系的任意无限小过程的热力学第一定律为

$$đQ = dU + PdV.$$

如果过程发生在两个相邻的平衡态之间，那么它有可能可逆地完成，在这种情形 $đQ = TdS$，从而

$$dU = TdS - PdV.$$

现在，如果我们限定该可逆过程是在恒定的体积 V 发生的，那么我们就在热力学和统计力学之间建立了重要的联系：

$$\boxed{\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V.} \tag{11-16}$$

由于 S 和 U 两者均可用统计力学算出，故微商 $(\partial S/\partial U)_V$ 给

出了开尔文温度的倒数. 这就是将宏观温度概念纳入统计力学的途径.

用拉格朗日方法求能级布居的平衡值[(11-9)式和(11-10)式], 得出

$$d\ln\Omega = \Sigma \ln \frac{g_i}{N_i} dN_i$$

和

$$\ln \frac{g_i}{N_i} = \beta\varepsilon_i - \ln A.$$

因此,

$$d\ln\Omega = \Sigma\beta\varepsilon_i dN_i - \ln A\Sigma dN_i$$
$$= \beta d\Sigma\varepsilon_i N_i - \ln A d\Sigma N_i = \beta dU,$$

式中U是体系的总能量. 因此,

$$\beta = \frac{d\ln\Omega}{dU} = \frac{1}{k'}\frac{d}{dU}k'\ln\Omega = \frac{1}{k'}\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V.$$

由于 $(\partial S/\partial U)_V = 1/T$, 我们得到了绝妙的结果

$$\boxed{\beta = \frac{1}{k'T}.} \qquad (11\text{-}17)$$

当引入适合于理想气体的各个实际ε值时, 即可看到k'与玻耳兹曼常数k并无不一样.

11-4 配分函数

我们已经指出,第i能级的布居N_i为

$$N_i = Ag_i e^{-\beta\varepsilon_i}.$$

以$1/k'T$代替β, 以N/Z代替A, 得出

$$\boxed{N_i = \frac{N}{Z} g_i e^{-\varepsilon_i/k'T},} \qquad (11\text{-}18)$$

式中

$$\boxed{Z = \Sigma g_i e^{-\varepsilon_i/k'T}.} \tag{11-19}$$

配分函数 Z 包含了粒子体系统计信息的核心，因此用 Z 表示体系的其他性质，诸如 U, S 和 P 是有价值的。如果将 Z 对 T 求微商，而保持 V 不变，则得出

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_V = \Sigma g_i \left(\frac{\varepsilon_i}{k'T^2}\right) e^{-\varepsilon_i/k'T}$$

$$= \frac{1}{k'T^2} \Sigma \varepsilon_i g_i e^{-\varepsilon_i/k'T}$$

$$= \frac{Z}{Nk'T^2} \Sigma \varepsilon_i N_i = \frac{ZU}{Nk'T^2}.$$

由此得出

$$\boxed{U = Nk'T^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V.} \tag{11-20}$$

一旦作为 T 和 V 函数的 $\ln Z$ 已知，即可算出 U，此外，

$$S = k' \ln \Omega.$$

按照 (11-6) 式，其中

$$\ln \Omega = \Sigma N_i \ln \frac{g_i}{N_i} + N,$$

因此

$$S = -k' \Sigma N_i \ln \frac{N_i}{g_i} + k'N.$$

将 (11-8) 式给出的 N_i/g_i 值代入，得出

$$S = -k' \Sigma N_i \left(\ln \frac{N}{Z} - \frac{\varepsilon_i}{k'T}\right) + k'N,$$

最后得出

$$\boxed{S = Nk' \ln \frac{Z}{N} + \frac{U}{T} + Nk'.} \qquad (11\text{-}21)$$

一旦 $\ln Z$ 已知，此式就为我们提供了一种计算 S 的方法.

借助于配分函数，用 (11-21) 式的 S 还可以计算亥姆霍兹函数. 由于

$$F = U - TS,$$

而

$$F = U - T\left(Nk' \ln \frac{Z}{N} + \frac{U}{T} + Nk'\right)$$

$$= -k'T(N \ln Z - N \ln N + N),$$

因此

$$\boxed{F = -k'T(N \ln Z - \ln N!).} \qquad (11\text{-}22)$$

还有一个有价值的方程是压强和配分函数间的关系. 由

$$dF = dU - TdS - SdT$$

$$= -PdV - SdT,$$

得出

$$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T.$$

把 (11-22) 式的 F 代入，得

$$\boxed{P = Nk'T\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T.} \qquad (11\text{-}23)$$

因此，一旦作为 T 和 V 函数的 $\ln Z$ 已知，还可以算出压强.

这就是统计力学的有利之处. 它为我们提供了求出弱相互作用的粒子体系各种性质的一组简单规则：

1. 应用量子力学求出量子态的 ε 值.
2. 求出用 T 和 V 表示的配分函数 Z.
3. 将 $\ln Z$ 对 T 求微商，算出能量.

4. 将 $\ln Z$ 对 V 求微商，算出压强。

5. 由 Z 和 U 算出熵。

6. 直接由 $\ln Z$ 算出亥姆霍兹函数。

11-5 理想单原子气体的配分函数

为将上节拟定的规则用于理想气体，应首先计算适当的配分函数。配分函数定义为

$$Z = \sum_{\text{能级}} g_i e^{-\epsilon_i/k'T},$$

式中对全部能级求和。如果表达式

$$Z = \sum_{\text{态}} e^{-\epsilon_j/k'T}$$

是对全部量子态求和，则所得结果完全相同。我们首先只考虑粒子的平动能，这些粒子限制在长方盒内，盒的 x, y, z 边分别为 a, b, c. 任一量子态 j 的能量由 (11-1) 式给出，为

$$\epsilon_j = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{a^2} + \frac{n_y^2}{b^2} + \frac{n_z^2}{c^2}\right),$$

式中 n_x, n_y, n_z 为量子数，它们确定了不同的量子态。因此，配分函数是三重求和，即

$$Z = \sum_{n_x=1}^{\infty}\sum_{n_y=1}^{\infty}\sum_{n_z=1}^{\infty} e^{-(h^2/8mk'T)(n_x^2/a^2+n_y^2/b^2+n_z^2/c^2)},$$

或

$$Z = \Sigma e^{-(h^2/8mk'T)(n_x^2/a^2)}\Sigma e^{-(h^2/8mk'T)(n_y^2/b^2)}\Sigma e^{-(h^2/8mk'T)(n_z^2/c^2)}$$

由于导致可观能量值的 n_x, n_y 和 n_z 值很大，以及由于 n_x 或 n_y 或 n_z 改变 1 所引起的能量改变极小，因此用积分代替各个求和，并写成

$$Z = \left[\int_0^{\infty} e^{-(h^2/8mk'T)(n_x^2/a^2)}dn_x\right]\left[\int_0^{\infty} e^{-(h^2/8mk'T)(n_y^2/b^2)}dn_y\right]$$

$$\times \left[\int_0^\infty e^{-(h^2/8mk'T)(n_z^2/c^2)}dn_z\right]$$

是不会引入误差的. 各个积分都是典型的积分(见附录 C)

$$\int_0^\infty e^{-ax^2}dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}.$$

因此,

$$Z = \left[\frac{a}{2}\sqrt{\frac{8\pi mk'T}{h^2}}\right]\left[\frac{b}{2}\sqrt{\frac{8\pi mk'T}{h^2}}\right]\left[\frac{c}{2}\sqrt{\frac{8\pi mk'T}{h^2}}\right].$$

由于 $abc = V$, 故

$$Z = V\left(\frac{2\pi mk'T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}, \tag{11-24}$$

和

$$\boxed{\ln Z = \ln V + \frac{3}{2}\ln T + \frac{3}{2}\ln\left(\frac{2\pi mk'}{h^2}\right).} \tag{11-25}$$

1. 理想单原子气体的压强

$$P = Nk'T\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T = Nk'T\left(\frac{1}{V}\right)$$

$$= \frac{N}{V}k'T. \tag{11-26}$$

把这个结果与气体分子运动论得出的压强表达式

$$P = NkT/V$$

[(5-23) 式] 比较,其中 k 为玻耳兹曼常数. 由此可见, 在方程 $S = k'\ln\Omega$ 中引入的任意常数 k' 与玻耳兹曼常数完全一致,或者说

$$\boxed{k' = k = \frac{R}{N_A}.} \tag{11-27}$$

2. 理想单原子气体的能量

$$U = NkT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_V = NkT^2\left(\frac{3}{2T}\right)$$

$$= \frac{3}{2}NkT. \tag{11-28}$$

这和气体分子运动论对单原子理想气体得出的结果完全相同. 它表明，当具有三个平动自由度的许多粒子趋于统计平衡时，每一个粒子的能量等于 $\frac{3}{2}kT$.

3. 理想单原子气体的熵

$$S = Nk\ln\frac{Z}{N} + \frac{U}{T} + Nk$$

$$= Nk\left[\ln\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\ln T + \ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}}\right]$$

$$+ \frac{3}{2}Nk + Nk$$

$$= Nk\left[\frac{3}{2}\ln T + \ln\frac{V}{N} + \ln\left(\frac{2\pi mk}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} + \frac{5}{2}\right].$$

如果取 1 摩尔气体，则 $N = N_A$ 和 $N_Ak = R$. 因此，

$$s = c_V\ln T + R\ln v + R\ln\frac{(2\pi mk/h^2)^{\frac{3}{2}}}{N_A} + \frac{5}{2}R. \tag{11-29}$$

此式应与 (8-5) 式比较，即应与

$$s = c_V\ln T + R\ln v + s_0$$

比较. 可见，我们不仅能通过统计力学的方法得到此式，并且还能计算常数 s_0. (11-29) 式是由 Sackur 和 Tetrode 首先得出的，通常附有他们的姓名.

11-6 能的均分

把分子运动论和统计力学两者用于理想气体分子时 (每

一个分子具有三个平动自由度)，得出了平衡时与每一个平动自由度相联系的粒子能量为 $\frac{1}{2}kT$ 的结论。分子运动论的方法不能用于转动自由度和振动自由度，但是刚才建立起来的简单统计方法却能够处理各种类型的分子能量，而不只是平动能。

使得配分函数极为有用的特征在于，每当将分子能量表为涉及不同自由度的各独立项之和时，

$$\varepsilon = \varepsilon' + \varepsilon'' + \varepsilon''' + \cdots,$$

就有，

$$\begin{aligned} Z &= \sum e^{-\varepsilon/kT} = \sum e^{-(\varepsilon'+\varepsilon''+\varepsilon'''+\cdots)/kT} \\ &= \sum e^{-\varepsilon'/kT}\sum e^{-\varepsilon''/kT}\sum e^{-\varepsilon'''/kT}\cdots \\ &= Z'Z''Z'''\cdots. \end{aligned} \tag{11-30}$$

如果各种类型的能量可以由经典力学算出，那么很容易导出经典的能量均分原理。取(11-20)式，即

$$U = NkT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_v,$$

改写为

$$\langle \varepsilon \rangle = \frac{U}{N} = -\frac{\partial \ln Z}{\partial(1/kT)},$$

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \beta}.$$

假设 ε 是由表示平动能的 $\frac{1}{2}m\omega^2$ 类型的项、表示转动能的 $\frac{1}{2}I\omega^2$ 类型的项、表示振动能的 $\frac{1}{2}m\dot{\xi}^2 + \frac{1}{2}k\xi^2$ 类型的项等组成的。把所有这些形式的能量都表为 $b_i p_i^2$ 类型的平方项。设共有 f 个这类项，或者说，

$$\varepsilon = b_1 p_1^2 + b_2 p_2^2 + \cdots + b_f p_f^2,$$

则由于配分函数是各个配分函数的乘积，故

$$Z = \int_0^\infty e^{-\beta b_1 p_1^2} dp_1 \int_0^\infty e^{-\beta b_2 p_2^2} dp_2 \cdots \int_0^\infty e^{-\beta b_f p_f^2} dp_f .$$

令

$$y_i = \beta^{\frac{1}{2}} p_i \text{ 和 } dy_i = \beta^{\frac{1}{2}} dp_i ,$$

则

$$\int_0^\infty e^{-\beta b_i p_i^2} dp_i = \int_0^\infty e^{-\beta b_i y_i^2/\beta} dy_i / \beta^{\frac{1}{2}}$$

$$= \beta^{-\frac{1}{2}} \int_0^\infty e^{-b_i y_i^2} dy_i = \beta^{-\frac{1}{2}} K_i ,$$

式中 K_i 并不包含 β. 现在，配分函数变为

$$Z = \beta^{-\frac{1}{2}} K_1 \cdot \beta^{-\frac{1}{2}} K_2 \cdots \beta^{-\frac{1}{2}} K_f ,$$

$$= \beta^{-f/2} K_1 K_2 \cdots K_f ,$$

式中没有一个 K 包含 β. 由于 $\langle \varepsilon \rangle = -\partial(\ln Z)/\partial\beta$，故

$$\langle \varepsilon \rangle = -\frac{\partial}{\partial\beta}\left(-\frac{f}{2}\ln\beta + \ln K_1 + \ln K_2 + \cdots + \ln K_f\right)$$

$$= \frac{f}{2\beta} .$$

由于 $\beta = 1/kT$，故

$$\boxed{\langle \varepsilon \rangle = \frac{f}{2} kT .} \tag{11-31}$$

因此，已经证明，当其能量可以表为 f 个平方项之和的，大量不可分辨的准独立粒子趋于平衡时，粒子的平均能量为 f 乘以 $\frac{1}{2}kT$. 这就是著名的能均分原理.

单原子理想气体只有三个平动自由度，因此，N_A 个原子（1 摩尔）具有的能量 u 等于，

$$u = N_A\left(\frac{3}{2}kT\right) = \frac{3}{2}RT ,$$

因而

$$c_V = \frac{du}{dT} = \frac{3}{2}R.$$

由于 $c_P = c_V + R$, $c_P = \frac{5}{2}R$ 和 $\gamma = \frac{5}{3}$. 这些计算与 5-4 节所列实验结果相符.

双原子气体 H_2, D_2, O_2, N_2, NO 和 CO, 在室温附近(转动出现了,但振动不出现)是哑铃状的,具有两个转动自由度. 因此,摩尔能量为

$$u = \frac{5}{2}RT,$$

因而

$$c_V = \frac{5}{2}R, \quad c_P = \frac{7}{2}R, \text{ 和 } \gamma = \frac{7}{5}.$$

这与 5-4 节的结果也相符.

当多原子分子是"软"的,并且很容易以许多频率(比如 q 种频率)振动时,能均分原理要求

$$u = (3+q)RT,$$

以及

$$c_V = (3+q)R, \quad c_P = (4+q)R,$$

和

$$\gamma = \frac{4+q}{3+q}.$$

如果 q 很大,则 γ 接近于1,这个结果与实验完全不相符合.这种分子的热容量不是常数,而是随着温度甚至随着室温显著的变化,并且 γ 不在 1 附近.

当把能均分原理用于固体和液体时,这种不符合还要严重,从而必须抛弃这个原理以利于量子概念.

11-7 分子速率的分布

如果以w表示由N个分子组成的理想气体中一个分子的速率，那么常常需要计算平均速率$\langle w\rangle$或方均速率$\langle w^2\rangle$，其中

$$\langle w\rangle = \frac{1}{N}\int_0^\infty w dN_w,$$

和

$$\langle w^2\rangle = \frac{1}{N}\int_0^\infty w^2 dN_w.$$

dN_w是速率在w和$w'+dw$之间的分子数。为了计算这些积分，必须知道以w表示的dN_w表达式——称为麦克斯韦分子速率分布律的关系式。在麦克斯韦原先导出这个定律时，并不需要用到当分子彼此碰撞或与墙壁碰撞时支配分子行为的任何物理定律。这些物理定律隐藏在混沌（Chaos）的基本假设之中：平衡或接近平衡时，在容器中分子不具有优先的速度和优先的位置。由于混沌的这些特征与本章给出的统计力学简单处理中所包含的相同，我们将由统计力学导出麦克斯韦分布律。

我们从表示能量为ε的分子数平衡值N_ε(能级ε的平衡布居)的(11-18)式开始，即

$$N_\varepsilon = \frac{N}{Z} g_\varepsilon e^{-\varepsilon/kT}, \qquad (11\text{-}18)$$

式中g_ε是能量为ε的分子可达到的量子态数(能级ε的简并度)。按照(11-1)式，这些状态相应于各n_x, n_y和n_z的正整数，

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{L^2}{h^2} 8m\varepsilon = r^2. \qquad (11\text{-}1)$$

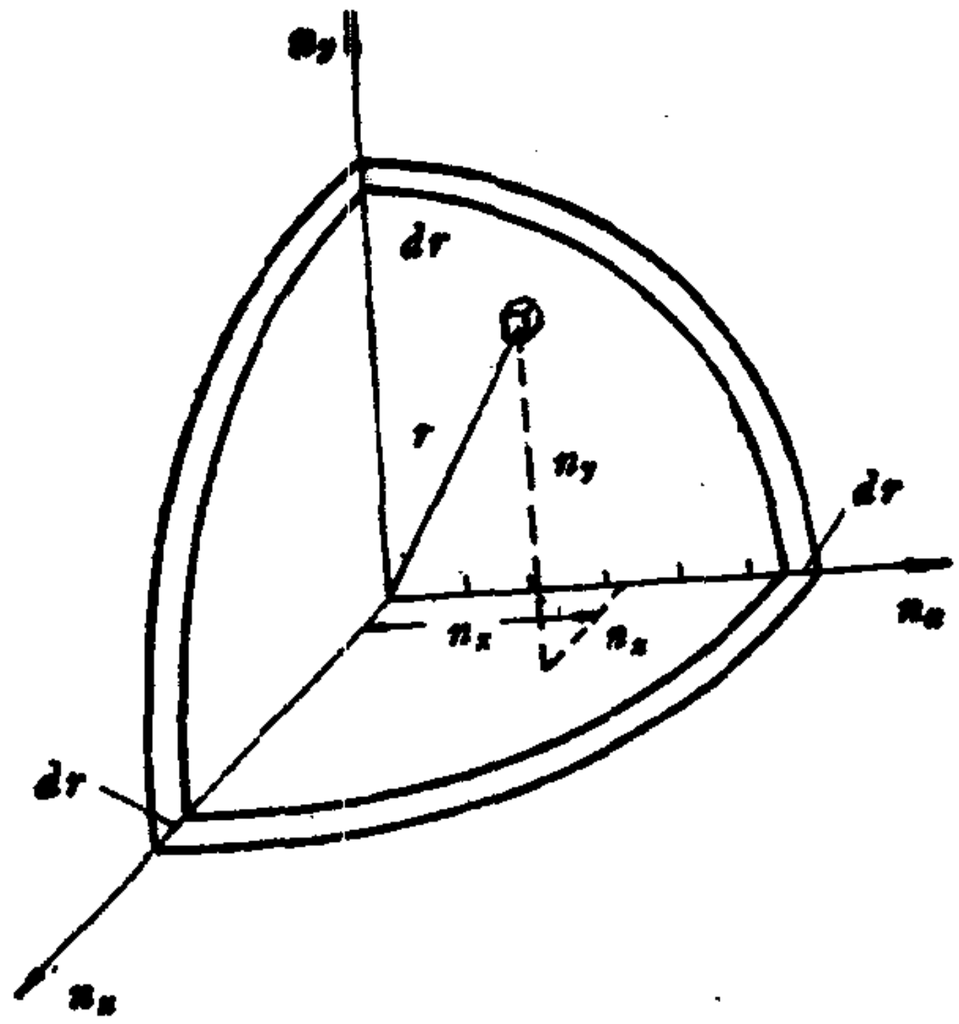


图 11-4　量子数空间，能量在 ε 和 $\varepsilon + d\varepsilon$ 之间的全部分子的量子数位于半径为 r 的球面与半径为 $r + dr$ 的球面之间，其中 $r = (L/h)(8m\varepsilon)^{1/2}$

在以 n_x, n_y 和 n_z 为坐标的三维欧几里德空间中，每单位体积包含一个量子态. 这种空间如图 11-4 所示，图中包含着相应于分子能量在 ε 和 $\varepsilon + d\varepsilon$ 之间的单位体元的空间，位于半径为 $r = (L/h)(8m\varepsilon)^{1/2}$ 的球面与半径为 $r + dr$ 的球面之间的正卦限. 这个区域的体积为 dg_ε，其中

$$dg_\varepsilon = \frac{1}{8} 4\pi r^2 dr$$

$$= \frac{1}{8} 4\pi \cdot \frac{L^2}{h^2} 8m\varepsilon d\left[\frac{L}{h} (8m\varepsilon)^{1/2}\right].$$

简化此式，并令 $V = L^3$，得出

$$dg_\varepsilon = \frac{2\pi V(2m)^{3/2}}{h^3} \varepsilon^{1/2} d\varepsilon. \qquad (11\text{-}32)$$

显然，在 ε 和 $\varepsilon + d\varepsilon$ 能量范围的分子数 dN_ε 为

$$dN_\varepsilon = N \frac{dg_\varepsilon}{Z} e^{-\varepsilon/kT}. \qquad (11\text{-}33)$$

在 (11-24) 式中已经指出，理想气体的配分函数为

$$Z = V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}. \tag{11-24}$$

因此，

$$\frac{dg_\varepsilon}{Z} = \frac{2}{\pi^{1/2}(kT)^{3/2}}\varepsilon^{1/2}d\varepsilon.$$

如果分子速率为 w，则

$$\varepsilon = \frac{1}{2}mw^2.$$

把 dg_ε/Z 和 ε 代入 (11-33) 式，得出

$$dN_w = \frac{2N}{\pi^{1/2}(kT)^{3/2}}\left(\frac{1}{2}mw^2\right)^{1/2}mwd(we^{-(1/2)mw^2/kT}).$$

最后，得

$$\boxed{\frac{dN_w}{dw} = \frac{2N}{\sqrt{2\pi}}\left(\frac{m}{kT}\right)^{3/2}w^2e^{-(1/2)mw^2/kT}.} \tag{11-34}$$

右边的表达式就是著名的麦克斯韦分布函数，画在图 11-5 中．图 11-6 画出了三种不同温度下的该函数．温度越高，速率值伸展得越宽。

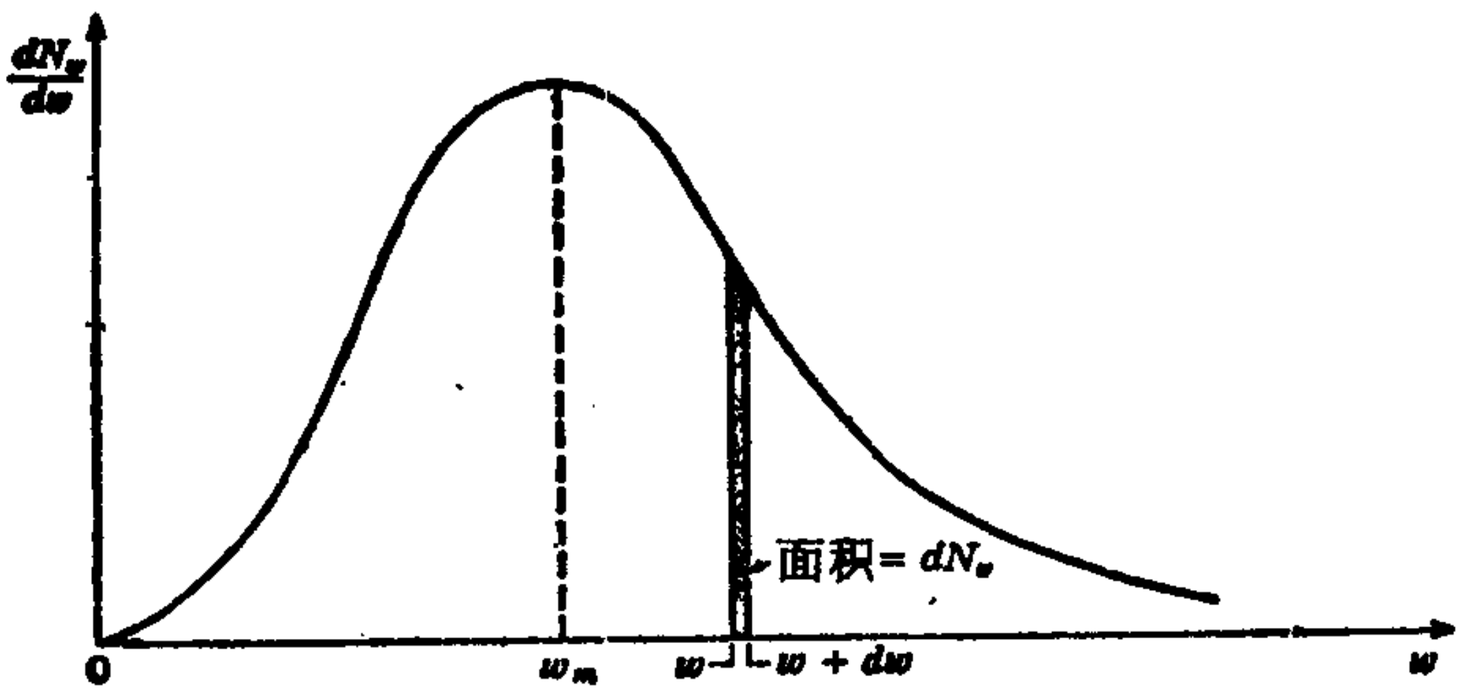


图 11-5　麦克斯韦速率分布函数图

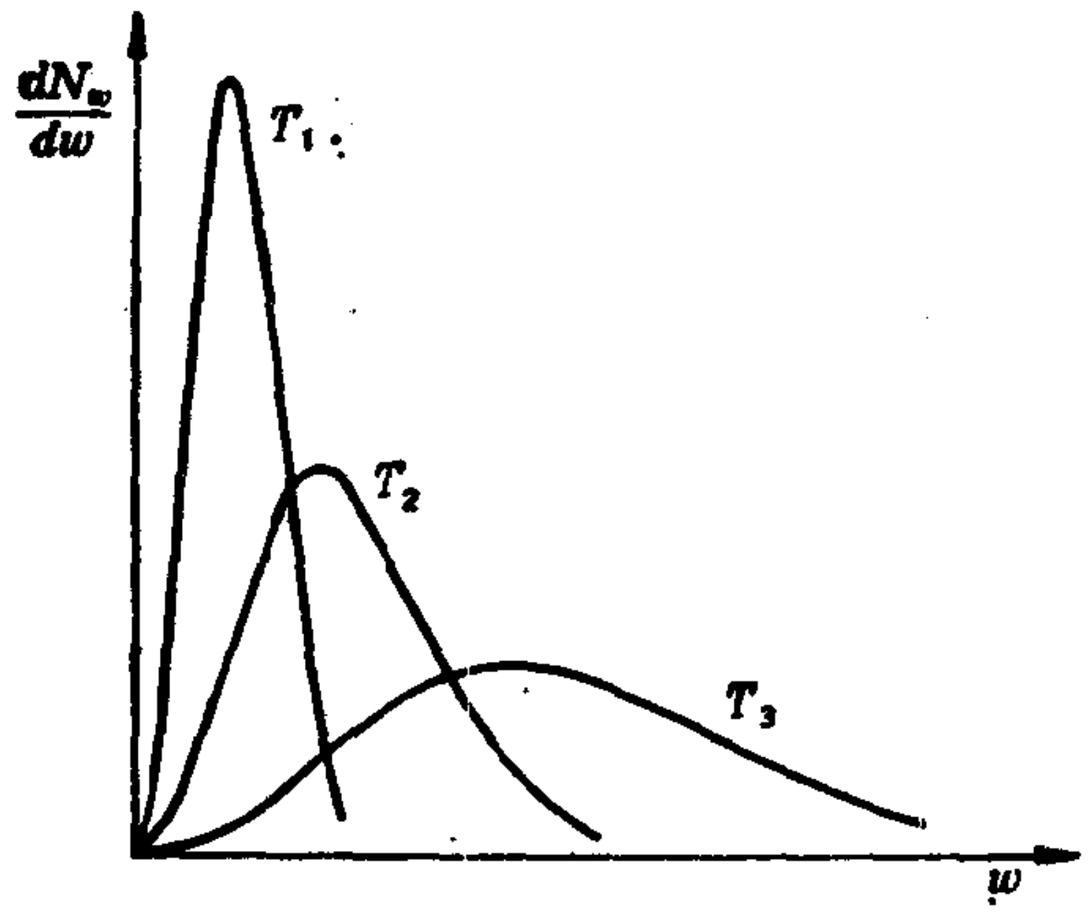


图 11-6　在不同温度的麦克斯韦速率分布，$T_3>T_2>T_1$

分子速率分布的麦克斯韦公式曾经直接和间接的实验验证过．最令人信服的实验之一是 Estermann，Simpson 和 Stern 在 1947 年作的，所用装置的示意图如图 11-7，其中原子只因重力而偏斜．在长而高度抽空的房间左侧，铯原子从恒温室 O 中的微小狭缝射出．这些原子的绝大部分为隔板 F 挡住，那些行经狭缝的分子构成了狭窄而几乎水平的束，狭缝 C 称为准直狭缝，在 F 和探测器 D 中间．通过表面电离的方法来探测这些原子，其中几乎每一个打击热钨线的铯原子都作为正离子留在钨线上，并为一负的带电板所收集．然后，板电流量

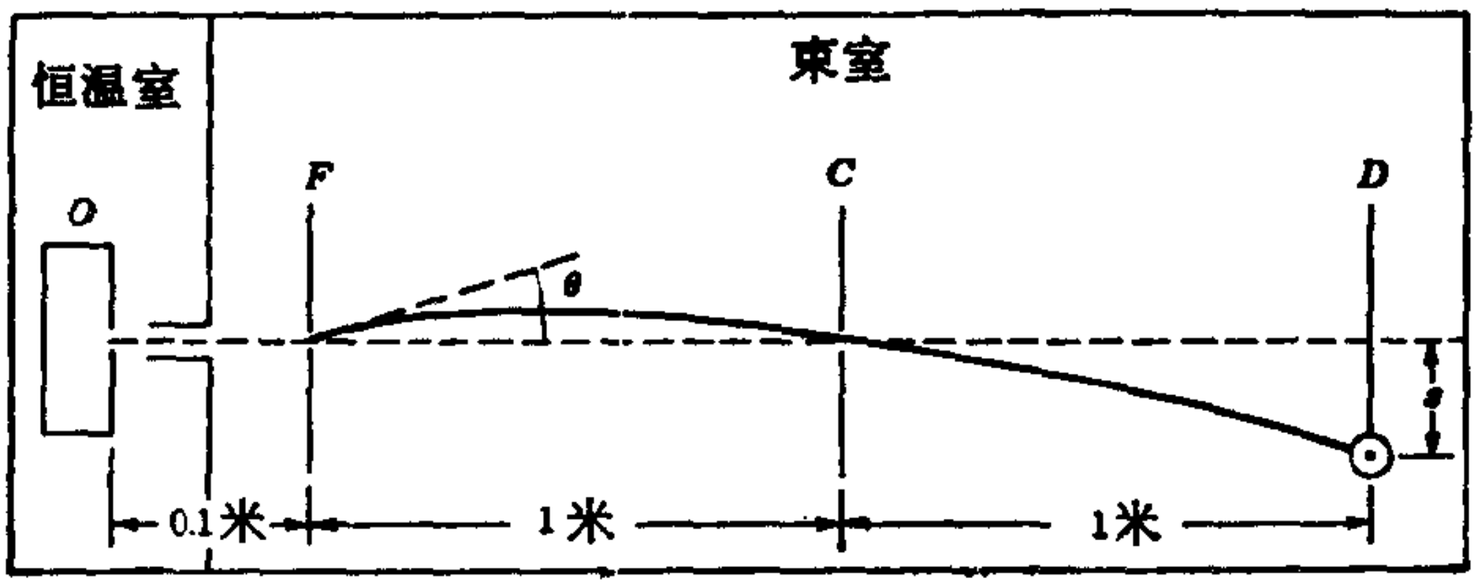


图 11-7　分子因重力而偏斜的 Estermann, Simpson 和 Stern 装置．O，恒温室；F 和 C，狭缝；D，探测器

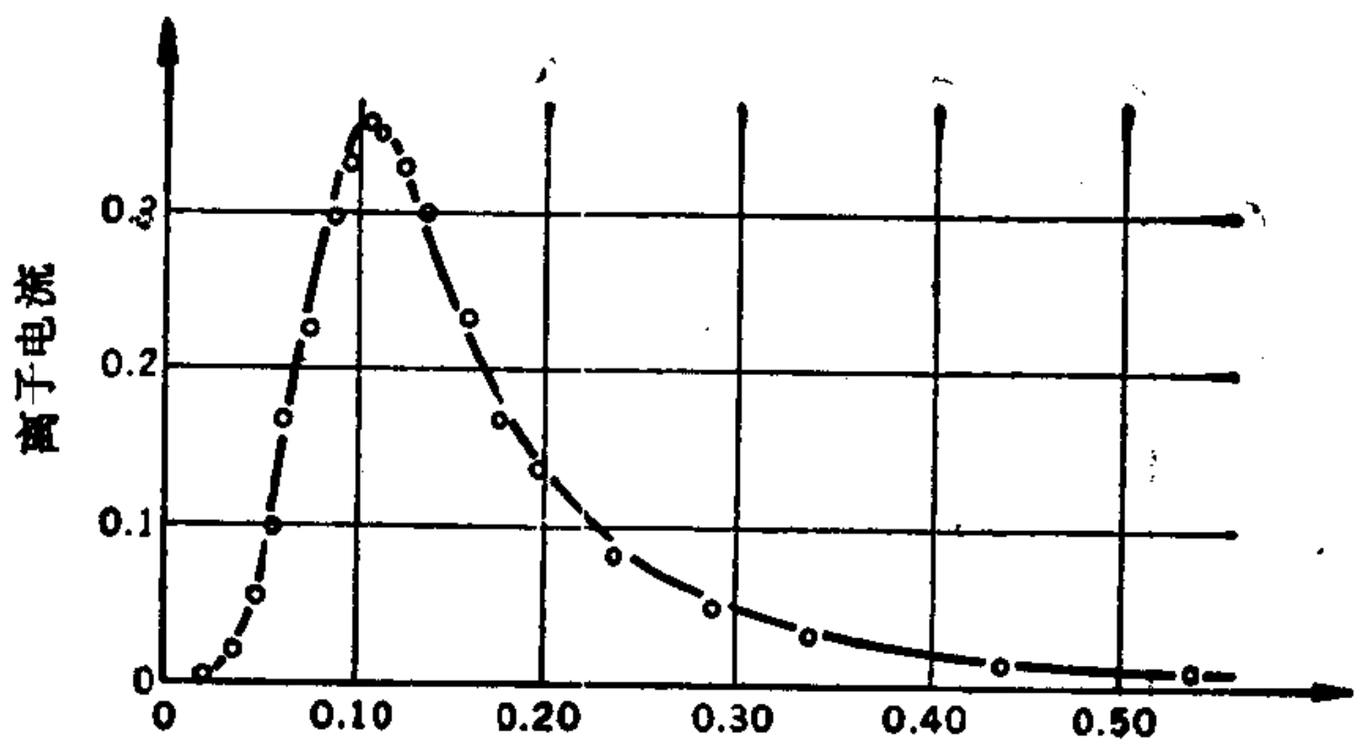


图 11-8　因重力而偏斜的铯原子束中，铯原子速率的分布.
(Estermann, Simpson 和 Stern)

度了单位时间打在探测器钨线上的铯原子数.

对于通过 F 和 C 的原子的抛物线路径所作的简单分析提供了偏斜 s 和速率 W 之间的关系.偏离的角度 θ 实际上是零.实验结果如图 11-8 所示，图中的光滑曲线是麦克斯韦函数的图形，而圆点是实验点.

11-8　功和热量的统计解释

我们已经讨论了在体积为 V 的立方容器内，大量（N 个）不可分辨的准独立粒子的统计平衡. 只作平动的各粒子的能级 ε_i 为

$$\varepsilon_i = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2).$$

由于 $L^3 = V$，故 $L^2 = V^{\frac{1}{3}}$，设适合于第 i 个能级的各个量子数的平方和为 B_i，则得

$$\varepsilon_i = \frac{h^2}{8m} B_i V^{-\frac{2}{3}}.$$

确定 B_i 的一组量子数给定后，就可以说相应的能量 ε_i 只取

决于体积了. 取 ε_i 的对数,

$$\ln\varepsilon_i = \ln\frac{h^2}{8m} + \ln B_i - \frac{2}{3}\ln V.$$

V 的微小变化对 ε 的影响,可以通过取此式的微分给出;由上式

$$\frac{d\varepsilon_i}{\varepsilon_i} = -\frac{2}{3}\frac{dV}{V}.$$

因此,

$$d\varepsilon_i = -\frac{2}{3}\frac{\varepsilon_i}{V}dV,$$

$$N_i d\varepsilon_i = -\frac{2}{3}\frac{N_i\varepsilon_i}{V}dV,$$

以及

$$\sum N_i d\varepsilon_i = -\frac{2}{3}\frac{U}{V}dV. \qquad (11\text{-}35)$$

现在,分子运动论和统计力学两者均指出,理想气体的压强为

$$P = \frac{NkT}{V}.$$

由于每个粒子的能量只是具有三个自由度的平动能,故

$$U = \frac{3}{2}NkT.$$

由此得出

$$P = \frac{2}{3}\frac{U}{V}, \qquad (11\text{-}36)$$

把这个结果代入 (11-35) 式,得出

$$\sum N_i d\varepsilon_i = -PdV. \qquad (11\text{-}37)$$

因此,体积的变化造成了各能级能量值的变化,但不引起各能级布居的变化. 当 N_i 变化而 ε_i 保持恒定时,由 325 页,有

$$d\ln\Omega = \beta\sum\varepsilon_i dN_i.$$

由于 $kd\ln\Omega = dS$，$k\beta\sum\varepsilon_i dN_i = dS$，并令 $k\beta$ 等于 $1/T$，最后得到，

$$\sum\varepsilon_i dN_i = TdS.$$

可见，可逆的传热引起了各能级布居的变化，而不引起各能级自身能量值的变化。因而，方程

$$dU = \sum\varepsilon_i dN_i + \sum N_i d\varepsilon_i$$

表示了热力学第一定律和第二定律，其中 $\sum\varepsilon_i dN_i = TdS$，以及 $\sum N_i d\varepsilon_i = -PdV$.

11-9 无序，熵和信息

每当由于摩擦、粘滞性、非弹性、电阻、或磁滞造成体系内功或动能的耗散时，分子的无序运动增加了．每当不同的物质彼此混合或溶解或扩散时，分子的空间位置构成了更为无序的排列．岩石破碎，铁生锈，某些金属的腐蚀，木材腐烂，皮革龟裂，油漆剥落，以及人们的年龄，所有这些过程都包含了某种“有序方式”到更为无序的转变．这种转变可以用经典热力学的语言表为宇宙的熵增大． 分子的无序是和熵相称的．如果我们想用可能达到一特定宏观状态的方式数来测量无序的话，那么热力学几率 Ω 就是无序的量度．因而方程 $S=k\ln\Omega$ 即为熵和无序间的简单关系．

可能达到一特定宏观状态的方式数可给予另外的解释．假如要求你来猜一个人的名字．那么，可供选择的男人和妇女的名字数目真是多得惊人．在没有提示和线索时，你可能得出一个名字的方式数极多，而听任你处理的信息却极少．现在，假如告诉你，该人是男人．那么立刻可供选择的名字数减少了，而信息增加了．如果再告诉你，该男人名字的第一个字母是 H，那么信息进一步增多，而可供选择的数目(或者挑

出一个男人名字的办法)大为减少．显然,可能达到一特定状况或体系的一特定状态的方式数越少,信息量就越大．

当可供选择的数目由 Ω_0 减少为 Ω_1 时，被传递的信息可以方便地由

$$I = k\ln\frac{\Omega_0}{\Omega_1}$$

测出．减少越多,信息越多．由于 $k\ln\Omega$ 是熵 S，故

$$I = S_0 - S_1,$$

或者说

$$S_1 = S_0 - I.$$

此式可以解释为，体系的熵因有关体系状态的信息总量的增大而减少．用布里渊（Brillouin）的话来说，“熵是关于体系精确状态所缺乏的那些信息的量度”．

作为熵和信息相联系的一个例子，考虑一理想气体（N 个分子)从体积 V_0 等温压缩到体积 V_1．我们知道，熵的减少为

$$S_0 - S_1 = Nk\ln\frac{V_0}{V_1}.$$

但是，在减少气体体积时，同时也减少了达到该状态的方式数,这是因为位置坐标限于较小的体积之内时,存在的微观状态少了．压缩前,每一个分子都在体积 V_0 内．每一个分子可能占据的位置数目是 $V_0/\Delta V$，其中 ΔV 是某个任意的小体积．压缩后,每一个分子均应在体积 V_1 内找到，可能的位置数是较小的 $V_1/\Delta V$．由此得出

$$I = k\ln\frac{\Omega_0}{\Omega_1} = k\ln\frac{V_0/\Delta V}{V_1/\Delta V} = k\ln\frac{V_0}{V_1},$$

并且对于 N 个分子的气体整体有

$$I = Nk\ln\frac{V_0}{V_1},$$

与经典热力学的结果相符．可见，由于压缩而增加的信息应等于相应的熵减少．

熵和信息之间的联系可以用于麦克斯韦精灵的问题上．麦克斯韦设想一个小动物站在把装有气体的容器分隔为两室的活板门附近．假设仅当快分子接近时，精灵才打开活板门，从而使快分子集中在一室，慢分子集中在另一室．显然，这将导致从无序到有序的转变——从而违反了第二定律．根据布里渊的看法，精灵无法说出一类分子与另一类分子之间的不同，因为他和这些分子都处在温度均匀的盒内，并且全都沉浸在各向同性的黑体辐射之中．精灵无法看到各个原子．然而，按照 Rodd 的分析，假设我们允许精灵使用一盏闪光灯，它的辐射与盒不平衡．那么，精灵就能够获得有关分子的信息，从而减少了体系的熵．但是，另外一些现象掺入到讨论之中来了：（1）闪光灯灯丝经历了熵的增大；（2）被分子散射的光子为精灵吸收，并用来增加他的熵；（3）精灵打开活板门的行动减少了分子可能利用的微观状态数．（闪光灯电池组的熵变可以不管．）如果把所有这些过程都考虑在内，并且从信息增加或减少的观点计算相应的熵变，则 Rodd 得以证明总熵变为正值．没有违反第二定律．

关于可逆性与不可逆性，有序和无序，以及违反第二定律的设想的讨论连篇累牍，但与《费因曼物理学讲义》（Feynman Lectures on Physics）中的说明相比，无论以什么语言都难于再找到任何东西了．由于该章的杰出论述，深度和人情味，故全力将该章推荐给所有的学生——就其水平而言无论是幼稚的还是老练的。

习　　题

(常数值：$k = 1.38\times10^{-23}$ 焦耳/开，$h = 6.63\times10^{-34}$ 焦耳·秒.)

11-1　一汞原子在边长为 1 米的立方盒内运动. 它的动能等于 1000 开的理想气体分子的平均动能. 如果量子数 n_x，n_y 和 n_z 都等于 n，试计算 n.

11-2　当 N 个理想气体的原子趋于平衡时，试证明，

$$\frac{N_i}{N_i} = \frac{Z}{N}\, e^{\varepsilon_i/kT}$$

和

$$\frac{Z}{N} = \frac{(kT)^{3/2}}{P}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2}.$$

取 $\varepsilon_i = \frac{3}{2}kT$，$T = 300$ 开，$P = 10^3$ 帕和 $m = 10^{-26}$ 千克，试计算 g_i/N_i.

11-3　考虑按下式定义的函数 f，

$$f(\Omega_A\Omega_B) = f(\Omega_A) + f(\Omega_B).$$

先对 Ω_B 作偏微分，再对 Ω_A 作偏微分. 再作两次积分，以证明

$$f(\Omega) = \text{常数}\ \ln\Omega + \text{常数}.$$

11-4　在 N 个可以分辨粒子的情形. 按照在能量为 ε_1 的 g_1 个量子态上有 N_1 个粒子，在能量为 ε_2 的 g_2 个量子态上有 N_2 个粒子，以此类推，定义一宏观状态，当 $g_i \gg N_i$ 时，可能达到该宏观状态的方式数

$$\Omega = N!\,\frac{g_1^{N_1}g_2^{N_2}\cdots}{N_1!N_1!\cdots}.$$

(a) 试用斯特令近似法计算 $\ln\Omega$.

(b) 在 $\Sigma N_i = N =$ 常数和 $\Sigma N_i\varepsilon_i = U =$ 常数的条件下，给出 $\ln\Omega$ 的极大值，并说明对于不可分辨的粒子而言，为什么 U 和 P 还是那样，但 S 却有所不同.

11-5　给定 N 个不可分辨的准独立粒子，它们可以存在于简并度分别为 g_1，g_2，… 的能级 ε_1，ε_2，…上. 对于使 ε_1 能级上有 N_1 个粒子，ε_2 能级上有 N_2 个粒子等的任何给定宏观状态，假设热力学几率由玻色-爱因斯坦表达式给出，为

$$\Omega_{BE} = \frac{(g_1 + N_1)!\,(g_2 + N_2)!\cdots}{g_1!N_1!g_2!N_2!\cdots}.$$

应用斯特令近似和拉格朗日方法，在 $\Sigma N_i = N =$ 常数和 $\Sigma N_i\varepsilon_i = U =$ 常数的条件下，给出 $\ln\Omega_{BE}$ 的极大值，并证明

$$N_i = \frac{g_i}{Ae^{-\beta\varepsilon_i} - 1}.$$

11-6 给定的体系与习题 11-5 中的相同，只是热力学几率由费密-狄喇克表达式给出，为

$$\Omega_{FD} = \frac{g_1!g_2!\cdots}{N_1!(g_1 - N_1)!N_2!(g_2 - N_2)!\cdots}.$$

应用斯特令近似和拉格朗日方法，在 $\Sigma N_i = N =$ 常数和 $\Sigma N_i\varepsilon_i = U =$ 常数的条件下，给出 $\ln\Omega_{FD}$ 的极大值，并证明

$$N_i = \frac{g_i}{Ae^{-\beta\varepsilon_i} + 1}.$$

11-7 给定 N_A 个不可分辨的弱相互作用的双原子分子气态体系.

(a) 每一个分子可以以同样的频率 ν 振荡，但具有不同的能量 ε_i，ε_i 为

$$\varepsilon_i = \left(\frac{1}{2} + i\right)h\nu \qquad (i = 0,\ 1,\ 2,\cdots)$$

试证明振动配分函数 Z_ν 为

$$Z_\nu = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}}.$$

(b) 每一个分子都可以转动，并且转动配分函数 Z_r 的形式与平动配分函数相同，只是体积 V 应代之以总立体角 4π，质量应代之以转动惯量 I，指数 3/2 (指的是三个平动自由度)应代之以 2/2 (因为只有两个转动自由度). 试写出转动配分函数.

(c) 考虑平动，转动和振动，计算亥姆霍兹函数.

(d) 计算压强.

(e) 计算能量.

(f) 计算定容摩尔热容量.

11-8 按下式定义平均速率 $\langle\dot{w}\rangle$.

$$\langle w\rangle = \frac{1}{N}\int_0^{\infty} w dN_w,$$

试证明

$$\langle w\rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}.$$

11-9 (a) 在图 11-5 中，令 w_m 是 dN_w/dw 为极大值处的 w 值. 试计算 w_m.

(b) 选取新变量 $x = w/w_m$，并计算 dN_x/Ndx. 试问 dN_x/Ndx 的极大值是多少?

11-10 (a) 试计算 $\langle 1/w\rangle$，并与 $1/\langle w\rangle$ 相比较.

(b) 试证明单位时间打在单位面积墙上的分子数等于

$$\frac{P}{\sqrt{2\pi mkT}}.$$

11-11 谱线的多普勒展宽随着光源中原子的方均根速率增大. 一盏在 300 开的汞 198 灯和一盏在 77 开的氪 86 灯，哪一盏灯能给出比较窄的谱线?

11-12 在什么温度下，分子的平均平动能等于同样质量的单电荷离子的平均平动能，后者由静止经过 (a) 1 伏，(b) 1000 伏，(c) 1000000 伏电势差的加速? (忽略相对论效应.)

11-13 一恒温器装有压强为 2.28 帕、温度为 550 开的镉(Cd)蒸汽. 在恒温器的一个壁上有一个长为 10^{-2} 米宽为 10^{-5} 米的狭缝. 该壁的另一侧是高真空. 假设所有到达狭缝的原子均能通过，试问原子束的流量是多少?

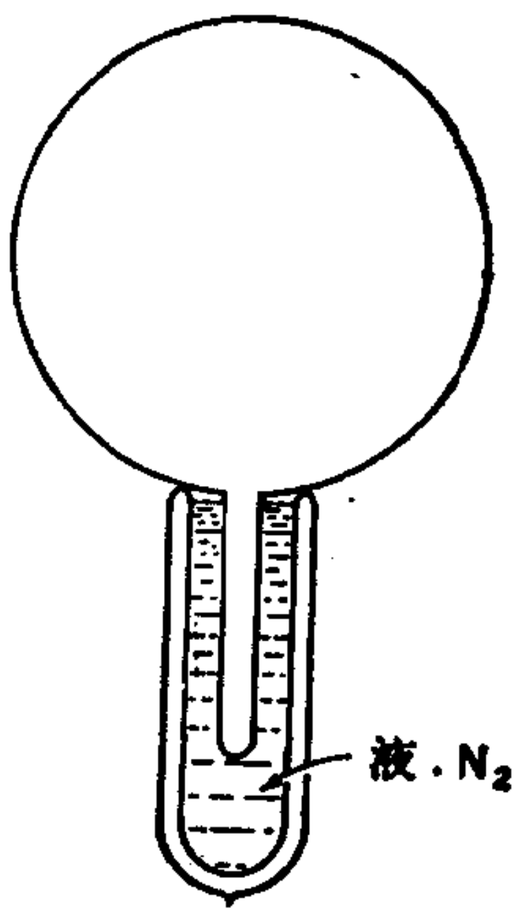


图 P11-1

11-14 一体积为 V 的容器装有气体，保持在恒定的温度. 气体从面积为 A 的小孔缓慢漏出. 外面的压强很低，以致没有分子返回. 试证明，在任意时刻 τ 的压强 P 为，

$$P = P_0 e^{-A'\tau}$$

式中 P_0 是初始压强;用 V，A 和 $\langle w\rangle$ 计算 k'．（假设所有到达该孔的分子均能通过.）

11-15 如图 P 11-1 所示，一半径为 0.1 米的球形玻璃泡保持在 300 开，只有截面积为 10^{-4} 米^2 的附件浸在液氮之中． 泡内装有原先压强为 13.3 帕的水蒸汽． 假设每一个进入附件的水分子都凝聚在壁上并留在那儿，试求压强减小为 1.33×10^{-4} 帕所需的时间.

11-16 一个容器部分注满汞，并且除了在液面上方有一面积为 10^{-7} 米^2 的孔外，其余都封闭． 该容器装在一个不断抽空的盒内，保持在 0℃．30 天后，发现损失了 2.4×10^{-3} 千克的汞．试问，汞在 0℃ 的蒸气压是多少?

第十二章　固体的热学性质

12-1　非金属晶体的统计力学

我们以非金属晶状固体定容热容量的讨论（见 9-11 节）结束了第九章。在低温下，c_P 和 c_V 的实验值实际上表现出同样的温度变化。然而，在较高的温度，c_P 不断上升，而 c_V 趋近于 $3R$ 的恒定值，此即所谓杜隆和珀替定律。

$c_V = (\partial u/\partial T)_V$ 的理论值可借助于统计力学算出，其中 u 是摩尔内能。一般说来，这种计算是极为复杂的，因为有许多不同的现象对固体的内能有贡献。例如，假设固体是一个晶体，它具有由分子组成的点阵，每一个分子是由若干原子组成的；此外，假设每一个分子约有一个自由电子。则总内能可以归因于：

1. 自由电子的平动，
2. 分子绕其平衡位置的振动，简称点阵振动，
3. 每一个分子内原子的内振动，
4. 分子的空间转动，
5. 分子较高能级的激发，
6. 反常效应。

幸而，所有这些效应并非在全部固体中都能出现。例如，在非金属情形，就不存在自由电子的运动，而在金属情形，单个原子组成了点阵，原子的组成部分并不转动或振动。此外，所有这些效应并非在一切温度范围都能出现。这样，金属自由电子的运动只在极低温度（低于 20 开）下才对热容量有显

著的影响。高于此温度，它们可以忽略。同样，较高能级的激发只在极高的温度才发生，因此在中等温度便可忽略。

在本节，我们仅限于非金属晶体，其中的点阵座为单个原子或离子或刚性分子所占据，它们的内部振动、转动、激发等均可忽略。我们将把占据点阵座的粒子当作阵点，并假设有 N 个阵点。这些阵点在空间是定位的，因此可以通过它们的位置来加以分辨；此外，它们是紧密填塞的，并且与其近邻有极为强烈的相互作用。乍看起来，第十一章所描绘的适用于不可分辨、相互作用弱的粒子的统计方法在此似乎无用。但情况并非如此。由于每一个阵点具有三个坐标 x, y, z，N 个阵点的体系具有 $3N$ 个坐标。如果每一个阵点从它的平衡位置经历的位移远小于阵点之间的距离，则晶体位能的变化应包括很多项，不仅包括这些位移的平方项，也包括这些项的乘积。小振动理论指出，总是存在着一组新的 $3N$ 个坐标（原来坐标的线性函数），使得位能是精确的 $3N$ 个平方项之和。相应于称为简正坐标的这些新坐标，有 $3N$ 个动量，从而动能为 $3N$ 项之和，其中每一项包括一动量的平方。

一在 x 方向作简谐运动的粒子具有的能量等于 $\frac{1}{2}kx^2 + \frac{1}{2}mp_x^2$。$N$ 个振动阵点的能量由 $3N$ 个这类表达式给出的事实，使我们能够断定，当 N 个阵点经历小位移时，可以把晶体的运动描绘为 $3N$ 个独立的简谐振子的运动。

这些谐振子（或简正模）并不与各个阵点相联系；每一个都涉及整个晶体的运动。这个结论与晶体点阵的类型无关，并且仅当离平衡位置的位移很小时才正确。当振动足够大时，出现非谐效应，各振子不再独立。实际上，确定给定晶体的简正坐标和计算 $3N$ 个简正模的不同频率是一个极为复杂的力

学问题．幸而情况是，把统计力学以及两个简化假设(其一归于爱因斯坦，另一归于德拜)之一一起应用于这些简正模，就可以得到相当可观的信息．

现在，我们的问题在统计力学中已经简化为 $3N$ 个独立(弱相互作用的)的但可以分辨的简谐振子的问题．假设有 N_ν 个振子，其中每一个以都同样的频率 ν 振动．根据量子理论，任何一个这种振子的能量 ε 只能取分立值：

$$\varepsilon_i = \left(i + \frac{1}{2}\right) h\nu \quad (i = 0, 1, 2, \cdots). \tag{12-1}$$

式中 h 是普朗克常数，为 6.63×10^{-34} 焦耳·秒．假设在任一瞬间，规定晶体的一宏观状态为

$$N_0 \text{ 个振子具有 } \varepsilon_0 = \frac{1}{2} h\nu \text{ 的能量，}$$

$$N_1 \text{ 个振子具有 } \varepsilon_1 = \frac{3}{2} h\nu \text{ 的能量，}$$

$$N_2 \text{ 个振子具有 } \varepsilon_2 = \frac{5}{2} h\nu \text{ 的能量，}$$

$$\cdots\cdots\cdots

d 在右盒内. a 在左盒内的所有其他微观状态(如虚线之下所描绘的)是多余的,因为它们所涉及的仅仅是在一个盒内的位置变动.对于左边的 6 种排列,只需要考虑 6 分之一,即1/3!. 对于 b 在左盒内的种种排列,以及其他的各种排列,有同样的结果. 因此总的不同排列数为 4!/3! = 4.

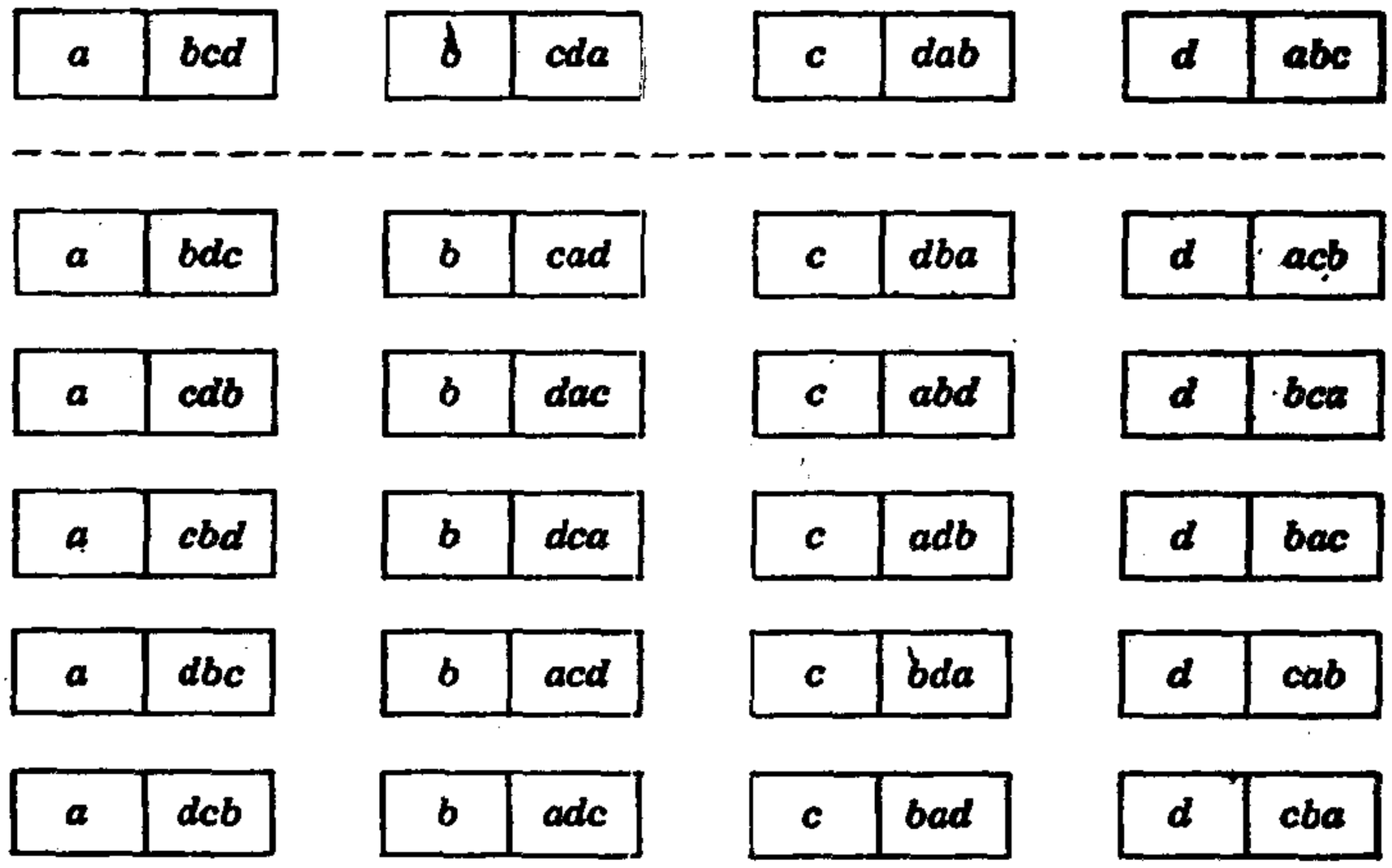


图 12-1 相应于某一能量状态有一个振子,在另一能量状态有三个振子的宏观状态,不同的微观状态数等于 4!/3!=4. 这四种不同的微观状态位于虚线之上,虚线之下的那些微观状态是多余的

一般情形下 N_0 个振子分布在各能量状态之间: N_0 个振子处于能量为 ε_0 的状态, N_1 个对于能量为 ε_1 的状态等. 微观状态的总数或热力学几率

$$\Omega = \frac{N_0!}{N_1!N_2!\cdots}, \tag{12-2}$$

这就是习题 11-5 中给出的表达式,其中包含了简并度. 熵 S 表为

$$S = k\ln\Omega$$
$$= k(\ln N_0! - \ln N_1! - \ln N_2! - \cdots)$$

$$= k(N_v \ln N_v - N_v - N_1 \ln N_1 + N_1 - N_2 \ln N_2 + N_2 - \cdots)$$
$$= k(N_v \ln N_v - \sum N_i \ln N_i),$$

它应在通常的条件

$$\sum N_i = N_v = 常数$$

和

$$\sum N_i \varepsilon_i = U_v = 常数$$

下达到极大．计算的细节与第十一章中相同，这里只给出结果．我们得出

$$N_i = N_v \frac{e^{-\varepsilon_i/kT}}{Z_v}, \tag{12-3}$$

式中 Z_v 是配分函数

$$Z_v = \sum e^{-\varepsilon_i/kT}. \tag{12-4}$$

能量 U_v 和压强 P 的表达式与不可分辨粒子的结果相同，即

$$U_v = N_v kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z_v}{\partial T}\right)_V \tag{12-5}$$

和

$$P = N_v kT \left(\frac{\partial \ln Z_v}{\partial V}\right)_T. \tag{12-6}$$

而熵的表达式较为简单：

$$S_v = N_v k \ln Z_v + \frac{U_v}{T}. \tag{12-7}$$

配分函数的计算特别简单，因为它只是一个比值小于 1 的无限项几何级数：

$$Z_v = e^{-h\nu/2kT} + e^{-3h\nu/2kT} + e^{-5h\nu/2kT} + \cdots$$
$$= e^{-h\nu/2kT}(1 + e^{-h\nu/kT} + e^{-2h\nu/kT} + \cdots),$$

或

$$Z_\nu = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}}, \tag{12-8}$$

和

$$\boxed{\ln Z_\nu = -\frac{1}{2}\frac{h\nu}{kT} - \ln(1 - e^{-h\nu/kT}).} \tag{12-9}$$

N_ν个简谐振子的能量 U_ν为

$$\begin{aligned} U_\nu &= N_\nu kT^2 \frac{\partial}{\partial T}\ln Z_\nu \\ &= N_\nu kT^2\left[\frac{1}{2}\frac{h\nu}{kT^2} - \frac{-e^{-h\nu/kT}(h\nu/kT^2)}{1 - e^{-h\nu/kT}}\right] \\ &= N_\nu\left(\frac{1}{2}h\nu + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}\right). \end{aligned}$$

因此,每个振子的平均能量为

$$\langle\varepsilon\rangle = \frac{U_\nu}{N_\nu} = \frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}. \tag{12-10}$$

一般说来,全部$3N$个等价的简谐振子并不具有同样的频率,令频率在 ν 和 $\nu + d\nu$ 之间的振子数为 dN_ν, 则

$$dN_\nu = g(\nu)d\nu, \tag{12-11}$$

式中 $g(\nu)$ 是单位频宽的振子数,应对于给定的晶体或晶类确定。$g(\nu)$ 应满足条件

$$\int dN_\nu = \int g(\nu)d\nu = 3N. \tag{12-12}$$

从而晶体的N个粒子的能量为

$$U = \int \langle\varepsilon\rangle dN_\nu = \int\left(\frac{h\nu}{2} + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}\right)g(\nu)d\nu, \tag{12-13}$$

并且这样数量的晶体的定容热容量为

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} = \int \frac{(1/k)(h\nu/T)^2 e^{h\nu/kT}}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2} g(\nu)d\nu. \tag{12-14}$$

12-2 晶体的频谱

有关晶体振动特征的最简单假设是爱因斯坦的假设，即全部 $3N$ 个等价的谐振子都具有同样的频率 ν_E（下标 E 表示爱因斯坦），如图 12-2 a 所描绘。于是 (12-14) 式简化为下述简单形式：

$$C_V = 3N\frac{k(h\nu_E/kT)^2 e^{h\nu_E/kT}}{(e^{h\nu_E/kT}-1)^2}.$$

如果用下式定义爱因斯坦特性温度 Θ_E，

$$\Theta_E = \frac{h\nu_E}{k}, \tag{12-15}$$

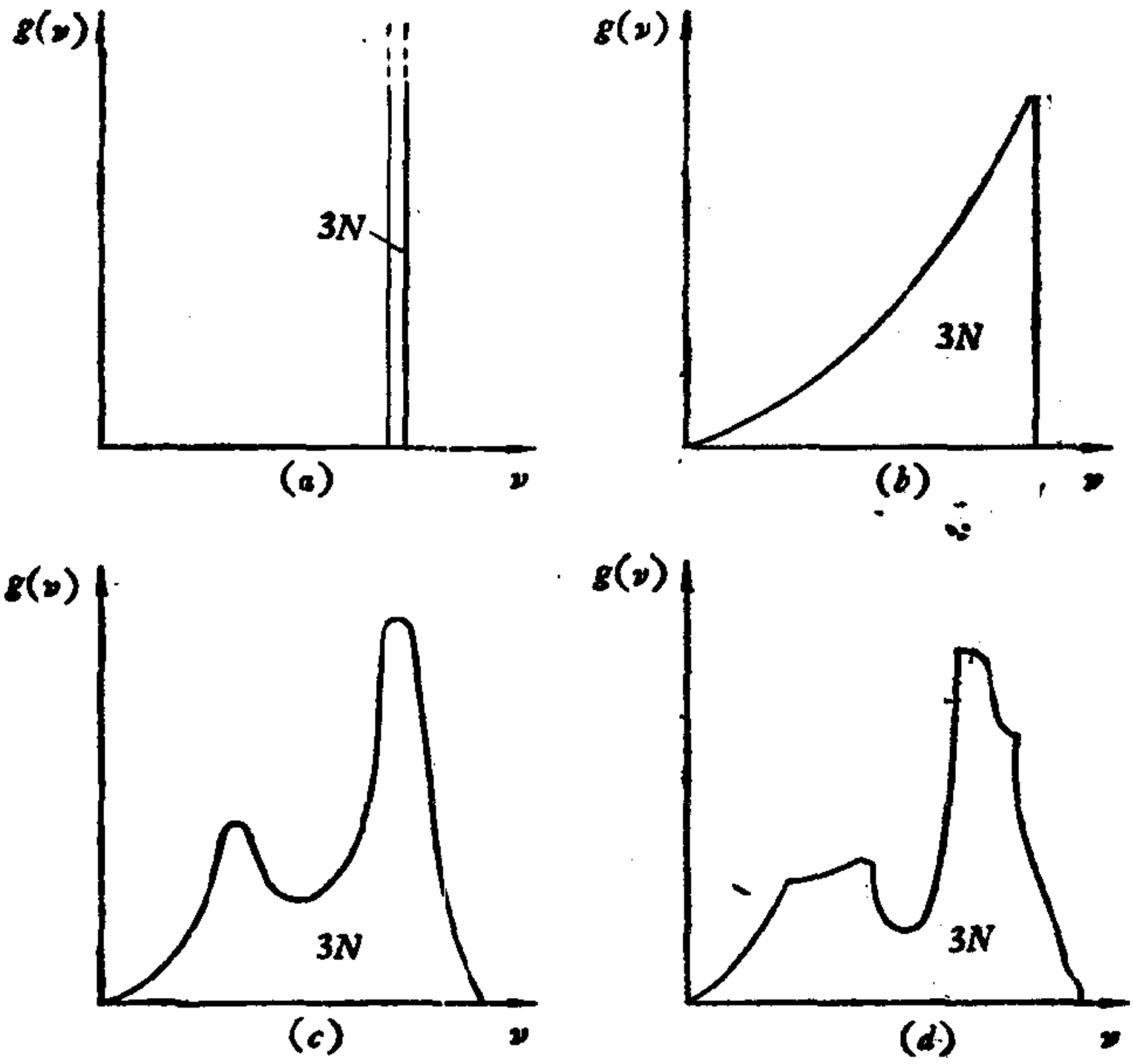


图 12-2 点阵振动的频谱.（a）爱因斯坦近似；（b）德拜近似；（c）Blackman 近似；（d）更精确的计算

并令 $N = N_A$（阿伏伽德罗数）——记住 $N_A k = R$（普适气体常数）——则得

$$\frac{C_V}{3R} = \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2 \frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T} - 1)^2}. \tag{12-16}$$

这是将量子理论应用于固体比热的首次尝试．虽则假设全部等价谐振子的频率相同是极不正确的，但是爱因斯坦表达式与图 9-12 中各曲线具有同样的一般形状．当 $T \to \infty$ 时，$C_V/3R \to 1$，与杜隆和珀替定律一致．当 $T \to 0$ 时，$C_V/3R$ 趋近于零，与实验一致；但是，$C_V/3R$ 按指数趋近于零，快于实验的结果．

下一个近似是德拜提出的，他假设晶体维持纵、横驻波的连续介质，计算了频率的分布．用这个假设很容易证明，存在着遵循下述简单关系式的、从零开始并终止于极大频率 ν_m 的连续频谱

$$g(\nu) = \frac{9N}{\nu_m^3}\nu^2. \tag{12-17}$$

检验一下可以看出 $\int g(\nu)d\nu$ 等于 $3N$．德拜近似如图 12-2 *b* 所描绘．

把德拜近似代入 (12-14) 式，得出

$$\frac{C_V}{3Nk} = \int_0^{\nu_m} \frac{(3\nu^2/\nu_m^3)(h\nu/kT)^2 e^{h\nu/kT} d\nu}{(e^{h\nu/kT} - 1)^2}.$$

定义一个新的积分变量 x，

$$x = \frac{h\nu}{kT} \quad 和 \quad x_m = \frac{h\nu_m}{kT} = \frac{\Theta}{T},$$

以及定义德拜特性温度

$$\Theta = \frac{h\nu_m}{k}, \tag{12-18}$$

是方便的．用这些新的变量和 $N = N_A$，得出

$$\frac{C_V}{3R}=\frac{3}{(\Theta/T)^3}\int_0^{\Theta/T}\frac{x^4e^x\,dx}{(e^x-1)^2}. \tag{12-19}$$

当 $T\to\infty$ 时，积分上限变得很小，从而在很小的 x 值处作计算的被积函数简化为 x^2，积分后得出 $\frac{1}{3}(\Theta/T)^3$. 因此，$C_V/3R\to 1$，正合乎杜隆和珀替定律的要求。

为了求出当 $T\to 0$ 时 $C_V/3R$ 的极限值，通过分部积分把 (12-19) 式表为不同的形式是方便的。

$$\begin{aligned}&\frac{3}{(\Theta/T)^3}\int_0^{\Theta/T}\frac{x^4e^x\,dx}{(e^x-1)^2}\\&=\frac{3}{(\Theta/T)^3}\int_0^{\Theta/T}x^4d\left(\frac{-1}{e^x-1}\right)\\&=\frac{3}{(\Theta/T)^3}\left[\int_0^{\Theta/T}\frac{4x^3\,dx}{e^x-1}-\frac{(\Theta/T)^4}{e^{\Theta/T}-1}\right].\end{aligned}$$

因此，

$$\frac{C_V}{3R}=4\cdot\frac{3}{(\Theta/T)^3}\int_0^{\Theta/T}\frac{x^3dx}{e^x-1}-\frac{3(\Theta/T)}{e^{\Theta/T}-1}. \tag{12-20}$$

当 $T\to 0$ 时，

$$\frac{3(\Theta/T)}{e^{\Theta/T}-1}\to 0$$

和

$$\int_0^{\Theta/T}\frac{x^3\,dx}{e^x-1}\to\int_0^{\infty}\frac{x^3\,dx}{e^x-1}=3!\zeta(4),$$

式中 $\zeta(4)$ 是黎曼 ζ 函数[1]，等于

$$\zeta(4)=1+\frac{1}{2^4}+\frac{1}{3^4}+\cdots=\frac{\pi^4}{90}.$$

因此

---

1) 见附录 D.

$$\frac{C_V}{3R} \to 4 \cdot \frac{3}{(\Theta/T)^3} \frac{3!\pi^4}{90} = \frac{4\pi^4}{5}\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3.$$

由于 $4\pi^4/5=77.9$，和在低温下 $C_V=C_P=C$，可将德拜 T^3 定律写成下述两种形式之一：

$$\left.\begin{aligned} &\frac{C}{3R}=77.9\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \\ \text{或}\quad &C=\frac{(125)^3\ \text{毫焦耳}}{\text{克分子}\cdot\text{开}}\left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \end{aligned}\right\}\left(\text{对于}\ \frac{T}{\Theta}<0.04\right) \tag{12-21}$$

由 (12-19) 式或 (12--20) 式给出 $C_V/3R$ 的整个过程，无法简化为一种简单的形式，而必须作数值计算. 计算结果列于表 12-1，并画于图 12-3. 更广泛的表可在“*AIP* 手册”中找到.

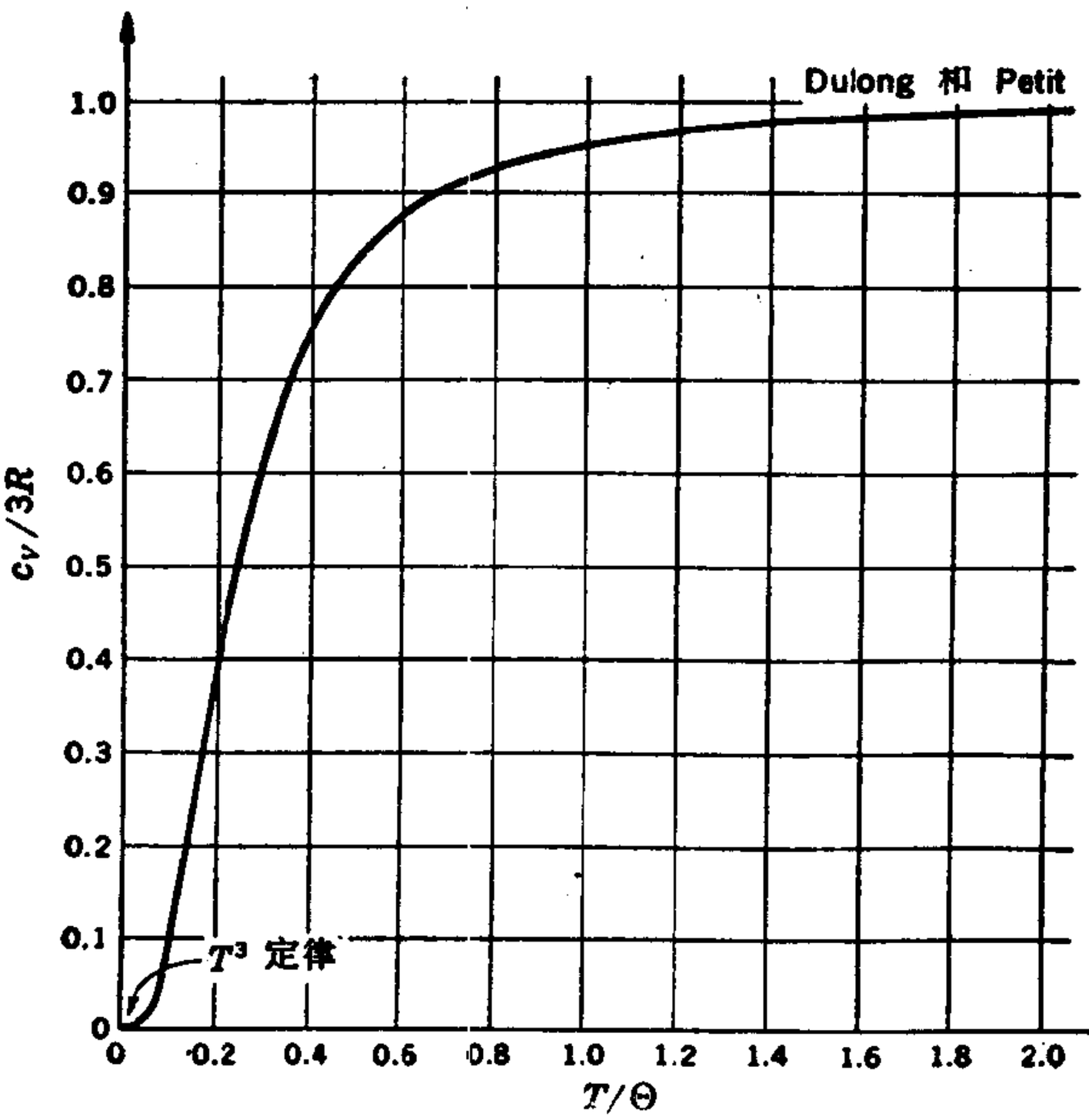


图 12-3　德拜热容量

表 12-1　德拜热容量

$\frac{T}{\Theta}$	$\frac{c_V}{3R}$	$\frac{T}{\Theta}$	$\frac{c_V}{3R}$	$\frac{T}{\Theta}$	$\frac{c_V}{3R}$
0	0	0.175	0.293	0.7	0.916
0.025	0.00122	0.20	0.369	0.8	0.926
0.050	0.00974	0.25	0.503	0.9	0.942
0.075	0.0328	0.3	0.613	1.0	0.952
0.100	0.0758	0.4	0.746	1.2	0.963
0.125	0.138	0.5	0.825	1.5	0.980
0.150	0.213	0.6	0.869	2.0	0.988

12-3　非金属的热学性质

德拜理论的基本假设导致如图 12-2*b* 所示的简单二次函数 $g(\nu)$，它与例如 Blackman 从理论上导出的如图 12-2*c* 所示的函数相比是相当粗糙的．然而，令人惊讶的是图 12-3 中的德拜曲线却与实验极为相符．仅当以极大的精确度测量热容量时，与德拜曲线的偏离才显露出来．这种偏离可以得出如下：把在已知温度 T 的 $c_V/3R$ 精确实验值与图 12-3 的德拜曲线相比较，得出相应的 T/Θ 值，由此导出 Θ 值．在一系列温度都是这样做．如果这样得出的所有 Θ 值都相同，则德拜理论完全成立．然而，如图 12-4 所示的各实验点就并非如此．点阵振动频谱的精确计算是极为复杂和冗长的工作．使用计算机有助于大量的数字计算，物理学家们在解释实验观测的热容量方面，取得了相当的成功．

德拜模型尽管在中间的温度范围较为粗糙，但在极低温，即在 $\Theta/100$ 以下，充分地位于 T^3 范围之内时，却是十分精确的其原因可以从图 12-2 的曲线 (*b*)，(*c*) 和 (*d*) 看出．在极低的温度下，只有很少的点阵振动频率被激发，因此只有曲线的起始部分起作用．$g(\nu)$ 的计算如何精确是无关紧要的，

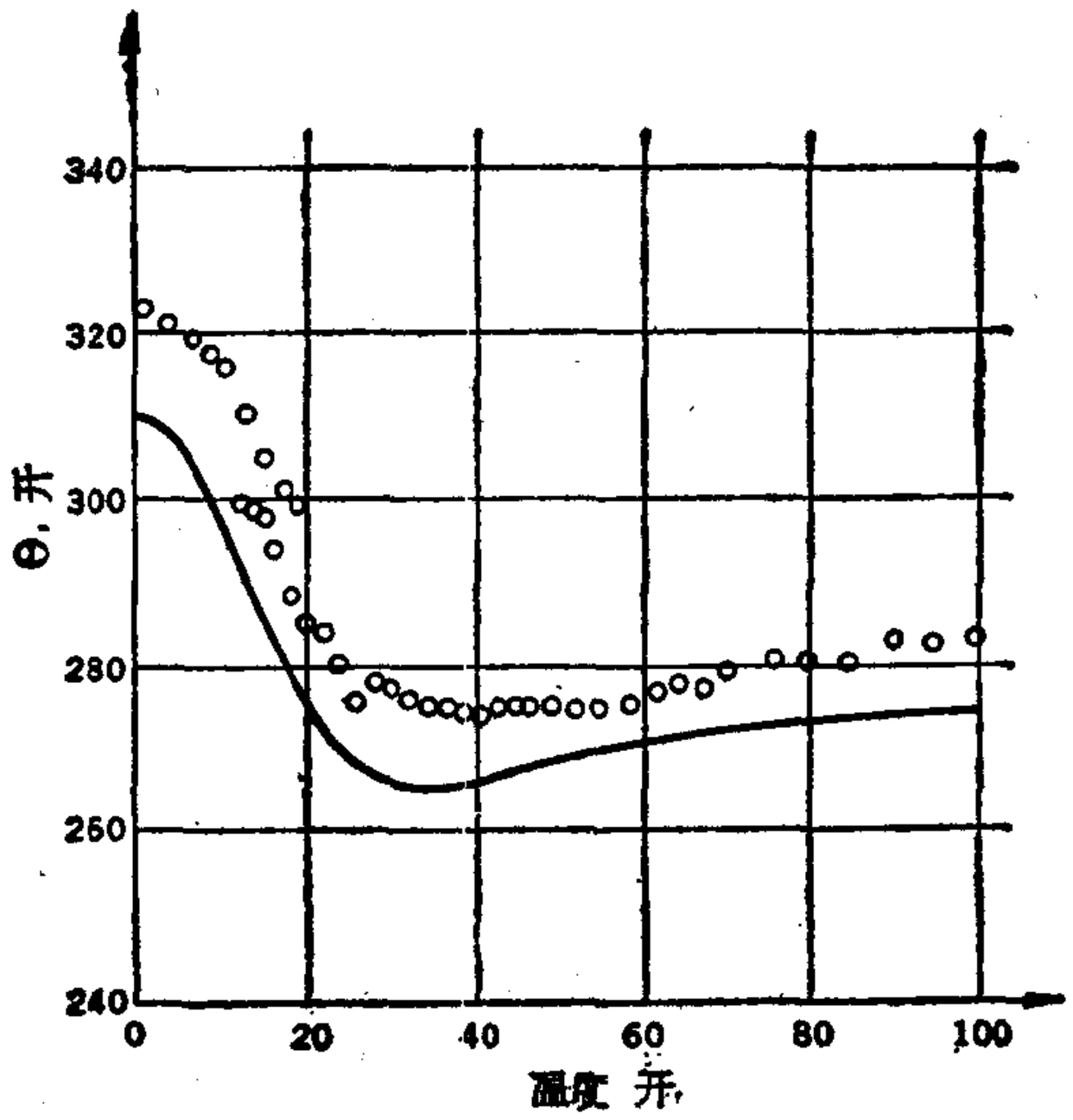


图 12-4　NaCl 的Θ值随T的变化.（曲线是由 Lundquist, Lundstrom, Tenerz, 和 Waller 计算的）

$g(\nu)$ 的起始部分总是二次方的. 因此，人们会预料到，在极低温下，德拜的 T^3 定律将被严格遵循，同时从这些测量得出的Θ值将是绝对零度的正确Θ值. 应用下述形式的 T^3 定律，

$$c_V = \left(\frac{125}{\Theta}\right)^3 T^3 \frac{\text{毫焦耳}}{\text{摩尔}\cdot\text{开}}$$

两边除以 T，得出

$$\frac{c_V}{T} = \left(\frac{125}{\Theta}\right)^3 T^2 \frac{\text{毫焦耳}}{\text{摩尔}\cdot\text{开}}.$$

图 12-5 中的曲线表明，对于 KCl，在 0 到 4.5 开之间，这个定律是多么好地被遵循. 对于一系列非金属，接近绝对零度时的Θ值在表 12-2 中给出。

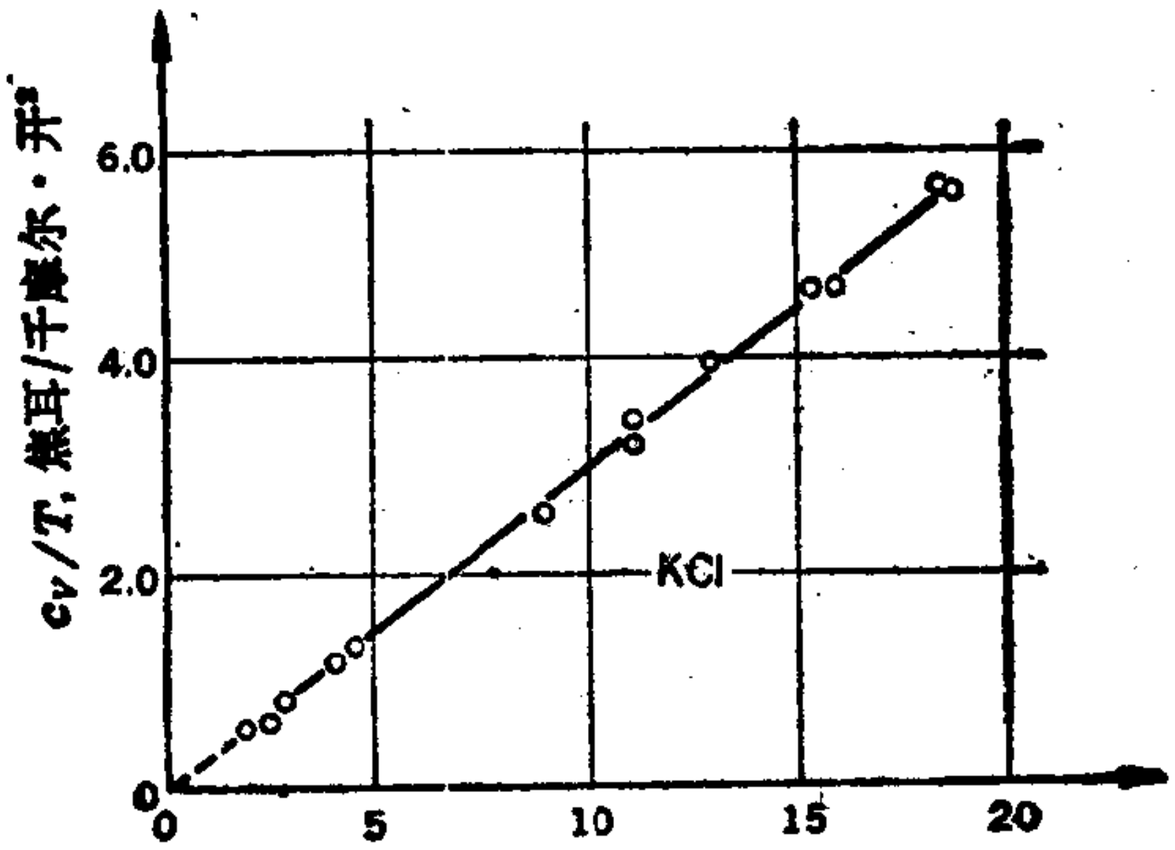


图 12-5　德拜 T^3 定律对 KCl 的证实（Keesom 和 Pearlman。）

表 12-2　非金属的德拜温度

非金属	θ，开	非金属	θ，开
^{3}He（体心立方）	16		
^{4}He（六角密堆积）	26	KBr	174
Ne	67	KCl	235
Ar	93	KF	336
Kr	72	KI	132
Xe	55	RbBr	131
Se	90	RbCl	165
Te	153	RbI	103
As	282	InSb	200
Ge	370	CaF_2	510
Si	640	SiO_2	470
C（石墨）	420	Fe_2O_3	660
C（金刚石）	2230	$FeSe_2$	366
		FeS_2	637
LiCl	422	MgO	946
LiF	732	ZnS	315
NaBr	225	TiO_2	760
NaCl	321	$NiSe_2$	297
NaF	492	Bi_2Te_3	155
NaI	164	H_2O	192

12-4 金属的热学性质

在金属晶体中，点阵座被单个金属原子占据，它们的振动遵循已经发现的对非金属成立的同样定律. 然而，除了点阵振动外，还有自由电子，它们的数目与原子数目同量级，而它们的运动类似于气体分子的运动. 如果理想气体的经典理论对金属中的电子气成立，则在所有的温度，定容摩尔热容量应

. . . . . .

增加恒定值 $\frac{3}{2}R$. 因此，在高温，不是达到杜隆和珀替值 $3R$，而是达到 $\frac{9}{2}R$ 或约 37 焦耳/摩尔·开的值；而在低温，随着 T 趋于零，c_v 应不趋于零，而趋于 $\frac{3}{2}R$. 金属 c_v 的温度变化具有与非金属相同的一般特征的事实，直到索末菲为止仍

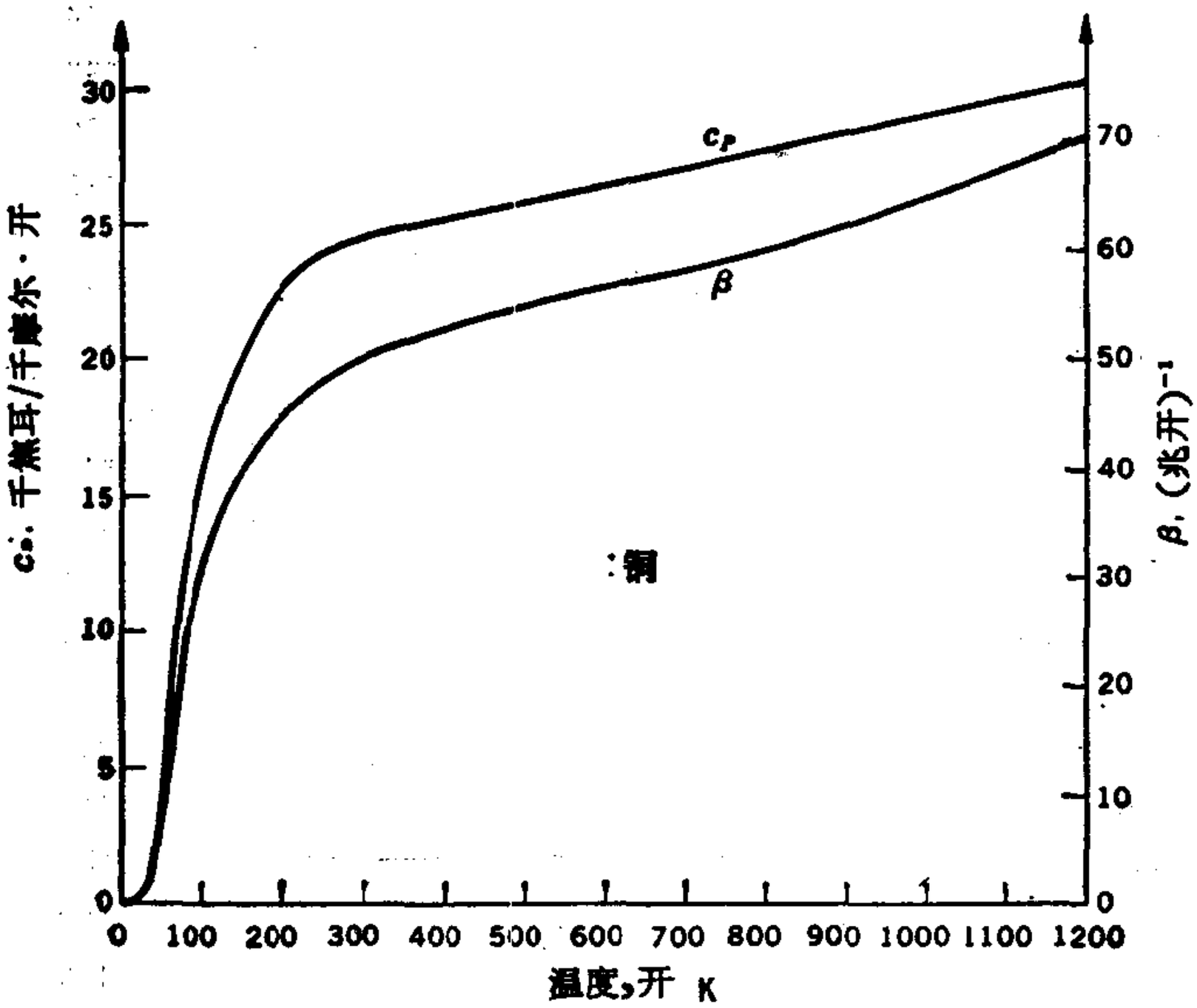


图 12-6 铜的 c_P 和 β 的温度变化类似于非金属(与图 9-6 比较)

然是一个谜，索末菲把量子统计(费密-狄喇克统计)用于金属中的自由电子，证明电子对金属热容量的贡献是 T 的线性函数，并且这种贡献只是在德拜的 T^3 项变得很小的低温下才是明显的．在较高的温度，线性项远小于点阵振动的效应．在我们研究了金属的其他热学性质之后，我们将再回到这一论题上来．

对于适度的压强变化，金属的 c_P 和 β 并不敏感，并以与非金属同样的方式随温度变化．铜(作为一切金属的代表)的曲线如图 12-6 所示，它应与图 9-6 中 NaCl 的曲线作比较．铜的曲线表明，在绝对零度 c_P 和 β 两者均为零，而从 0 到 50 开，它们迅速增大．在更高的温度上，曲线拉平但并不趋近于渐近值．如图 12-7 所示，金属的 β 的温度依赖关系显示出一种不寻常的规律性．由图可见，熔点越高，体膨胀系数越低．

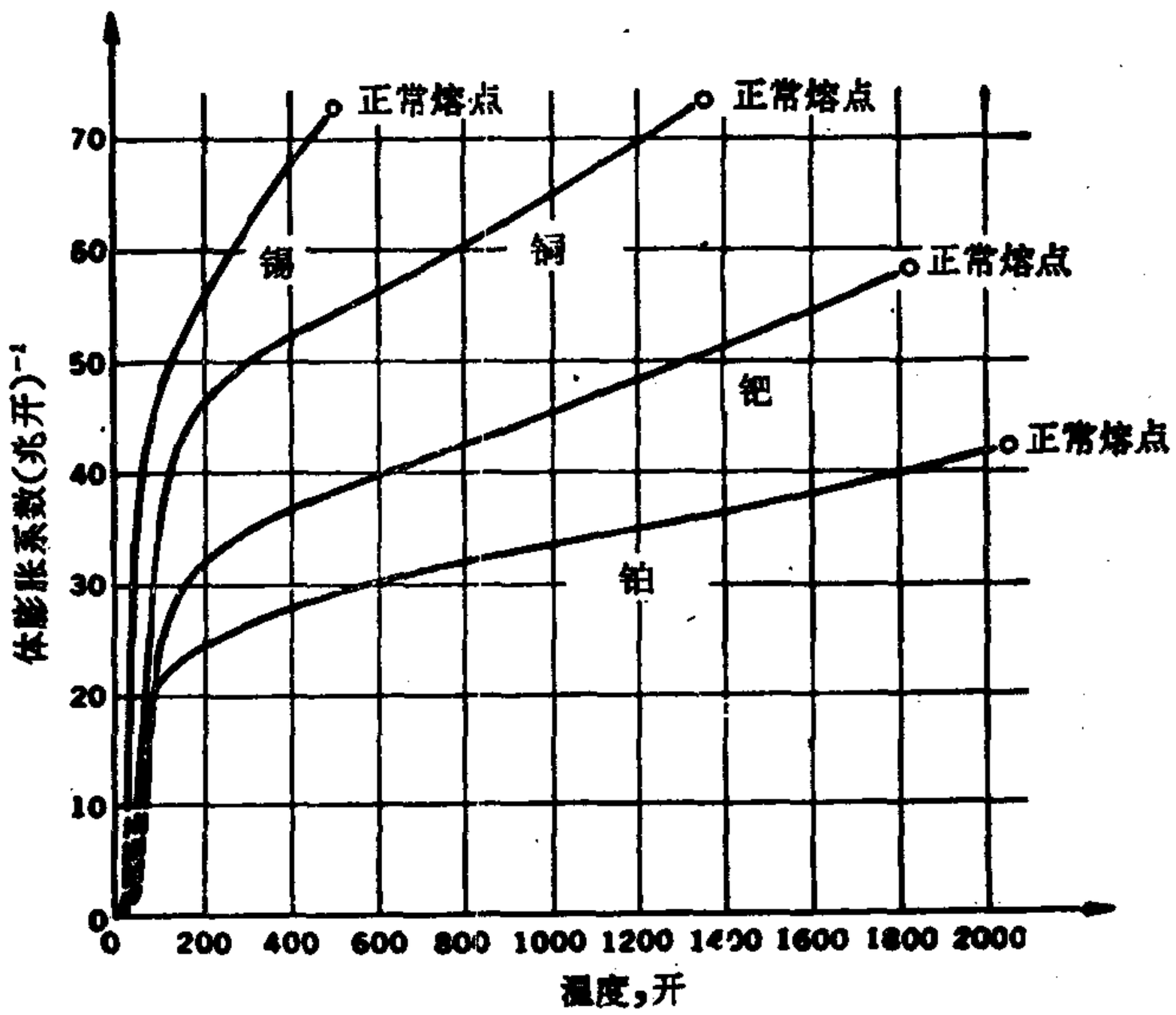


图 12-7　金属体膨胀系数的正常温度变化(NMP，正常熔点)

结果，在从绝对零度到熔点的温度间隔内，所有金属的膨胀都差不多是其原来体积的相同百分数．金属仿佛像锡那样，认识到马上就要熔化，于是迅速地随温度膨胀，而具有高熔点的铂则减慢了它的膨胀速率．

由图 12-8 可见，铜的等温压缩系数随温度的变化，很象图 9-7 中 NaCl 的情形．铜的各种热学性质对温度的完整依赖关系在表 12-3 中给出，并在图 12-9 中将 c_V 与 c_P 相比较．注意，铜的 c_V 在 700 开以上稍稍超出了杜隆和珀替值．以后将指出，附加的热容量可以归因于金属内的自由电子气．

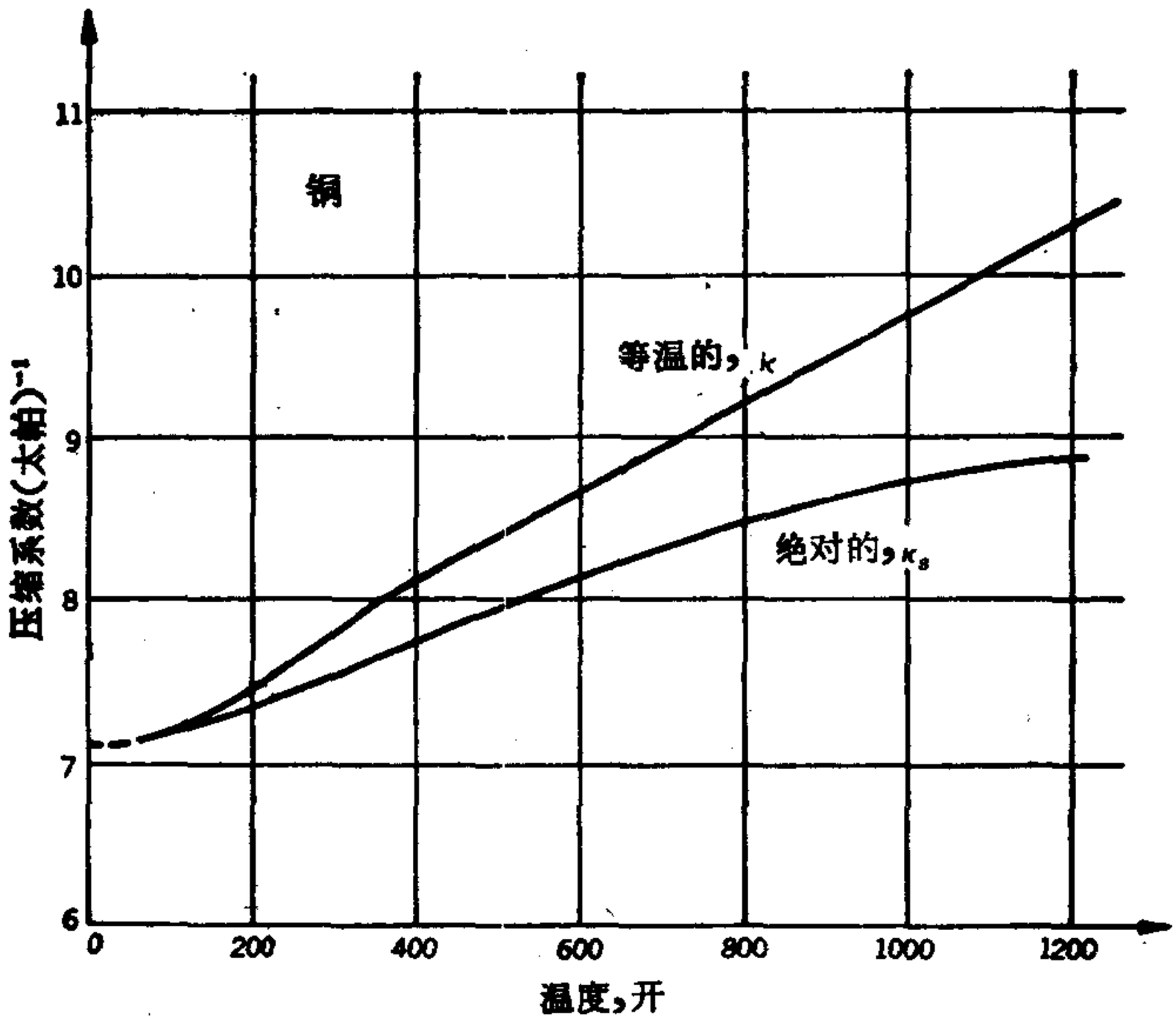


图 12-8　铜的等温压缩系数和绝热压缩系数随温度的变化

金属内的自由电子气与普通气体在两个主要方面有所不同．在普通气体内，气体分子可达到的量子态数远远大于分

表 12-3　铜的热学性质

T 开	c_p, 千焦耳/千摩尔·开	β, (兆开)$^{-1}$	κ, (太帕)$^{-1}$	v, 升/千摩尔	c_v, 千焦耳/千摩尔·开	κ_S (太帕)$^{-1}$
50	6.25	31.4	7.13	7.00	6.24	7.12
100	16.1	31.5	7.21	7.01	16.0	7.19
150	20.5	40.7	7.34	7.02	20.3	7.27
200	22.8	45.3	7.49	7.03	22.4	7.34
250	24.0	48.3	7.63	7.04	23.5	7.44
300	24.5	50.4	7.78	7.06	23.8	7.54
500	25.8	54.9	8.39	7.12	24.5	7.95
800	27.7	60.0	9.23	7.26	25.4	8.49
1200	30.2	70.2	10.31	7.45	26.0	8.89

子数 ($g_i \gg N_i$)；反之，在金属中，量子态数与电子数可相比拟．让我们看看这是如何发生的．在长为 L，体积为 $V = L^3$

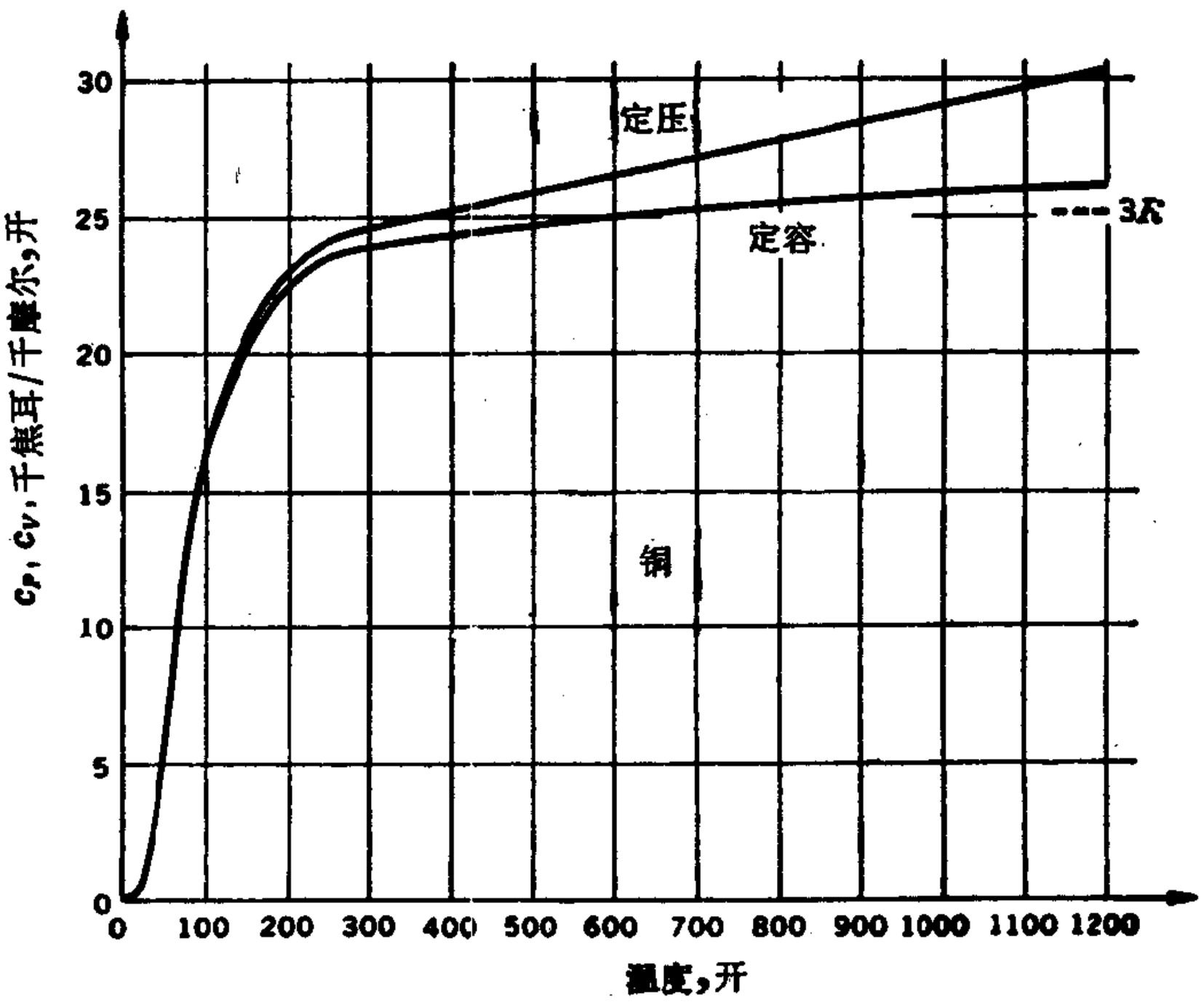


图 12-9　铜的 c_p 和 c_V 的温度变化

的金属立方体中，一个或多或少自由运动的电子所具有的动能 ε，与第十一章中对于在立方盒中运动的分子所得出的表达式精确相同，即

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2),$$

式中 m 是电子的质量，n_x，n_y 和 n_z 是很大的整数。每三个 n_x，n_y 和 n_z 值指的是一种量子态，而涉及某一能量 ε 的全部量子态，在以 n_x，n_y 和 n_z 为笛卡儿坐标的空间中，位于以 r 为半径的球面上，

$$r^2 = n_x^2 + n_y^2 + n_z^2.$$

涉及 ε 和 $\varepsilon + d\varepsilon$ 能量间隔的那些量子态，位于半径为 r 和半径为 $r + dr$ 的两个球面之间，这些量子态的数目就是该球壳正数部分的体积。由于

$$r^2 = \frac{8mL^2}{h^2}\varepsilon,$$

故

$$2rdr = \frac{8mL^2}{h^2}d\varepsilon,$$

在 r 和 $r + dr$ 之间的球壳体积为 $4\pi r^2 dr$。因此，能量在 ε 和 $\varepsilon + d\varepsilon$ 之间的量子态数 $gd\varepsilon$ 为该体积的八分之一，或

$$gd\varepsilon = \frac{1}{8}\cdot 4\pi r^2 dr = \frac{\pi}{4} r \cdot 2rdr$$

$$= \frac{\pi}{4}\sqrt{\frac{8mL^2}{h^2}}\varepsilon^{\frac{1}{2}}\frac{8mL^2}{h^2}d\varepsilon,$$

或

$$g = 2\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\varepsilon^{\frac{1}{2}}. \qquad (12\text{-}22)$$

可见，单位能量间隔的量子态数 g 取决于 $m^{3/2}$。由于一个电子的质量只有比如氦原子的 1/10000，由此得出，对于一

给定的能量，电子气的量子态比起普通气体的，可能减少 $(10^{-4})^{3/2}$ 或 10^{-6} 倍．又，在一给定的体积（比如 1 立方厘米）中，可能有 10^{19} 个氦原子，但在同样体积的金属中应有约 10^{23} 个自由电子（假设每个原子约有一个自由电子）．由于电子多了 10^4 倍，而量子态少了约 10^{-6} 倍，显然，电子数与量子态数是可以比拟的．

现在，根据泡利不相容原理，只有两个电子（具有相反的自旋）能够占据同一量子态．在绝对零度，所有的电子不可能都处于最低的能量状态；反之，全部能量状态被填充到称为费密能量的 ε_F 处．假设体积为 V 的金属包含 N 个自由电子．在绝对零度，被这些电子占据的能量状态数为 $N/2$，由 (12-22) 式，

$$\frac{N}{2} = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^{\varepsilon_F} \varepsilon^{\frac{1}{2}} d\varepsilon,$$

或

$$\frac{N}{V} = \frac{8\pi}{3}\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \varepsilon_F^{3/2}. \tag{12-23}$$

为估计费密能量有多大，计算其分子具有 ε_F 能量的普通气体的温度，是有启发性的．这个温度称为费密温度，定义为

$$T_F = \frac{\varepsilon_F}{k}, \tag{12-24}$$

式中 k 是玻耳兹曼常数．由 (12-23) 式得出

$$T_F = \left(\frac{3}{8\pi}\right)^{2/3} \frac{h^2}{2mk}\left(\frac{N}{V}\right)^{2/3}. \tag{12-25}$$

铜的摩尔体积为 7.1×10^3 米^3/千摩尔；假设每两个铜原子有一个自由电子，每千克分子有 $N = 3.0 \times 10^{26}$ 个电子，于是，

$$T_F = 0.24 \frac{(6.6)^2 \times 10^{-68} \times 12 \times 10^{18}}{2 \times 9.1 \times 10^{-31} \times 1.4 \times 10^{-23}},$$

或

$$T_F \sim 50000 \text{ 开}.$$

这意味着，在绝对零度、金属紧密填塞的电子所具有的能量是50000开的普通气体才具有的能量！ 这个能量，通称电子气的零点能量，为每摩尔几十万焦耳.

当金属的温度上升到T时，只有能量接近ε_F的那些电子能够上升到更高的能量状态，因此单位温度升高的能量增量dU/dT（即热容量）很小. 为了计算电子对金属摩尔热容量的贡献c_e，必须研究遵循泡利不相容原理且$g_i \approx N_i$的不可分辨粒子的统计法. 费密和狄喇克给出了第一个公式，称为费密-狄喇克统计（见习题11-6）. 当一个遵循这类统计的体系趋于平衡时，不难证明具有能量ε_i的粒子数N_i为

$$N_i = \frac{g_i}{e^{(\varepsilon_i-\varepsilon_F)/kT}+1},$$

整个N个粒子体系的能量U为

$$U = \frac{3N/V}{2\varepsilon_F^{3/2}} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\varepsilon_F)/kT}+1}.$$

这个积分很难计算. 当T/T_F很小时，被积函数可以展为级数，并逐项积分. 当只保留头两项时，为

$$U = \frac{3}{5}N\varepsilon_F\left[1+\frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\varepsilon_F}\right)^2-\cdots\right],$$

和

$$C_V = Nk\frac{\pi^2}{2}\frac{kT}{\varepsilon_F}+\cdots.$$

引入常数γ'，可将摩尔热容量写为

$$\boxed{c_e = \gamma' T} \text{（对于 } T \ll T_F\text{）}. \qquad (12\text{-}26)$$

c_e的全部过程如图12-10所示. 由图可见，当$T \approx T_F$时，

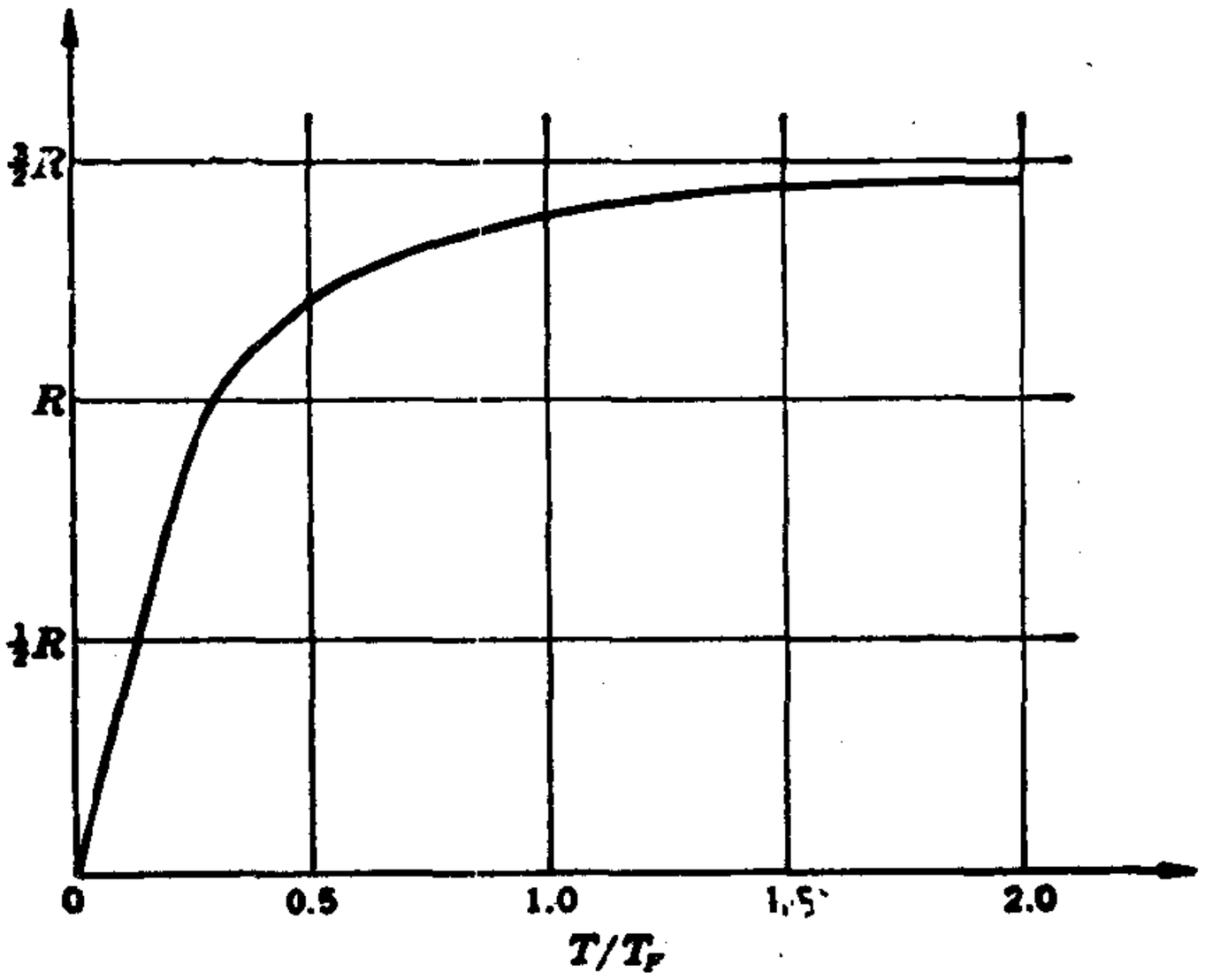


图 12-10　电子气热容量的温度变化

$c_e \approx \frac{3}{2} R$. 在曲线的线性部分，

$$c_e = \left(31 \frac{\text{焦耳}}{\text{摩尔} \cdot \text{开}}\right) \frac{T}{T_F} \quad (\text{对于 } T/T_F < 0.2).$$

前已提及，如图 12-9 所示，在 1200 开，铜的 c_V 超过了杜隆和珀替值. 在该温度，电子的贡献为

$$c_e = \left(31 \frac{\text{焦耳}}{\text{摩尔} \cdot \text{度}}\right) \frac{1200}{50000} = 0.75 \text{ 焦耳/摩尔·开},$$

而当将它附加在点阵贡献的 25 焦耳/摩尔·开之上时，所得结果 25.8 焦耳/摩尔·开与图 12-9 中所示的值 26 焦耳/摩尔·开极为相符.

研究金属中电子气的最重要范围是在低温 ($T < \Theta/25$)，其中德拜 T^3 定律成立. 在此范围内，以毫焦耳/摩尔·开为单位的总热容量为

$$c = \left(\frac{125}{\Theta}\right)^3 T^3 + \gamma' T,$$

这是索末菲首先导出的关系式. 除以 T,得出

$$\frac{c}{T}=\left(\frac{125}{\Theta}\right)^3 T^2+\gamma'. \qquad (12\text{-}27)$$

因此,画出 c/T 对 T^2 的曲线应得到一条斜率为 $(125/\Theta)^3$,截

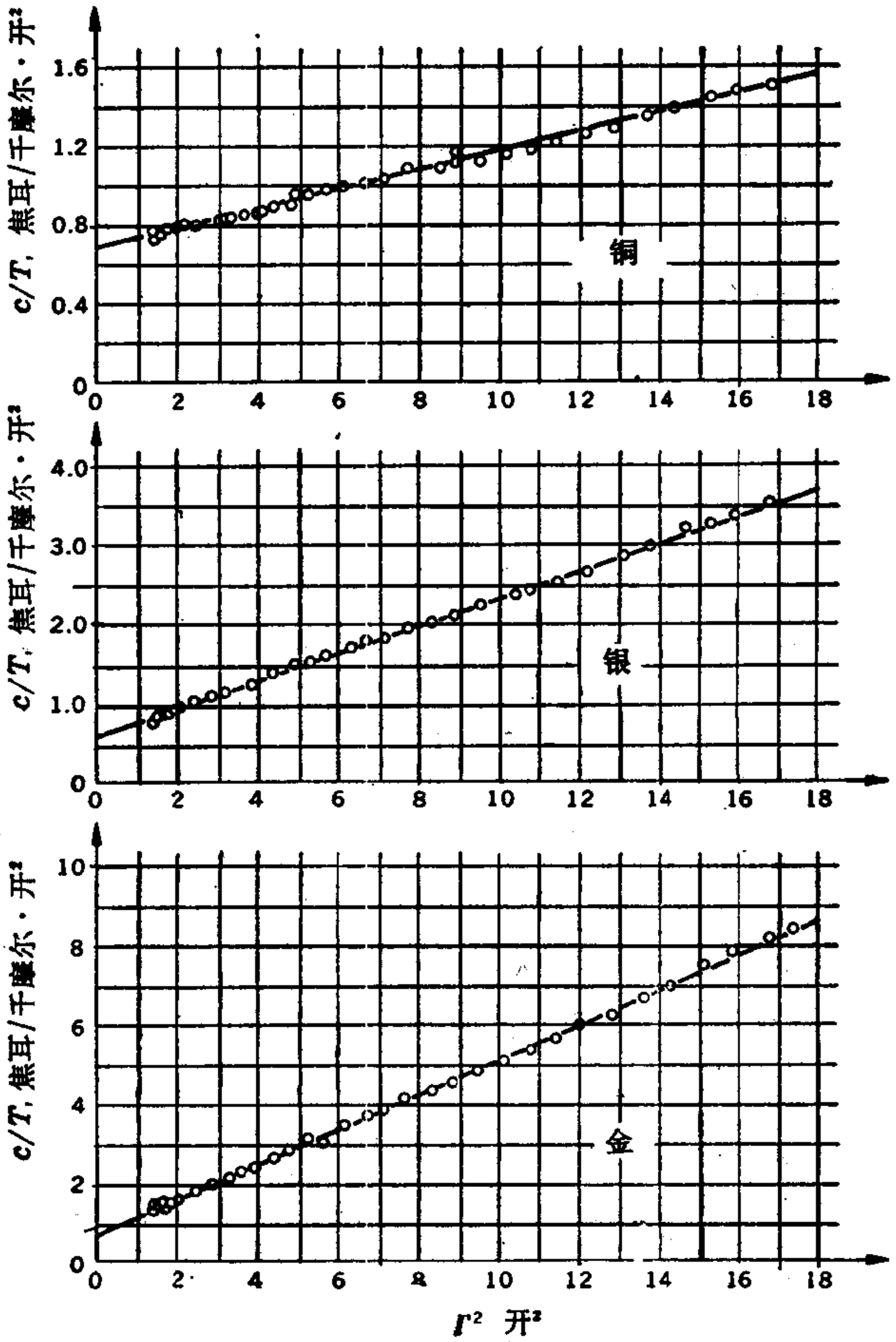


图 12-11 Corak, Garfunkel, Satterthwaite 和 Wexler 的热容量测量

表 12-4　金属的德拜温度和电子常数

金属	Θ 开	γ' 焦耳/千摩尔·开^2	金属	Θ 开	γ' 焦耳/千摩尔·开^2
Li	344	1.63	Pd	274	9.42
Be	1440	0.17	Ag	225	0.650
Na	158	1.4	Cd	209	0.69
Mg	400	1.3	In	108	1.6
Al	428	1.35	Sn	199	1.78
K	91	2.1	Sb	211	0.112
Ca	230	2.9	Cs	38	3.2
Sc	360	10.7	Ba	110	2.7
Ti	420	3.5	La	142	10
V	380	9.8	Dy	210	
Cr	630	1.40	Tm	200	10.5
Mn	410	14	Yb	120	2.9
Fe	420	3.1	Lu	210	11.3
Co	445	4.7	Hf	252	2.16
Ni	450	7.1	Ta	240	5.9
In	108	1.6	W	400	1.3
Cu	343	0.688	Re	430	2.3
Zn	327	0.65	Os	500	2.4
Ga	320	0.60	Ir	420	3.1
As	282	0.19	Pt	240	6.8
Rb	56	2.4	Au	165	0.69
Sr	147	3.6	Hg	72	1.79
Y	280	10.2	Tl	79	1.47
Zr	291	2.80	Pb	105	3.0
Nb	275	7.79	Bi	119	0.021
Mo	450	2.0	Th	163	4.3
Ru	600	3.3	U	207	10.0
Rh	480	4.9	Pu	160	13

距为 γ' 的直线。对铜、银和金的实验测量是在 Westinghouse 实验室作出的，并画在图 12-11 上，它很好地证实了 (12-27) 式，并得出了可靠的 Θ 和 γ' 值。其他金属的 Θ 和 γ' 值列于

表 12-4 之中.

一个重要的事实是,金属中的传导电子对热膨胀的贡献,就象它对热容量的贡献一样,按照同样的关系式,

$$\beta = aT + bT^3. \tag{12-28}$$

式中线性项代表电子的贡献,立方项则归于点阵. 在钯的情形,此式为图 12-12 所证实,a 和 b 的数值列于表 12-5 中.

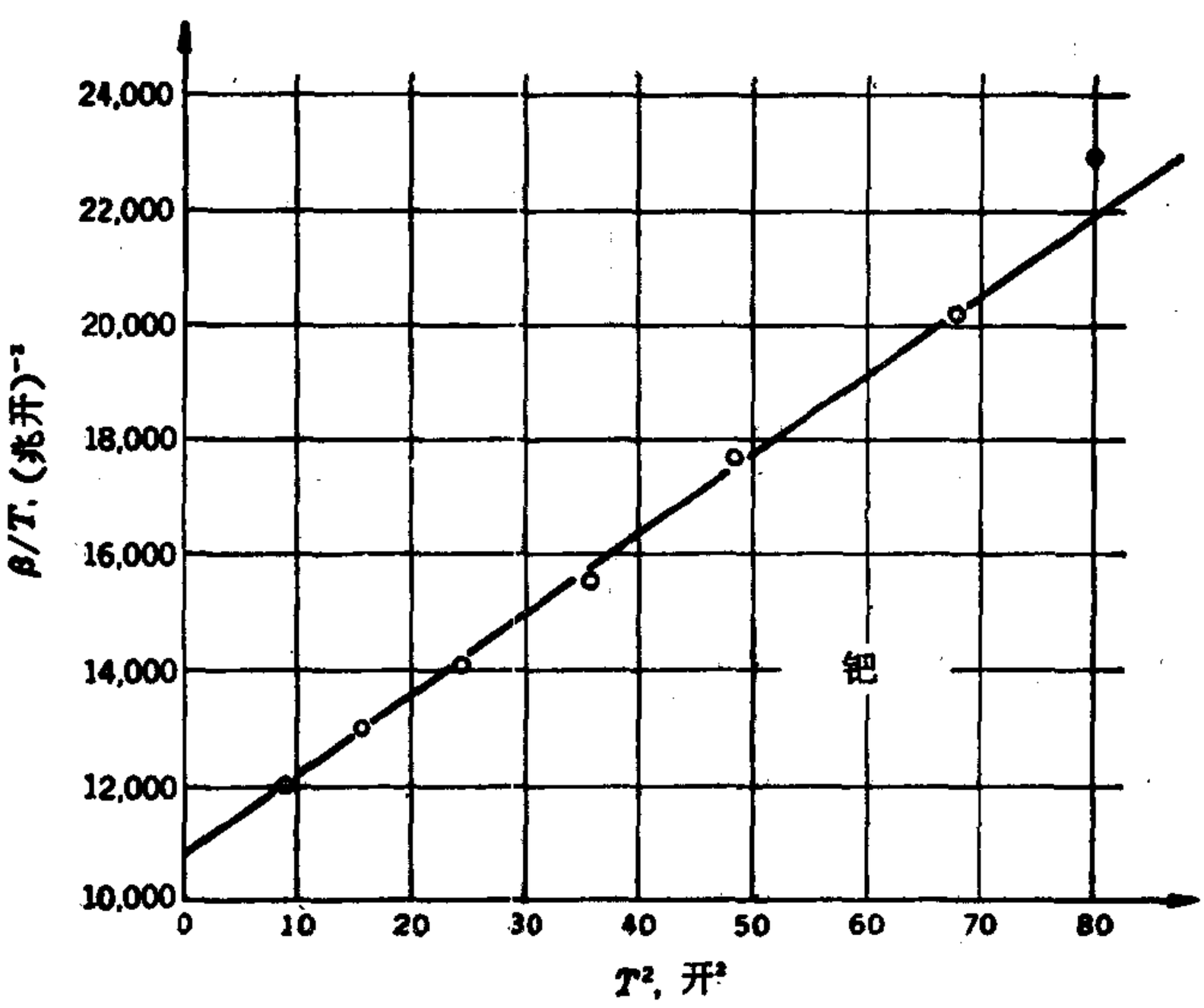


图 12-12 钯的热膨胀显示了传导电子的效应 (G. K. White, 1961)

表 12-5 低温下金属的膨胀

$(\beta = aT + bT^3)$

金属	a,(兆开)$^{-2}$	b,(千开)$^{-4}$	金属	a,(兆开)$^{-2}$	b,(千开)$^{-4}$
Mo	1290	11.4	Al	3300	72
W	90	13.5	Pb	3000	4200
Re	2700	20.4	Mg	3600	126
Pt	6600	177	Ta	3100	96
Cd	600	1140	Pd	10800	129

习　　题

12-1　在 12-1 节中指出，爱因斯坦晶体的配分函数为

$$Z = \frac{e^{-h\nu/2kT}}{1 - e^{-h\nu/kT}}.$$

如果晶体是由 N_A 个点阵组成的，试计算 (a) 亥姆霍兹函数 F，(b) 压强 P，(c) 熵 S，(d) 试用 Θ_E 表示零点能量.

12-2　试用德拜近似，证明 N_A 个阵点 ($3N_A$ 个独立的谐振子) 的总能量 U 为

$$U = \frac{9}{8}R\Theta + \frac{9RT}{(\Theta/T)^3}\int_0^{\Theta/T}\frac{x^3dx}{e^x - 1}.$$

如何解释 $\frac{9}{8}R\Theta$ 项呢?

12-3　试在同一图上画出爱因斯坦 $c_V/3R$ 随 T/Θ_E 变化的曲线以及德拜 $c_V/3R$ 随 T/Θ 变化的曲线然后比较这两条曲线.

12-4　一个由 N_A 个可以分辨的独立粒子组成的体系，其中每一个粒子都可以存在于仅有的两个非简并能态 0 和 ε 上.

(a) 配分函数是什么?

(b) 计算能量.

(c) 计算 c_V.

(d) 把 c_V/R 画作 kT/ε 的函数，从 $kT/\varepsilon = 0$ 画到 $kT/\varepsilon = 1$.

12-5　给定一晶体，它服从德拜近似，且 Θ 只是 V 的函数，假设熵 S 是 T/Θ 的函数. 如果定义 Γ 为

$$\Gamma = -\frac{d\ln\Theta}{d\ln V}.$$

(a) 试证明

$$\Gamma = \frac{\beta V}{C_V\kappa}.$$

(提示: 应用麦克斯韦的第三个关系式)

(b) 利用表 9-2，在几个温度计算 NaCl 的 Γ，并画出 Γ 随 T 的变化.

(c) 试证明

$$\gamma = 1 + A\beta T.$$

12-6 德拜晶体的配分函数为

$$\ln Z = -\frac{9}{(\Theta/T)^3}\int_0^{\Theta/T} x^2\ln(1-e^{-x})dx.$$

(a) 试证明

$$\ln Z = -3\ln(1-e^{-\Theta/T}) + \frac{9}{(\Theta/T)^3}\int_0^{\Theta/T}\frac{x^3dx}{e^x-1}.$$

(b) 试计算亥姆霍兹函数.

(c) 试证明此晶体的状态方程为

$$PV + f(V) = \Gamma(U - U_0),$$

式中 U_0 是零点能量.

第十三章　高级相变;临界现象

13-1　焦耳-开尔文效应

本章研究纯物质从一相到另一相的高级相变期间的行为. 在最著名的一级相变,即冰溶解和水汽化时,温度和压强的范围很容易达到,无需特殊的装置. 然而,某些最令人感兴趣的物质,例如氮、氢和氦的相变只存在于低温,它们的相变仍包含一些尚未解决的问题. 因此,重要的是学会如何达到并保持这些低温. 第一步是液化空气,达到这一点的最经济的办法是借助于焦耳-开尔文效应,它以前称为多孔塞实验.

在多孔塞实验中,使气体不断的经过节流过程. 借助于一个泵,在多孔塞的一侧维持恒定的压强,在另一侧维持恒定的较低压强. 在焦耳和开尔文原先的实验中,采用棉花塞,气体平行于导管的轴流过棉花塞. 在近代实验中,能经得起强大作用力的杯状坚固多孔物质让气体沿径向渗出. 对于塞和塞附近的导管部分,采取严密的措施以提供足够的热绝缘.采用适当的压力计和温度计测量多孔塞两侧气体的压强和温度.

实验是按以下方式进行的. 任意选定多孔塞高压侧的压强 P_i 和温度 T_i. 然后,把多孔塞另一侧的压强 P_f 置于比 P_i 低的任何值,并测量气体的温度 T_f. 保持 P_i 和 T_i 为同一值,将 P_f 变为另一值,测量相应的 T_f. 对一系列不同的 P_f 值都这样做,在每一种情形都测量相应的 T_f. P_f 是实验中的独立变量,T_f 则是不独立的变量. 结果,在 TP 图上提供了一组分立的点,其中一点是 P_iT_i,其他点是在图 13-1 中用数字

(1) 到 (7) 标记的各个不同的 P_f 和 T_f. 虽然图中所示各点并非指任何一种特殊的气体,但它们可代表绝大多数气体.由图可见，如果节流过程是在状态 P_iT_i 和状态 P_fT_f(3) 之间发生的，则温度上升. 然而，如果发生在 P_iT_i 和 P_fT_f(7) 之间，则温度下降. 一般说来，气体渗出多孔塞后的温度变化取决于三个量 P_i, T_i 和 P_f，既可以升高，也可以降低，或者没有任何变化.

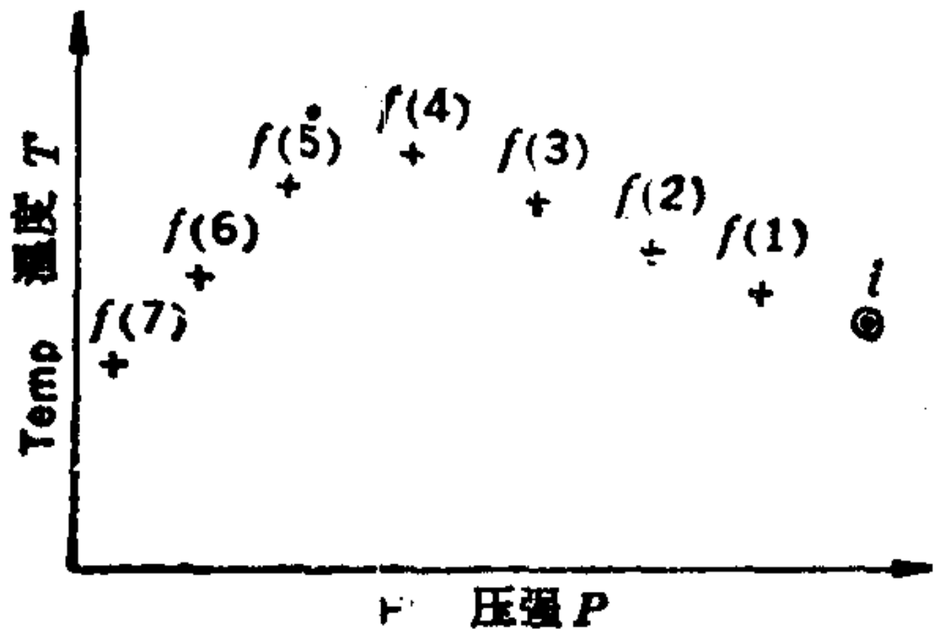


图 13-1 气体的等焓状态

根据 9-1 节中研究的原理，图 13-1 中画出的八个点代表质量恒定(比如 1 千克)的气体的某些平衡态，在这些态气体具有相同的焓. 与这个焓相对应的气体的全部平衡态均应位于某条曲线之上，并且有理由假设，画一条经过这些分立点的光滑曲线即可得出该曲线. 这样一条曲线称为等焓曲线. 学生们必须懂得，一条等焓曲线并不是节流过程的图线. 节流过程的图线是无法画出的，因为在任何节流过程中，气体所经过的中间状态是无法用热力学坐标描绘的. 等焓曲线是焓相同的那些平衡态的全部代表点的轨迹. 多孔塞实验能够提供几个这样的点，其余点由内插法得出.

现在，将高压侧的温度 T_i 改为另一值，而保持同样的 P_i. 再一次改变 P_f，测量相应的各个 T_f. 画上新的 P_iT_i 和各个新的 P_f 和 T_f，得到另一组分立点，它们确定了相应于不同焓

的另一条等焓曲线。用这种方法，得到了一系列等焓曲线。图13-2画出了一系列氮的等焓曲线。

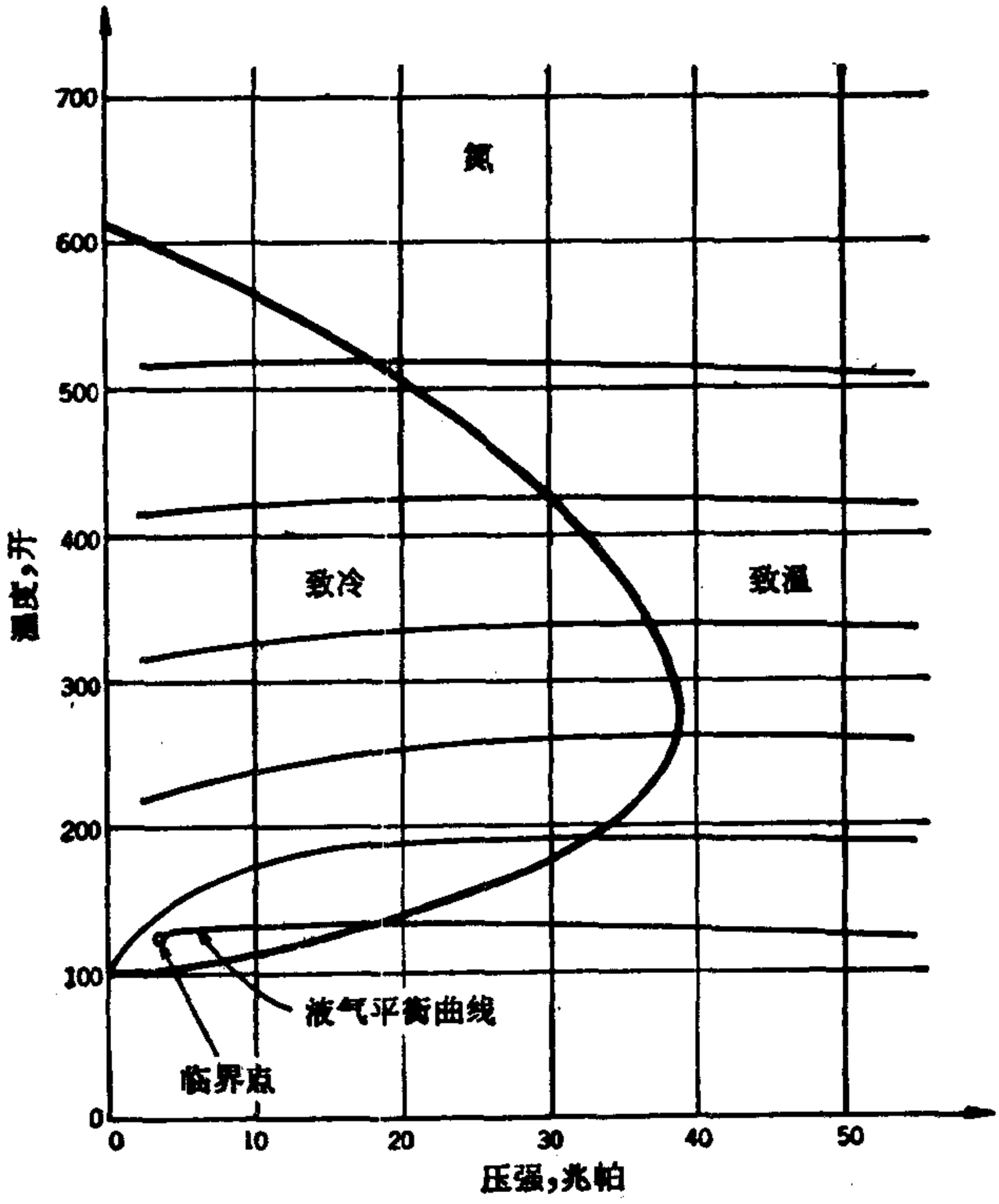


图 13-2　氮的等焓曲线和转换曲线

在 TP 图上任一点，等焓曲线斜率的数值称为焦耳-开尔文系数，记为 μ，即

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h . \tag{13-1}$$

焦耳-开尔文系数为零的全部点的轨迹，即等焓曲线极大值的轨迹，通称转换曲线，N_2 的转换曲线如图 13-2 中粗黑曲线所

示.转换曲线内侧区域的 μ 为正,称为致冷区;反之,外侧区域的 μ 为负,称为致温区.

由于焦耳-开尔文系数包含 T, P 和 h, 我们可以寻求 T, P 和 h 的微分之间的关系. 一般说来, 两相邻平衡态的摩尔焓之差为

$$dh = Tds + vdP,$$

而根据第二 Tds 方程

$$Tds = c_p dT - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dP,$$

把 Tds 代入,得出

$$dh = c_p dT - \left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right]dP,$$

或

$$dT = \frac{1}{c_p}\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right]dP + \frac{1}{c_p}dh.$$

由于 $\mu = (\partial T/\partial P)_h$, 所以

$$\boxed{\mu = \frac{1}{c_p}\left[T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p - v\right].} \qquad (13\text{-}2)$$

这就是焦耳-开尔文系数的热力学方程. 显然, 对于理想气体,

$$\mu = \frac{1}{c_p}\left(T\frac{R}{P} - v\right) = 0.$$

焦耳-开尔文效应的最重要应用是气体的液化.

13-2 焦耳-开尔文效应对气体液化的应用

观察图 13-2 的等焓曲线和转换曲线可见, 为了用焦耳-开尔文效应致冷, 气体的初始温度必须低于转换曲线与温度轴的交点,即低于最大转换温度. 对于很多气体,室温已低于

最大转换温度，因此无需预冷。于是，如果空气被压缩到 200 大气压的压强而温度为 52℃，则在节流到 1 大气压的压强后，它将冷却到 23℃。另一方面，如果氦原先为 200 大气压和

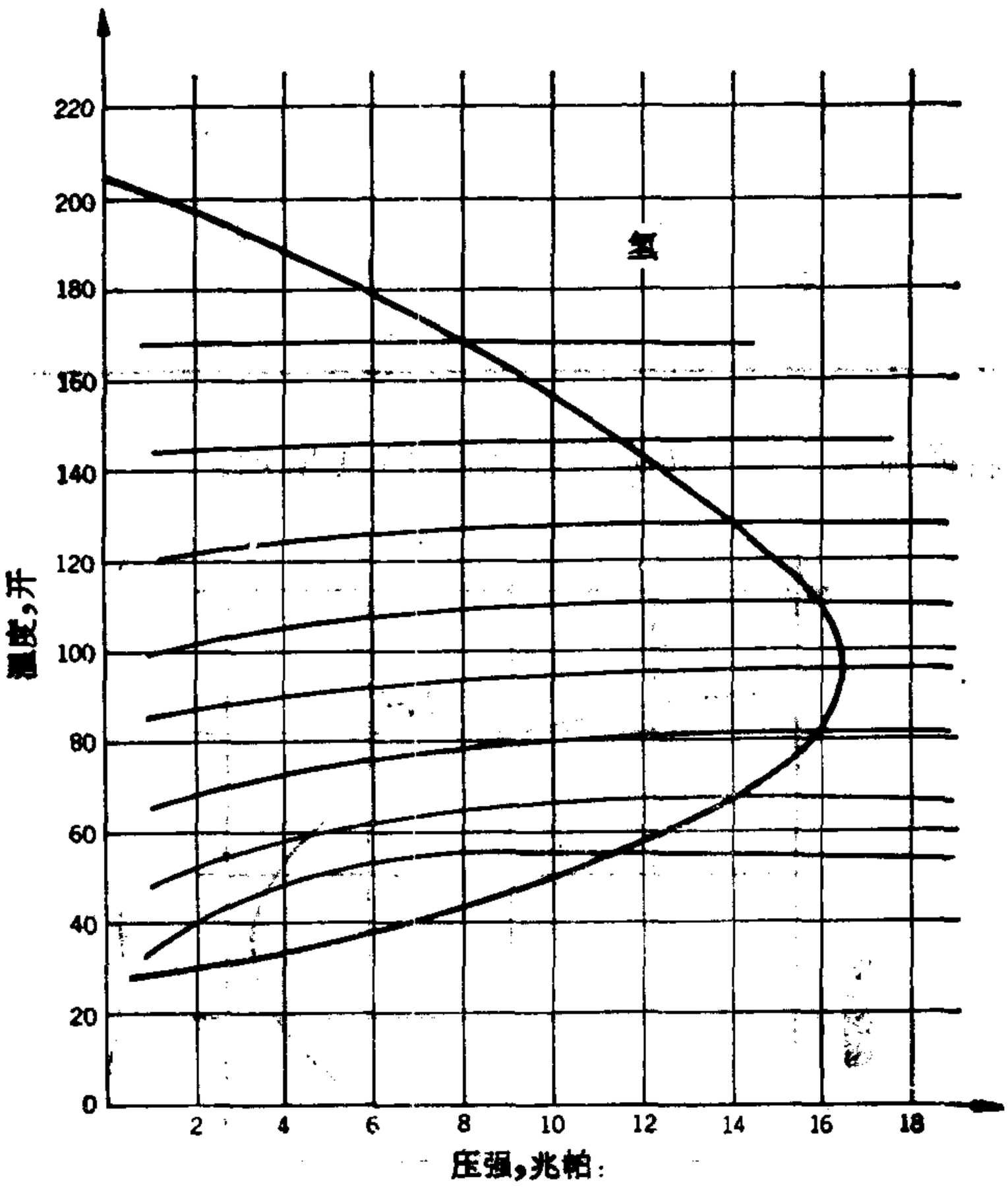


图 13-3 氢的等焓曲线和转换曲线

52℃，则节流到 1 大气压后，它的温度将上升到 64℃。

图 13-3 表明，为了用焦耳-开尔文效应冷却氢，必须将氢冷却到 200 开以下。为了这个目的，在绝大多数实验室中都采用液态氮。为了运用焦耳-开尔文冷却氦，需要先借助于液氢冷却氦。表 13-1 给出了通常用于低温工作的几种气体的

表 13-1　最大转换温度

气　　体	最大转换温度 开
Xe	1486
CO_2	1275
Kr	1079
Ar	794
CO	644
N_2	607
Ne	228
H_2	204
^4He	43

最大转换温度。氦的转换曲线如图 13-4 所示。

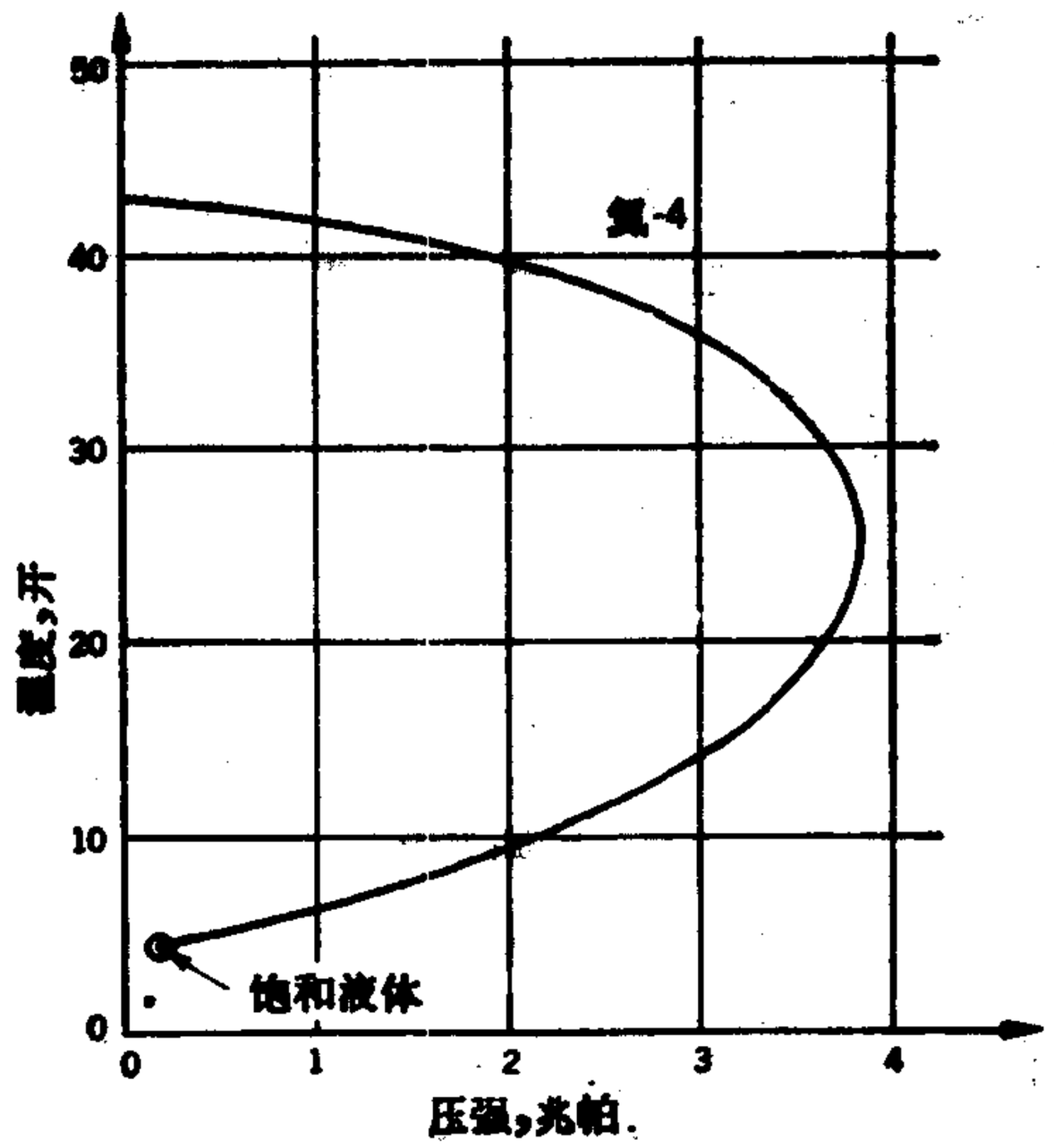


图 13-4　氦的等焓曲线和转换曲线

由图 13-2，13-3 和 13-4，显而易见，一旦将气体预冷到最大转换温度之下的某个温度，则开始节流的最佳压强相应

于转换曲线上的一点。从这个压强开始而终止于大气压，将产生最大的温度下降。然而，这对液化来说还很不够。因此，把已由节流冷却的气体用来冷却进入的气体，后者在节流之后变得更冷。多次重复这些连接不断的冷却之后，气体已经冷却到这样一个温度，以致节流后它将部分地液化。为了这个目的所采用的装置是逆流热交换器，如图 13-5 所示。

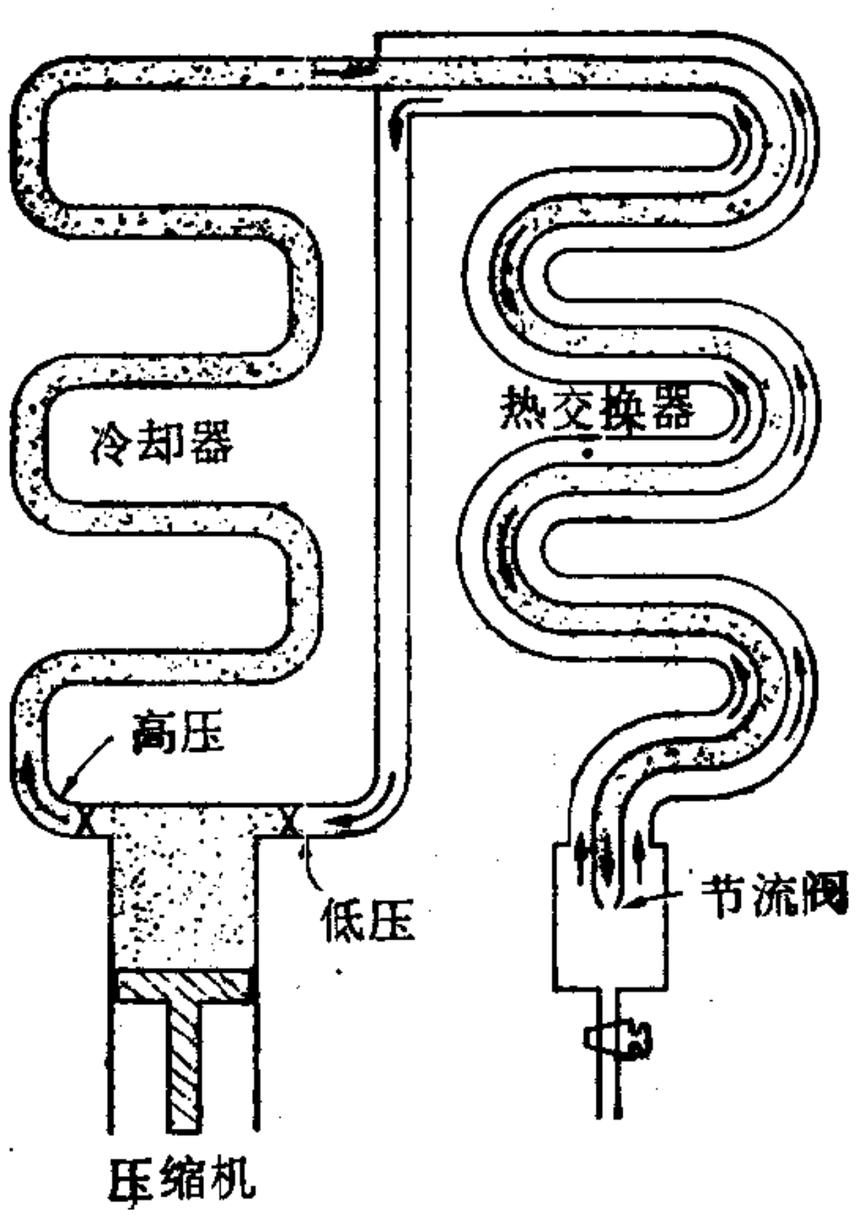


图 13-5　借助于焦耳-开尔文效应液化气体

气体预冷之后，送入双层壁长蛇形管的中央管内。节流之后，流回到围绕着中央管的外部环形区域之中。对于有效力的热交换器，当气体离开时，它的温度应仅与它进入时的温度稍有不同。为了达到这一点，热交换器必须很长并很好地绝热，并且气体应以足够的速率流过它以造成湍流，这样在反向的气流之间就有很好的热接触。

当稳定的状态终于达到时，液体以恒定的速率形成：对于供给的每单位质量气体，一定的百分数 y 被液化了，而百分

数 1 — y 回到了泵。只考虑如图 13-6 所示的热交换器和节流阀完全绝热的情形，则在过程中进入的气体的焓等于形成的 y 单位液体的焓和 $(1-y)$ 单位气体的焓之和。如果

h_i = 在 (T_i, P_i) 进入的气体之焓，

h_L = 在 (T_L, P_L) 形成的液体之焓，

和

h_f = 在 (T_f, P_f) 出现的气体之焓，

则

$$h_i = yh_L + (1-y)h_f,$$

或

$$y = \frac{h_f - h_i}{h_f - h_L}. \tag{13-3}$$

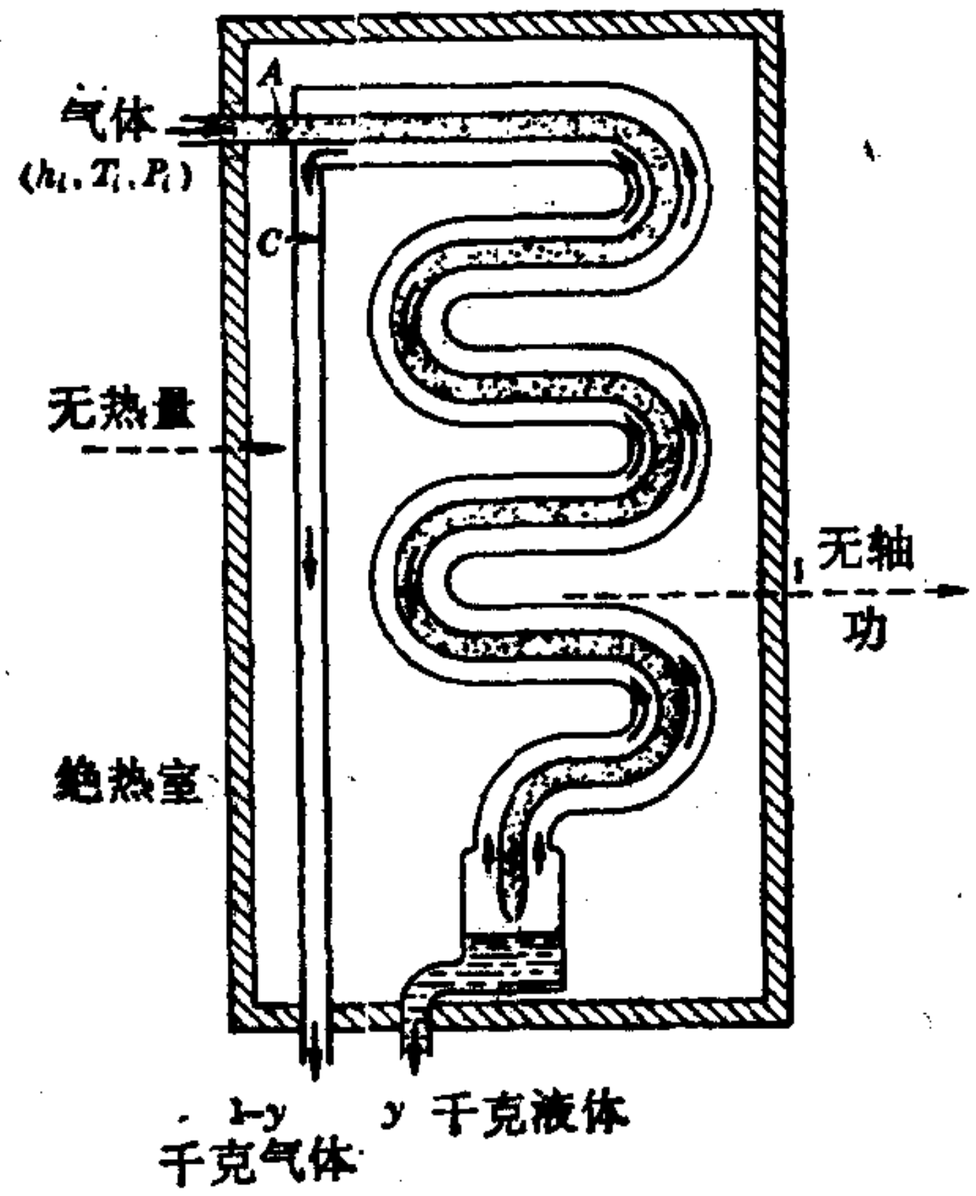


图 13-6 处于稳定状态的节流阀和热交换器

现在，在稳定状态，h_L 取决于液体上的压强，它确定了温度，因而 h_L 是不变的。h_f 取决于回管中的压强下降和 C 处的

温度，而 C 处的温度只比 A 处稍低，因而 h_f 保持不变。h_i 涉及固定的温度 T_i，但压强可以随意选择。因此，液化的百分数 y 只能随着 h_i 的变化而变化。由于

$$y = \frac{h_f - h_i}{h_f - h_L},$$

当 h_i 为极小值时，y 为极大值；由于 h_i 只随压强的变化而变化，故 h_i 为极小值的条件是

$$\left(\frac{\partial h_i}{\partial P}\right)_{T=T_i} = 0.$$

但是

$$\left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_h = -c_P\mu,$$

因此，y 为极大值时，

$$\text{在 } T = T_i \text{ 处}, \quad \mu = 0,$$

或 (T_i, P_i) 点必须位于转换曲线之上。

在设计气体液化装置时，标明等压线和等焓线的 TS 图特别有用。例如，计算在稳定状态的液化百分数 y 时，从这类图上可以直接得出三个焓 h_i，h_f 和 h_L。氢和氦的 TS 图如图 13-7 和 13-8 所示。

运用焦耳-开尔文效应实现气体的液化有两个好处：（1）不存在在低温下难于润滑的运动部分。（2）如图 13-2 和图 13-3 中的等焓曲线所示，对于给定的压力下降，温度越低，则温度下降越大。然而，为了液化氢和氦，它也有严重的缺点，即必须大规模的预冷。氢必须用液氮预冷，氦必须用液氢预冷，这就使得这些气体液化的价格昂贵。

靠着活塞或透平叶片的近似的可逆绝热膨胀，总是引起温度降低，而不论原先的温度如何。因此，如果象氦这样的气体，能够通过引擎或透平为媒介，绝热地对外作功，那么借助

干热交换器，氦气就可以不经预冷而液化。但是，这种方法的缺点是绝热膨胀造成的温度下降会随着温度的减低而减少。

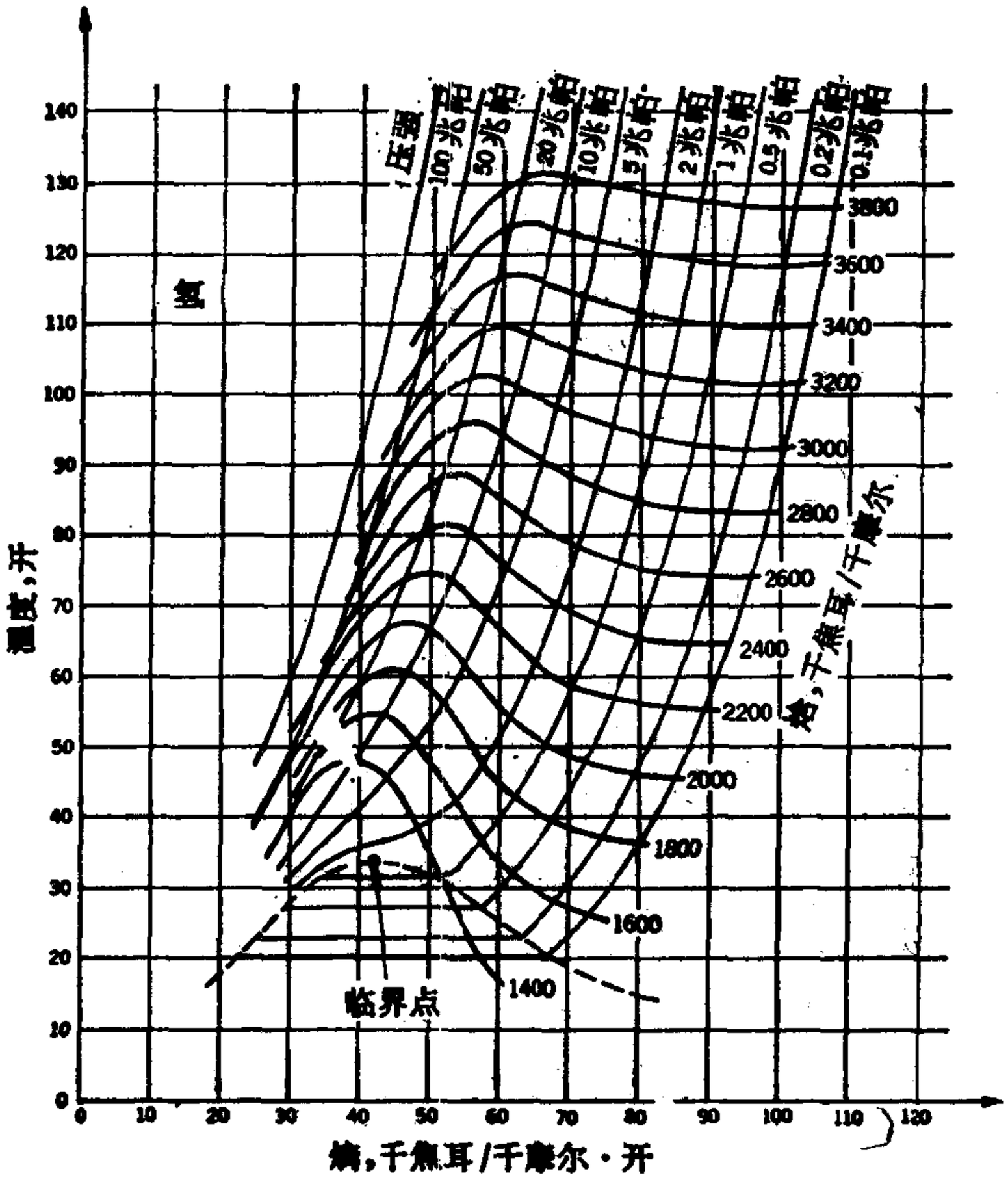


图 13-7　氢的温熵图

曾经成功地利用这两种方法的联合，即利用绝热可逆膨胀达到转换曲线之内的温度，然后利用焦耳-开尔文效应完成液化。Kapitza 借助于一个靠氦自身润滑的微型膨胀引擎，首次用这种方法液化了氦。

在气体液化领域中最有意义的进展是 Collins 氦液化器。

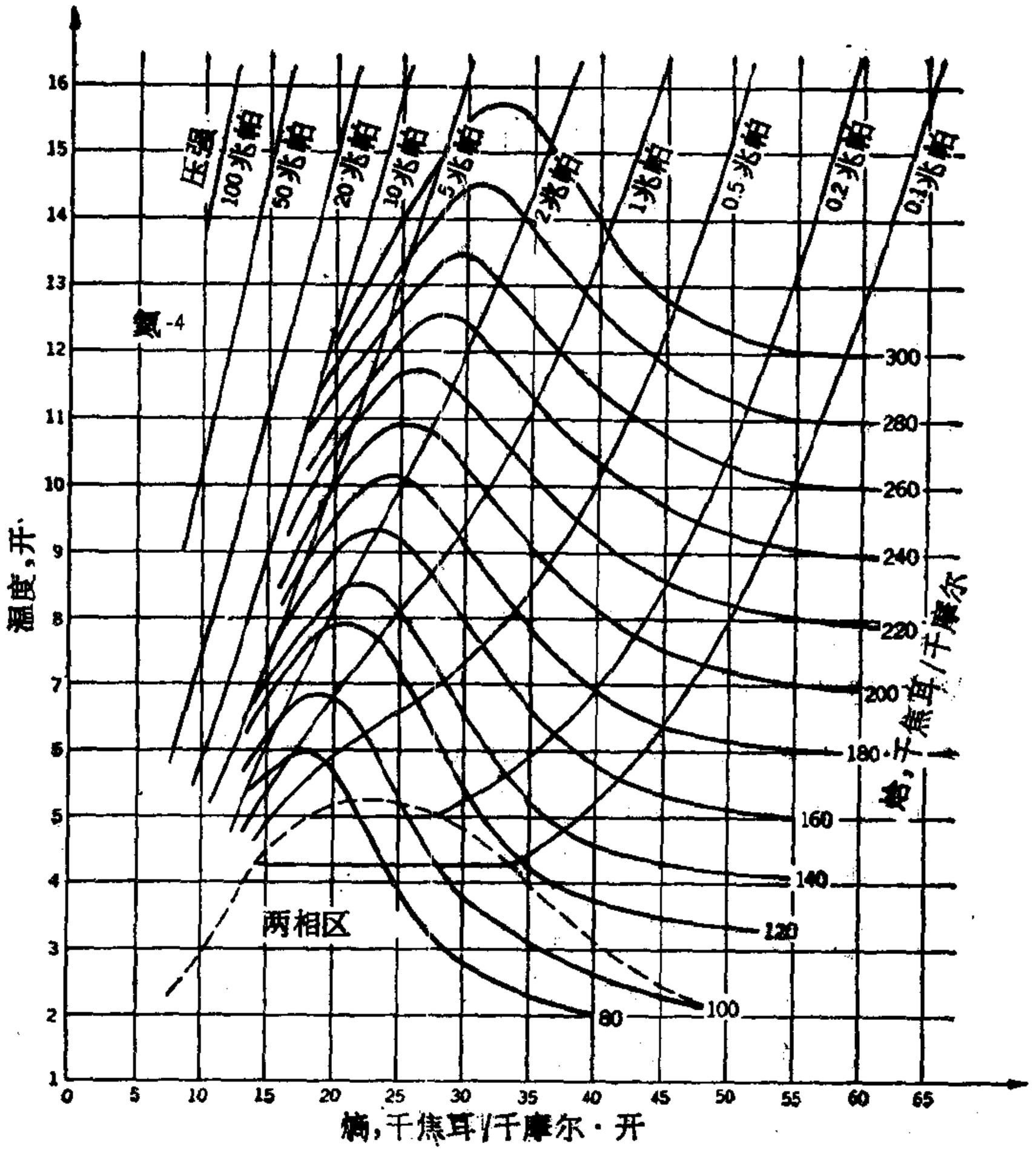


图 13-8　氮的温熵图

其中，氦在活塞式发动机内经绝热膨胀．然后，在通常的逆流热交换器中用膨胀的气体冷却进入的气体．当温度足够低时，气体经过节流阀，用焦耳-开尔文致冷，完成液化．整个装置是由四级压缩机、气柜、纯化器以及低温恒温器(包括引擎、热交换器、杜瓦瓶、真空泵和测量仪器)组成的．

为生产少量液态空气的最简单实验设备是斯特令致冷器，它已在 6-6 节描述过．

13-3 临界态

一种物质的液相和汽相，可以在恒定的温度和压强下，在从 v''（实际上全部是液体）到 v'''（实际上全部是蒸气）的广泛体积范围内平衡共存。在更高的温度和压强下，v'' 增大，v''' 减小。在临界点，这两种体积（由此还有两种密度）是一致的。在 Pv 图上，临界点是位于同一水平线上的两点彼此接近的极限位置。因此，在临界点上，临界等温线具有水平的切线，或 $(\partial P/\partial v)_{TC}=0$。由图 13-9 显而易见，临界等温线在临界点应有一拐点，由此 $(\partial^2 P/\partial v^2)_{TC}=0$。

在液相和气相共存区域之内的全部点上，包括临界点在内，三个物理性质 $c_P=T(\partial S/\partial T)_P$，$\beta=(1/v)(\partial v/\partial T)_P$ 和 $\kappa=-(1/v)(\partial v/\partial P)_T$ 都是无限大。另一方面，c_V 是有限的。因此 $\gamma=c_P/c_V$ 也是无限大。

为了测量 P_c，v_c 和 T_c 的精确值，需要精确地确定临界状态何时达到。为此，把装在体积恒定的密封管内的物质，缓慢而均匀地升温。管内注满到使分隔两相的弯月面起初接近管的顶端。按照图 13-9 中的虚线 1 → 2，当温度升高时，液体将膨胀，弯月面将随着蒸气凝聚的终了升向管的顶端。按照图 13-9 的虚线 3 → 4，如果管内注满到使弯月面的初始位置靠近底部，则弯月面将随着液体汽化的终了落到底部。为了观测临界点，管应注满到使弯月面保持在大约管的中部，如图中通过临界点的虚线所示。随着临界点的接近，由于以下因素，观察变得困难了：

1. 由于压缩系数为无限大，地球引力场从顶部到底部造成了很大的密度梯度。这一点通过从垂直和水平两种位置上观测管，可以稍加弥补。

2. 由于热容量为无限大，热平衡难于达到。需要将体系

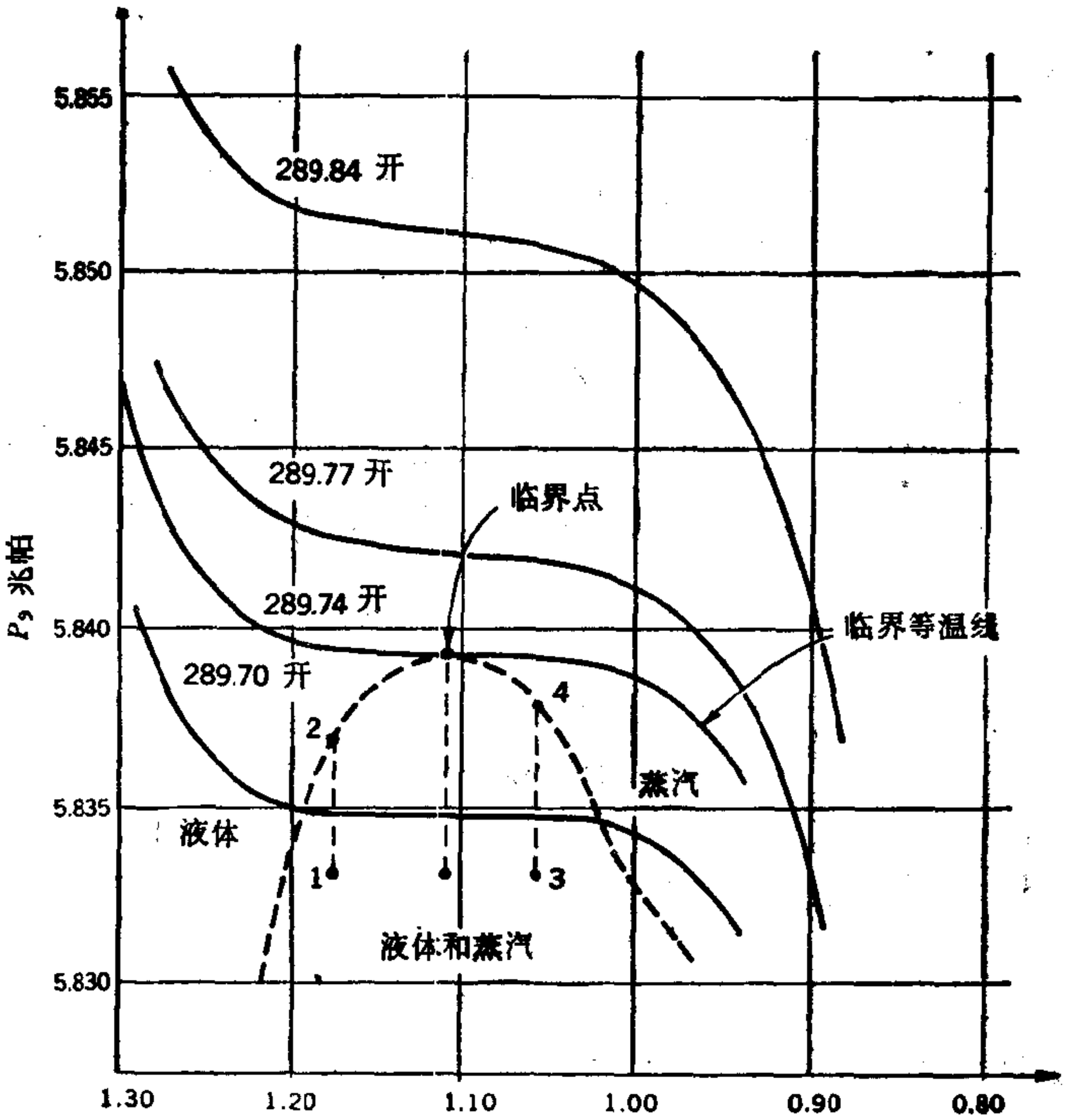


图 13-9　氙在临界点附近的等温线（H. W. Habgood 和 W. G. Schneider）

在恒温（10^{-2} 或甚至 10^{-3} 开之内）下保持一个长时间，并不断搅拌.

3. 由于热膨胀系数为无限大，体系内局部质量单元的微小温度变化会引起很大的体积变化，因此有激烈的密度涨落，它引起大量的光散射，物质变得几乎不透明了。这种现象称为临界乳光.

临界压强可以与临界温度同时测量，注意临界压强就是

弯月面消失时的压强. 然而,临界体积的确定要困难得多.通常,临界体积的测量,是通过测量尽可能接近临界温度的饱和液体和饱和蒸汽两者的密度(都是温度的函数)来实现的. 画出蒸汽密度和液体密度对温度的图形, 并画出代表这两种密度算术平均值的直线, 如图 13-10 所示. 这后一条直线通常称为直线直径 (rectilinear diameter), 实验表明它实际上是线性的. 外推到临界温度, 得出了临界密度. 差值 $\rho'' - \rho'''$ 称为有序参数, 它量度了在临界点之下流体静力学体系中粒子的微观相互作用. 在高于临界温度 T_c 的温度, 有序参数

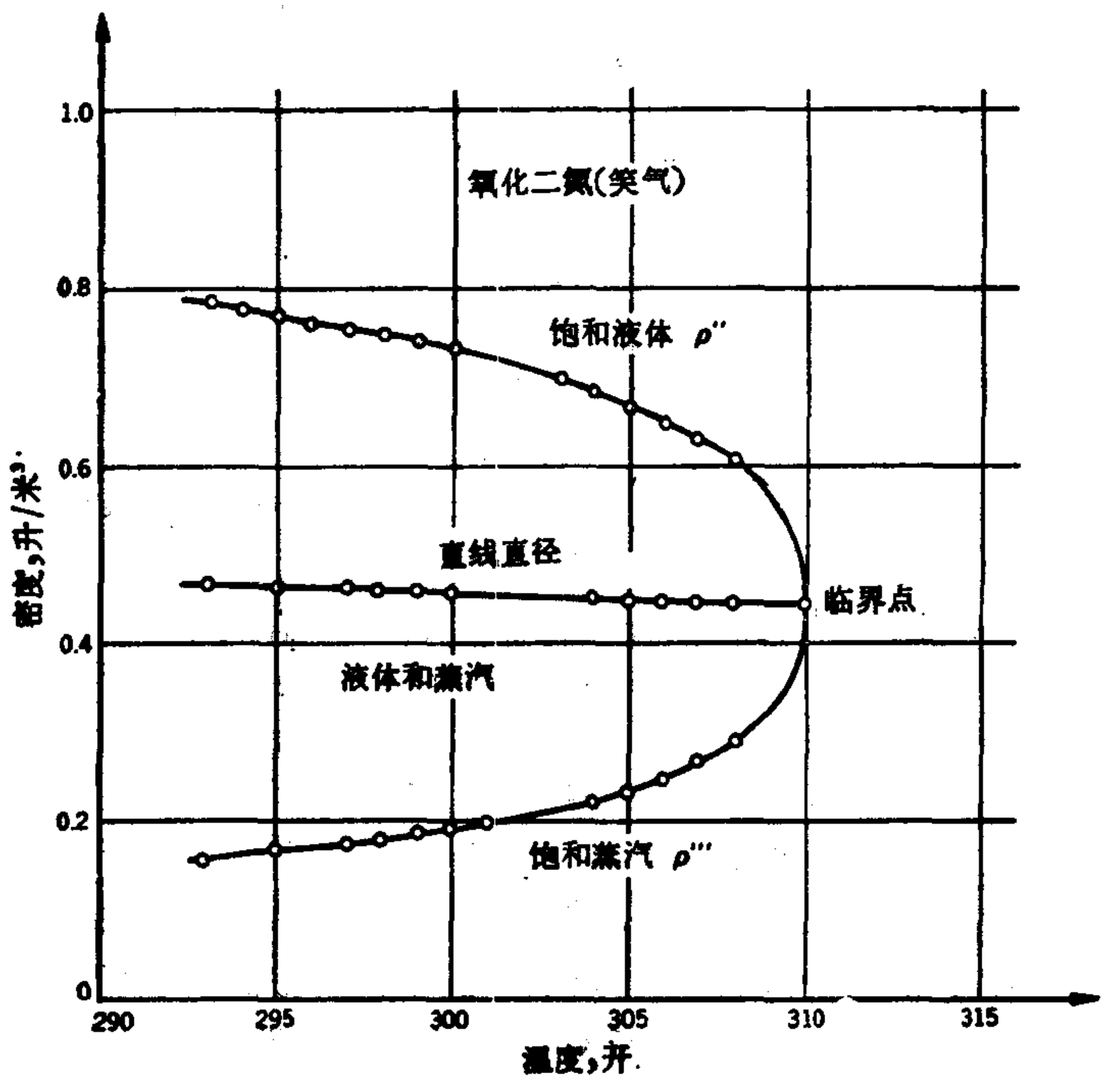


图 13-10 氧化二氮(笑气)的液体密度和蒸汽密度的测量, 外推出临界点的平均密度 (D. Cook)

$\rho'' - \rho'''$ 为零，这是因为体系处于气相，粒子之间大抵只存在着很小的相互作用和有序化。 然而，随着温度降低到临界温度，粒子聚结，形成细小的“微滴”，它比可见光的波长还要小. 当温度刚好在 T_c 之上时，微滴生长到与光的波长可相比拟的大小，光被微滴强烈散射，产生了临界乳光现象。 当温度在 T_c 之下时，密度较大的微滴从汽相中淀积出来，形成液体。在两相共存区域中，粒子间出现了一些有序化，因此有序参数不

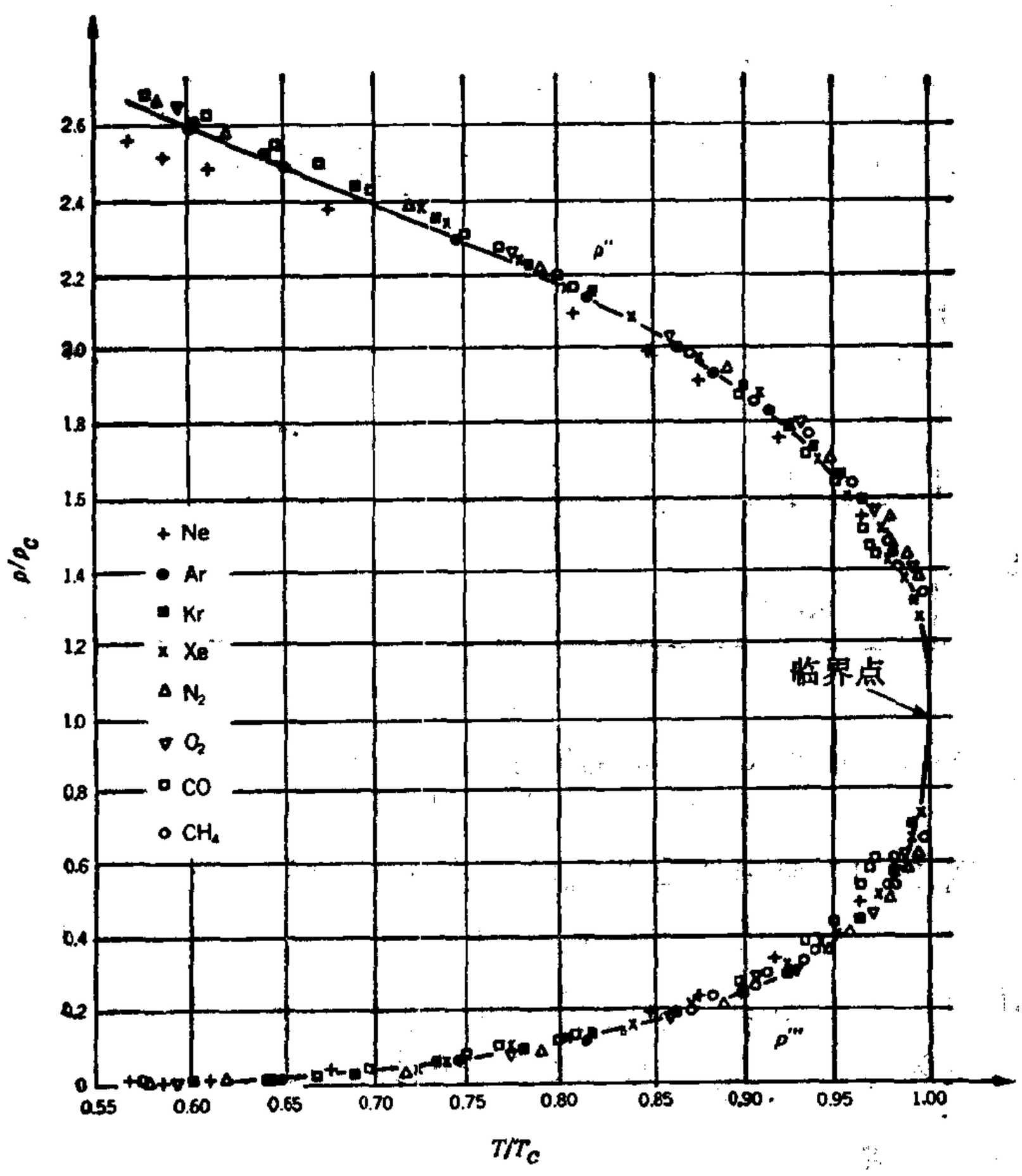


图 13-11　液相和气相共存的对比密度随对比温度的变化（E. A. Guggenheim，热力学，*Intersicence*，1967）

为零.

根据对应态定律，对比压力 $\tilde{P} = P/P_C$ 和对比密度 $\tilde{\rho} = \rho/\rho_C$ 应是对比温度 $\tilde{T} = T/T_C$ 的共同的函数. 确实，前一个关系如图 10-8 所示,而后一个关系如图 13-11 所示. 对于密度，通常讨论对比有序参数 $(\rho'' - \rho''')/\rho_c$，把它看作量 ε 的函数. ε 定义为

$$\varepsilon = \frac{T - T_C}{T_C}. \tag{13-4}$$

无量纲量 ε 量度了温度与临界温度的对比差.在图 13-12 中，对于二氧化碳,在 log - log 图上画出了作为 ε 的函数的对比有序参数，并且用到了直线直径原理，它表明 $\rho_C \sim \frac{1}{2}(\rho'' + \rho''')$.

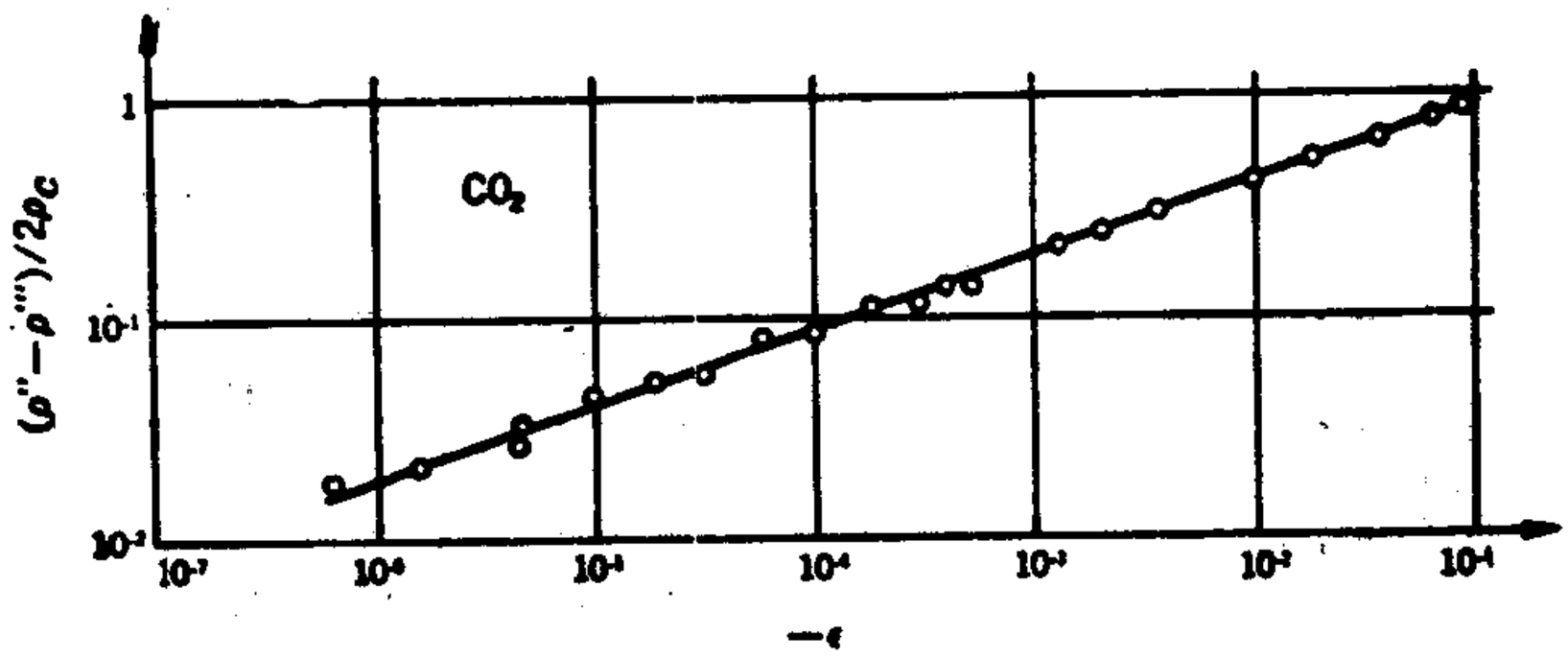


图 13-12　根据 CO_2 共存曲线的数据,画出对比有序参数之对数 (log) 随 $\log(-\varepsilon)$ 的变化 (P. Heller)

图 13-12 得出的直线意味着有序参数和 ε 之间的关系为

$$\rho'' - \rho''' \sim (-\varepsilon)^{\beta}, \tag{13-5}$$

其中斜率 β 通称临界点指数或简称临界指数. 有序参数在临界点变为零,但其他热力学变量在临界点发散.

13-4　临界点指数

13-3 节提到,在临界点，比热和等温压缩系数为无限大.

然而，关于这些精确的函数有更为详尽的数学描述，它们支配了临界点附近不同体系的行为．为此，定义六个临界点指数，用希腊字母 α, α', β, γ, γ' 和 δ 表示，它们是渐近的描绘临界点附近奇异函数所采用的标准符号．

系数 α 表征沿临界等容线计算的定容(恒定密度)比热的行为：

$$c_{V=V_C} \sim \varepsilon^{-\alpha}, \quad \varepsilon \to 0+ . \tag{13-6}$$

量 $\varepsilon \to 0+$ 表示温度 T 从上面趋近于临界温度 T_C．还可以引入一个类似的系数 α'，它表征在低于临界点温度的定容比热，即

$$c_{V=V_C} \sim (-\varepsilon)^{-\alpha'}, \quad \varepsilon \to 0-, \tag{13-7}$$

其中 α 和 α' 无须相等．

正如对应态定律所预示的那样，对于所有的简单体系，临界点指数 α 和 α' 的实验值并不相同，1967 年 Kadanoff 得出，氩的 $\alpha < 0.4$ 而 $\alpha' < 0.25$．此后，Lipa, Edwards 和 Buckingham 得出了极为精确的 CO_2 的 c_V 值，如图 13-13 所示．分析图 13-13 得出下列值：$\alpha = 0.124 \pm 0.014$ 和 $\alpha' = 0.124 \pm$

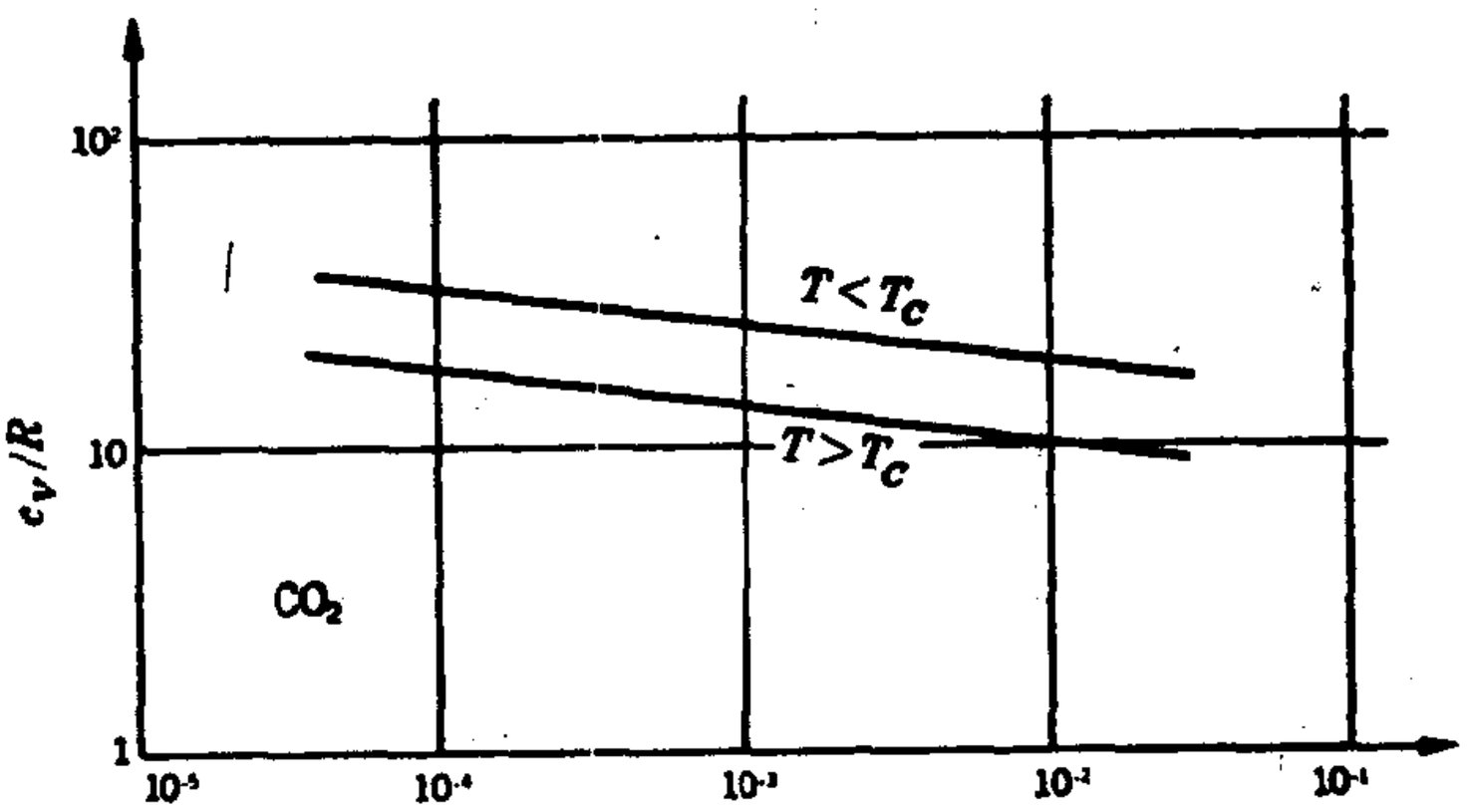


图 13-13 CO_2 的比热随 $\log(\varepsilon)$ 的变化 (Lipa, Edwards, 和 Buckingham)

0.012。

临界点指数β在13-3节中已经提到，它表征有序参数的行为，它是下述渐近函数的指数：

$$\rho'' - \rho''' \sim (-\varepsilon)^{\beta}, \quad \varepsilon \to 0 - . \tag{13-5}$$

当然，式中的函数只有在临界点以下，$\rho'' - \rho'''$不为零的区域才有意义。 CO_2 共存曲线的数据如图13-12所示，图中的结果来自五个独立的实验。Heller 算出 CO_2 的 $\beta = 0.34 \pm 0.015$。

γ和γ'这一对系数表征了等温压缩系数的行为。正象在等容比热的情形那样，当从临界温度之上或之下趋于临界温度时，描述κ的函数是不同的。在前一种情况，

$$\kappa \sim \varepsilon^{-\gamma}, \quad \varepsilon \to 0 + , \tag{13-8}$$

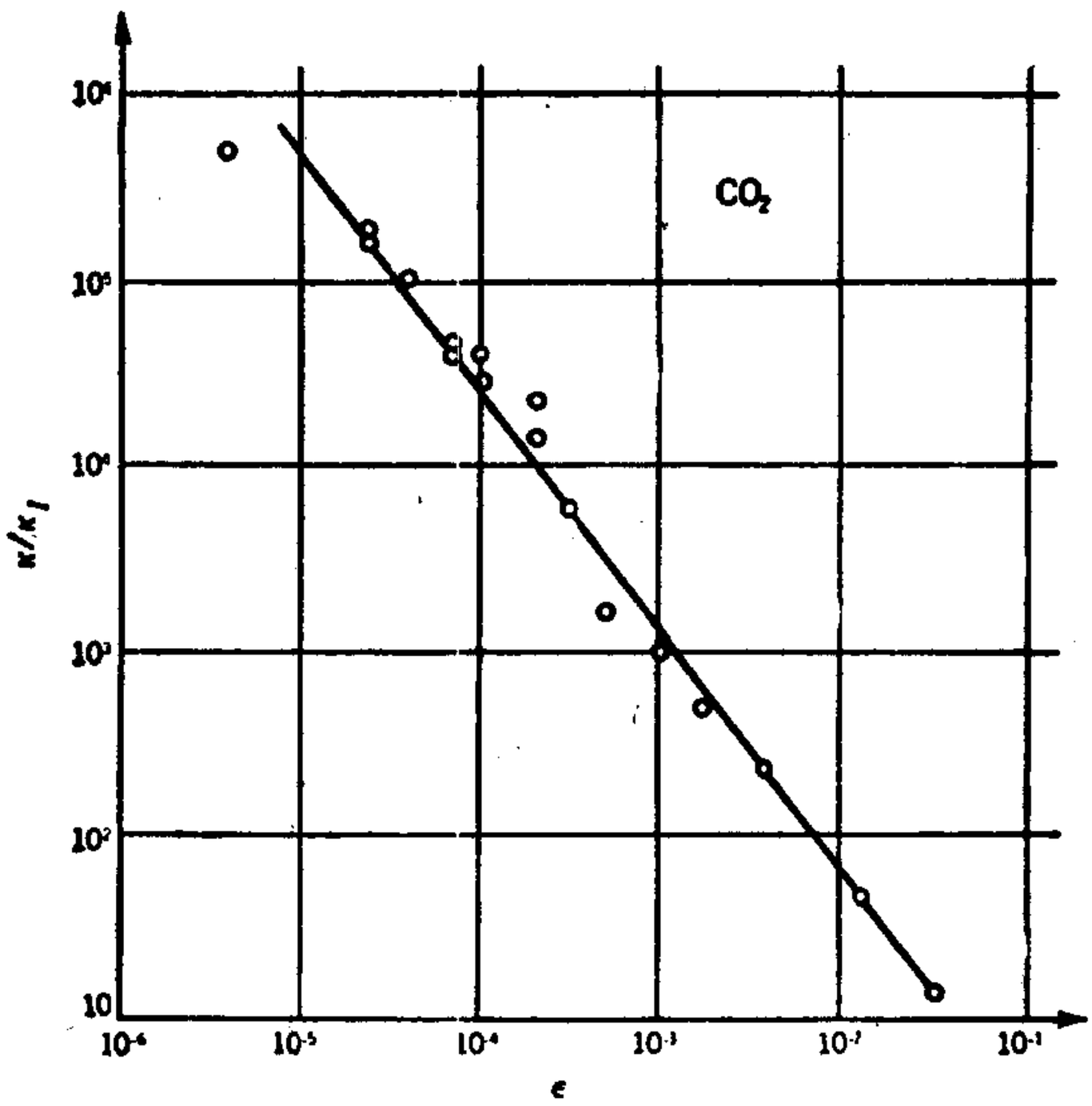


图13-14 CO_2在T_C之上的对比等温压缩系数的对数（log）随 log·(ε)的变化。归一化因子κ_I是一种理想气体的压缩系数，它的密度与温度就是CO_2在临界点的密度与温度。(P. Heller)

而在后一种情况

$$\kappa \sim (-\varepsilon)^{-\gamma'}, \quad \varepsilon \to 0-. \tag{13-9}$$

与前面一样，这两个临界指数无须相等。

以理想气体（其密度和温度为 CO_2 在临界点的密度和温度）压缩系数归一化到 κ 的二氧化碳等温压缩系数的数据如图 13-14 所示。直线的斜率给出了在 T_C 之上 CO_2 的临界指数值 $\gamma = 1.35 \pm 0.15$。在 T_C 之下的等温压缩系数可由共存曲线上液体或蒸汽的密度确定。分析 CO_2 数据得出 γ' 的值等于 1.1 ± 0.4。如果以后的实验表明两个 γ 值确实不等，那么等温压缩系数作为对比温度的函数，它的依赖关系相对于临界温度而言将是不对称的。

最后一个指数 δ 描绘临界等温线本身：

$$P - P_C \sim (\rho - \rho_C)^{\delta}, \quad \rho \to \rho_C, \tag{13-10}$$

其中总有参数 $\varepsilon = 0$。如图 13-9 所示，临界指数 δ 量度了临界等温线在临界点处的“平直性”。因为难于沿共存曲线精确测量非常接近临界点处的压强和密度，所以共存曲线的形状有点不确定。图 13-15 画出了以理想气体压强（其密度和温度为 CO_2 在临界点的密度和温度）归一化的二氧化碳的压强差，把它作为对比密度的函数。Heller 算出 δ 的值为

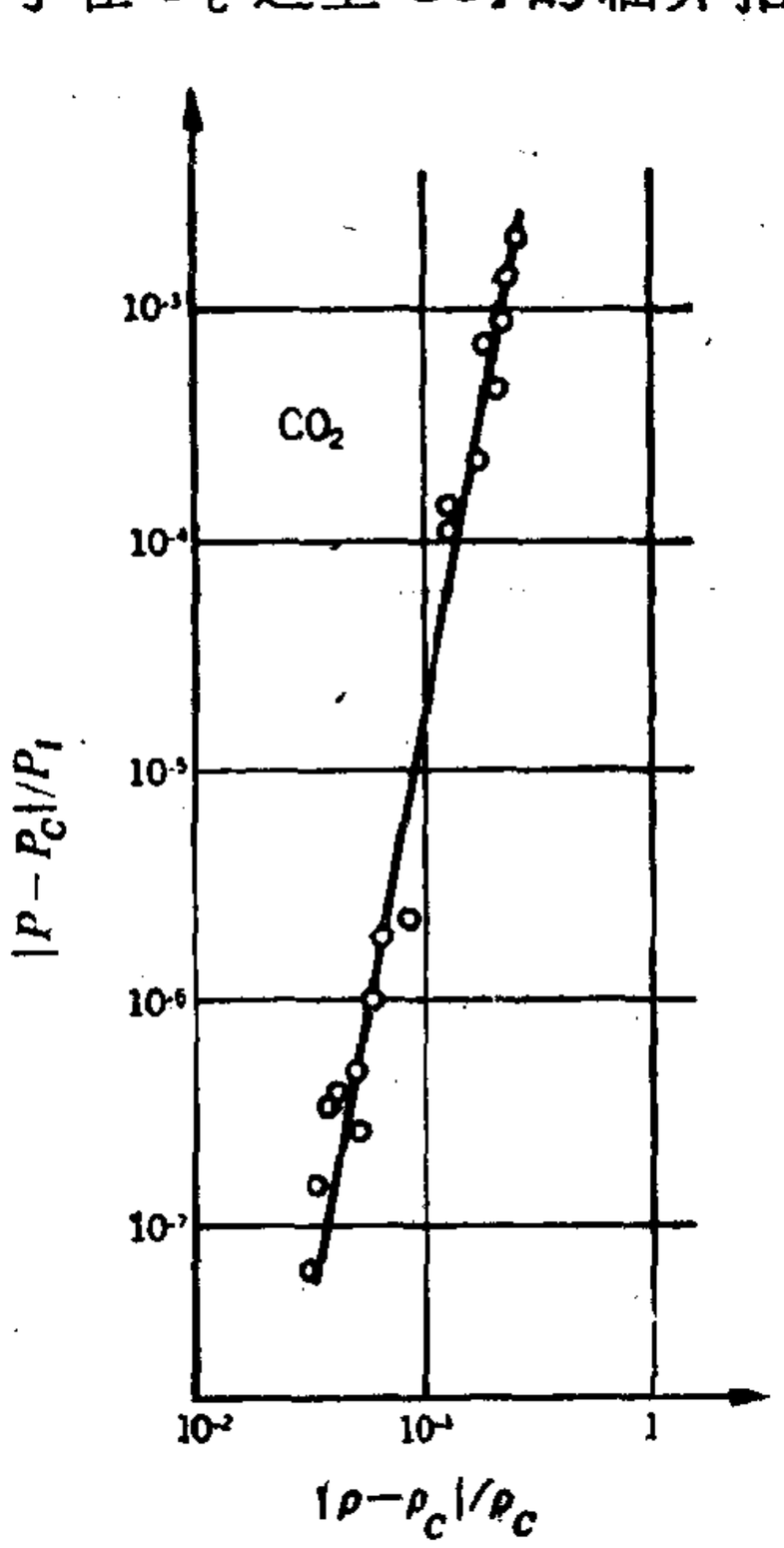


图 13-15 CO_2 对比压强差的对数（log）随对比密度对数（log）的变化。归一化因子 P_I 是具有 CO_2 临界密度和温度的理想气体的压强。（P. Heller）

$\delta = 5.0 \pm 1$. 对于图 13-9 所示的氙的数据，δ 的值为 4.4 ± 0.4，表 13-2 概述了流体静力学体系六个临界点指数的定义和条件，并列出了若干体系中这些指数的实验值.

表 13-2　流体静力学体系临界点指数概述

指数	函　数	条　件			Ar	Xe	CO_2	^3He	^4He
		ε	$P-P_C$	$\rho-\rho_C$					
α'	$C_{V=V_C} \sim (-\varepsilon)^{-\alpha'}$	<0	0	0	<0.25	<0.2	0.124	0.105	0.017
α	$C_{V=V_C} \sim \varepsilon^{-\alpha}$	>0	0	0	<0.4	—	0.124	0.105	0.017
β	$\rho''-\rho''' \sim (-\varepsilon)^{\beta}$	<0	0	$\neq 0$	0.362	0.35	0.34	0.361	0.354
γ'	$\kappa \sim (-\varepsilon)^{-\gamma'}$	<0	0	$\neq 0$	1.20	—	1.1	1.17	1.24
γ	$\kappa \sim \varepsilon^{-\gamma}$	>0	0	0	1.20	1.3	1.35	1.17	1.24
δ	$P-P_C \sim \lvert\rho''-\rho'''\rvert^{\delta}$	0	$\neq 0$	$\neq 0$	—	4.4	5.0	4.21	4.0

迄今为止所提出的各临界点指数之间唯一严格的关系是一组不等式. Rushbrooke 不等式表明

$$\alpha' + 2\beta' + \gamma' \geqslant 2.$$

由表 13-2 应注意到，绝大多数物质或是满足 Rushbrooke 不等式，或是接近满足它. 某些实验数据中的很大的不确定性，正说明那些物质不满足此不等式.

不同临界点指数之间的另一个关系是 Griffiths 不等式

$$\alpha' + \beta(1+\delta) \geqslant 2,$$

它只被表 13-2 中的某些数据所满足. 还有另外的不等式，其中有很多包括奇异函数临界点指数的不等式此处并未引入.

13-5　磁体系的临界点指数

我们已经看到，临界点指数描绘了流体静力学体系在临界点附近奇异函数的渐近行为. 另一个可以用临界点指数来分析的体系是铁磁物质. 铁磁体是由永久磁化 M 表征的，当磁场强度 $\mathscr{H}$ 为零时，M 并不为零. 当温度上升到居里点 T_C

时，磁化正比于磁场强度，即物质中止了它的铁磁性，而变成顺磁的．在居里点以上的范围内，比值 $M/\mathscr{H}$ 的温度依赖关系由居里-外斯定律描述，它是 2-12 节所描述的居里定律的修正，即

$$\frac{M}{\mathscr{H}} = \frac{C_C}{T - T_C}, \quad T > T_C. \tag{13-11}$$

式中居里常数 C_C 取决于物质的原子性质，因此各种物质的 C_C 是不同的．各种铁磁元素和化合物的居里点列于表 13-3 之中．

表 13-3　各种铁磁体的居里点

物质	T_C，开
Co	1388
Fe	1042.5
$YFeO_3$	643
Ni	631.6
CrO_2	386.5
Gd	292.5
$CrBr_3$	32.56
EuS	16.50

(13-11) 式的形式表明，可以预料在居里点会出现磁性质的奇点，即比值 $M/\mathscr{H}$ 为无限大．由于 M 的极大值是有限的(存在着饱和磁化的限制，饱和磁化是物质的全部微观磁偶极子都彼此平行的排列起来)，必须断定 $\mathscr{H} = 0$．换言之，甚至在没有外磁场时，物质仍被磁化．这种归因于内部场的“自发磁化”是铁磁体的特征．居里点 T_C 是 $T_C > T$ 的顺磁行为和 $T < T_C$ 的铁磁行为之间的界线．

通常，比较流体静力学体系与磁体系之间的类似性．作用于流体的压强 P 增加了密度 ρ，作用于磁体的磁场强度 $\mathscr{H}$ 增加了磁化 M．因此，$\mathscr{H}$ 类似于 P，M 类似于 ρ.

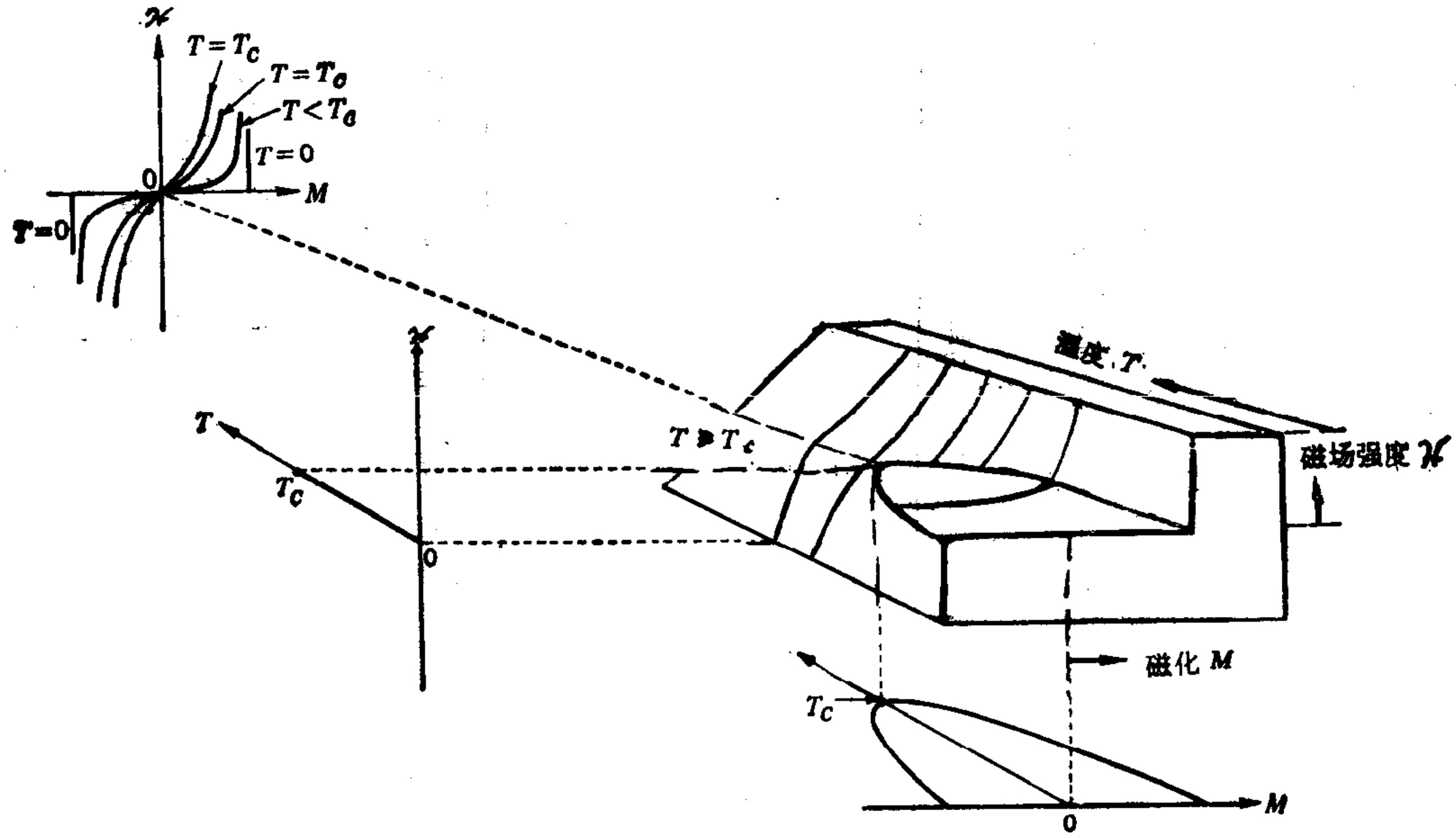


图 13-16　假设的铁磁物质的 $\mathscr{H}MT$ 曲面

图 13-16 画出的 $\mathscr{H}MT$ 曲面类似于图 2-3 和图 2-4 中所画的流体静力学体系的曲面。在远大于 T_C 的温度，遵循居里定律，于是等温线由 (2-13) 式给出：

$$\frac{M}{\mathscr{H}} = \frac{C_C}{T}.$$

随着温度减小到 T_C 附近，(13-11) 式的居里-外斯定律描绘了等温线的行为。低于 T_C，没有简单的分析表达式可以描绘 $M/\mathscr{H}$ 的温度依赖关系。实际上，在如图 13-16 中曲线的平坦段所示的区域内不存在稳定状态。$\mathscr{H}MT$ 曲面在 $\mathscr{H}M$，$\mathscr{H}T$ 和 MT 平面上的投影如图 13-17 所示。

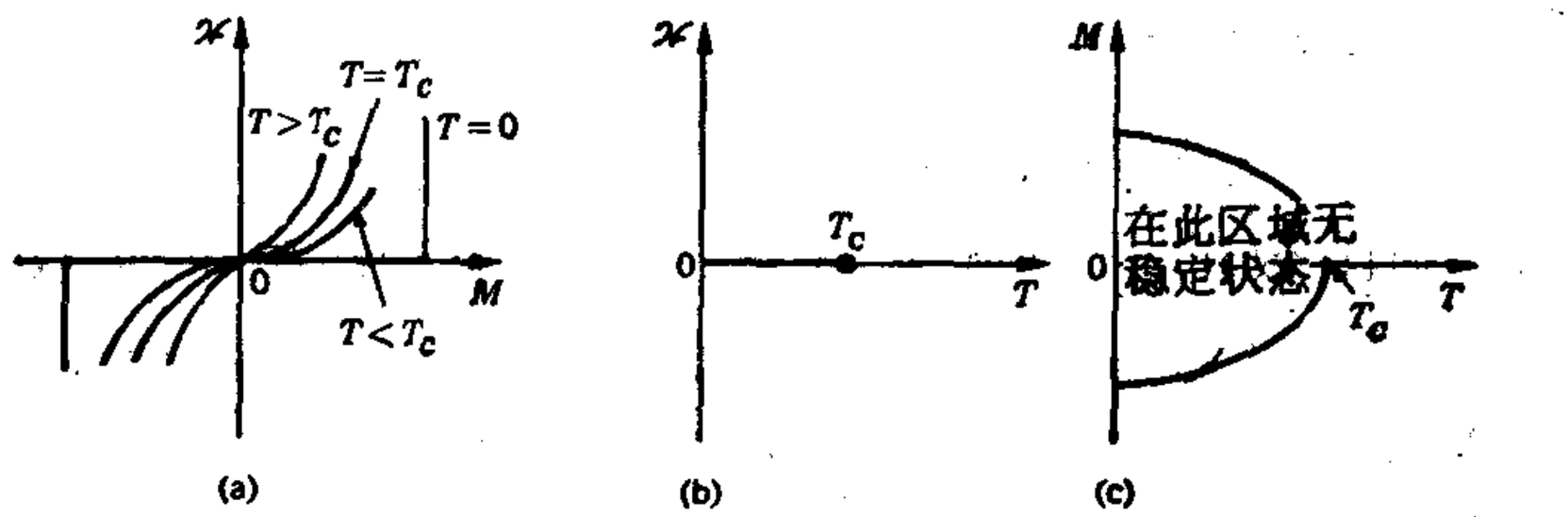


图 13-17 假设的铁磁物质的 $\mathscr{H}MT$ 曲面在 (a) $\mathscr{H}M$ 平面、(b) $\mathscr{H}T$ 平面和 (c) MT 平面上的投影

对于流体静力学体系，有序参数定义为液体和蒸汽密度之差。对于磁体系，有序参数是在零磁场强度 $\mathscr{H}$ 的磁化 M。同样，流体静力学体系的等温压缩系数 k 类似于等温微分磁化率 χ'，后者定义为

$$\chi' = \left(\frac{\partial M}{\partial \mathscr{H}}\right)_T. \tag{13-12}$$

最后，流体的等容比热为在恒定磁场强度的比热所取代。

三个磁函数——比热，有序参数和微分磁化率——在居里温度 T_C 全都有奇异行为，相应的六个临界点指数分别是 $\alpha', \alpha, \beta, \gamma', \gamma$ 和 δ。表 13-4 提供了磁体系临界点指数的概

况，并列出了某些铁磁物质的实验值.

表 13-4　磁体系临界点指数概况

指数	函　数	条　件			Fe	Ni	Gd	$CrBr_3$
		ε	$\mathscr{H}$	M				
α'	$C_{H=0}\sim(-\varepsilon)^{-\alpha'}$	<0	0	0	−0.12	−0.10	—	—
α	$C_{H=0}\sim\varepsilon^{-\alpha}$	>0	0	0	−0.12	−0.10	—	—
β	$M\sim(-\varepsilon)^{\beta}$	<0	0	$\neq0$	0.34	0.33	—	0.365
γ'	$\chi'\sim(-\varepsilon)^{-\gamma'}$	<0	0	$\neq0$	1.33	1.32	1.33	—
γ	$\chi'\sim\varepsilon^{-\gamma}$	>0	0	0	1.33	1.32	1.33	1.215
δ	$\mathscr{H}\sim\lvert M\rvert^{\delta}$	0	$\neq0$	$\neq0$	—	4.2	4.0	4.3

13-6　高级相变

升华、气化和熔解等过程称为一级相变，因为在转变期间吉布斯函数的一级微商 $S=-(\partial G/\partial T)_P$ 和 $V=(\partial G/\partial P)_T$ 经历了有限的变化. 反之，有很多相变，在相变终了时的熵和体积与相变开始时相同. 在这类相变中，T, P, G, S 和 V 保持不变，因此 H, U 和 F 也保持不变. 如果 C_P, k 和 β 在这种转变中经历有限的变化，则由于

$$\frac{C_P}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P=\frac{\partial}{\partial T}\left(-\frac{\partial G}{\partial T}\right)=-\frac{\partial^2 G}{\partial T^2},$$

$$\kappa V=-\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T=-\frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)=-\frac{\partial^2 G}{\partial P^2},$$

和

$$\beta V=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)=\frac{\partial^2 G}{\partial T\partial P},$$

吉布斯函数的二级微商将有有限的变化. 这种转变称为二级相变. 这种转变是厄任费斯脱首先提出的，他导出了两个表示 S 和 V 不变性的简单方程. 对于二级相变，G 和 S 随温度的变化如图 13-18 所示.

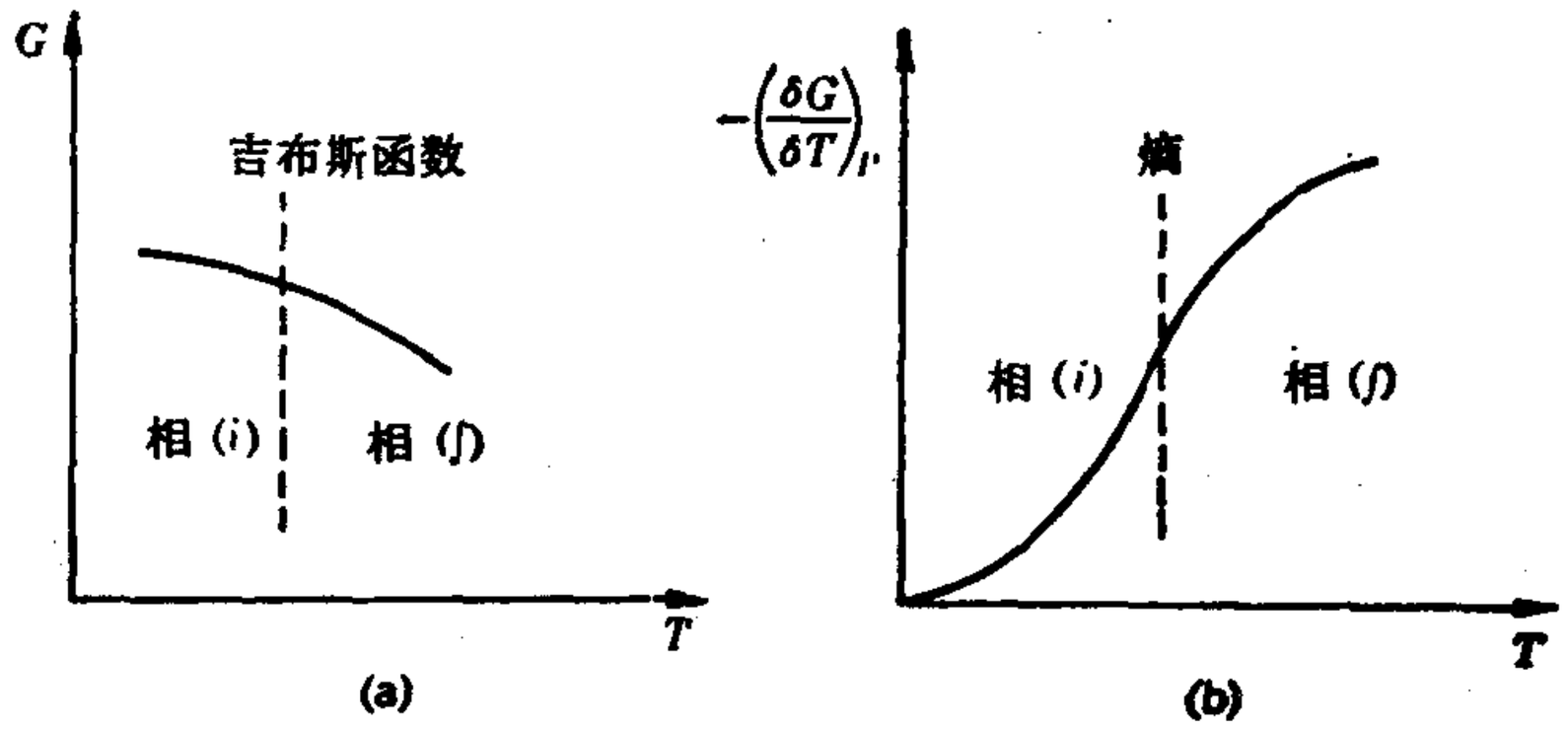


图 13-18　二级相变的特征.（a）吉布斯函数，（b）熵

开始时认为，将会有许多二级转变的例子；但是在尽可能接近转变温度（有时在百万分之一度之内）所作的实验测量，均未发现 C_P 或 β 在相变开始或终了时达到过有限值。二级相变可能只有一个例子，即在零磁场下从超导电性到正常导电性的变化。

迄今为止，最重要的高级相变称为 λ 转变，其特征如下：

1. T, P 和 G 保持恒定。

2. S 和 V（还有 U, H 和 F）保持恒定。

3. C_P, β 和 κ 均为无限大。

如图 13-19 所示的 C_P 对 T 变化的曲线，足以区别三类转变。“λ 转变”的名称是因为在第三幅图中 $C_P \sim T$ 曲线的形状很象希腊字母 λ。在许多 λ 转变的例子中有：（1）合金的“有序-无序”变化；（2）在某些晶体，例如罗谢耳盐中，铁电性的突然开始；（3）在居里点，从铁磁性到顺磁性的转变；（4）晶体点阵中离子取向的变化，例如氯化铵的转变；以及最重要的——(5)在通称 λ 点的温度和相应的压强下，从普通的液态氦（液氦 I）到超流氦（液氦 II）的转变。

由图 13-19 a 可见，当处于任意一相的物质趋近于发生一级相变的温度时，它的 C_P 一直到转变温度都保持有限。仅

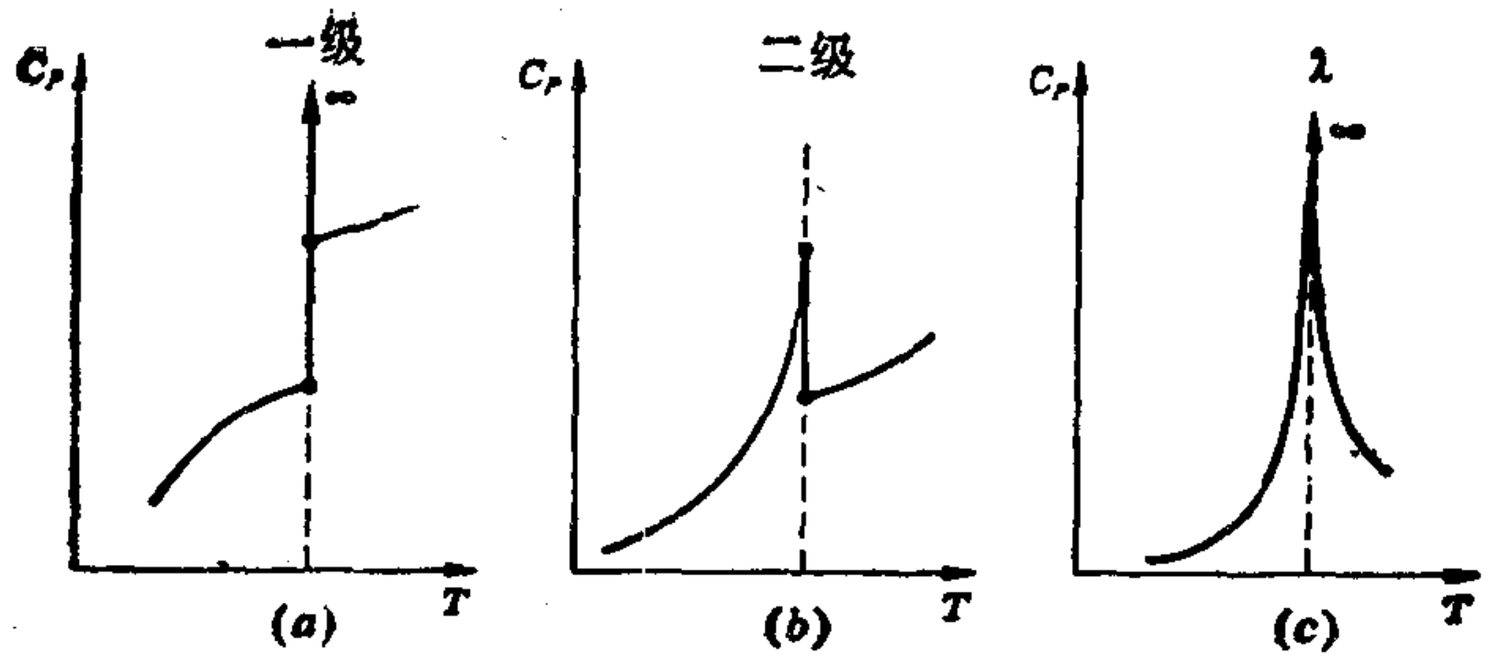


图 13-19　三类相变之间可以区分的特征. (*a*) 一级, (*b*) 二级, (*c*) λ

当极小量的另一相出现时，C_P 才变为无限大，并且在这发生之前，它的行为没有任何进入事变的明显征兆.然而，在 λ 转变

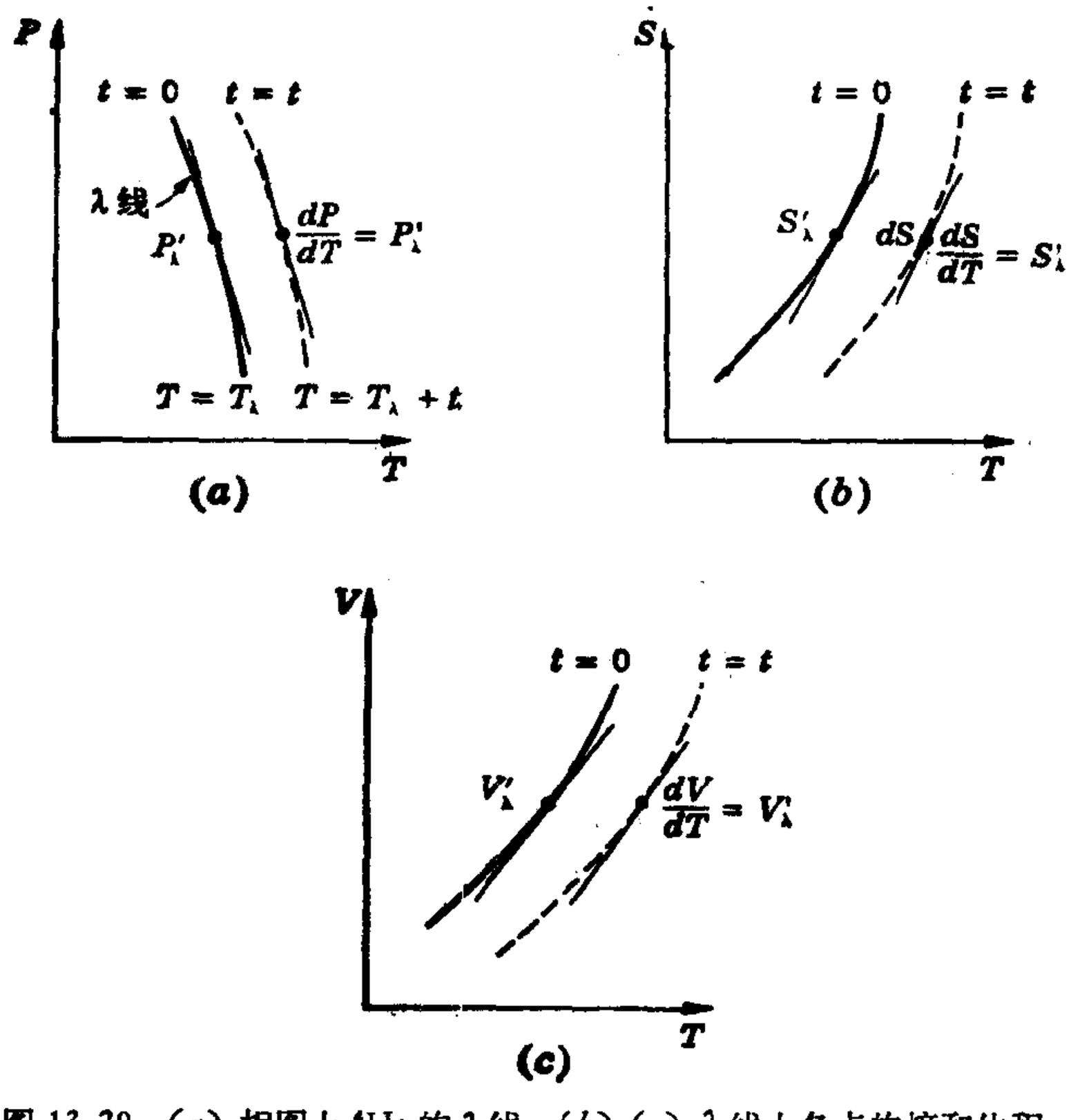


图 13-20　(*a*) 相图上 ^{4}He 的 λ 线. (*b*) (*c*) λ 线上各点的熵和体积. 在 λ 线之上(或之下)，与它有微小温度差 t 的曲线的斜率与 λ 线上相应点的斜率相同

的情形，如图 13-19c 所示，显然在达到转变点之前，尽管物质的形式只有一相，C_P 就开始上升，“提前”进入了相变．因为经历 λ 转变的物质的分子彼此强烈地相互作用，甚至当距离超出最近邻分子的间距之外时，仍有强烈作用，所以严格的统计处理极为困难．已经得出数学解的一个物理过程是铁磁性到顺磁性的转变，这是按照所谓二维伊辛模型的简单模型得出的．结果表明，在 λ 转变出现之前，有典型的 C_P 的提前增长．

在 ^{4}He 中发生 λ 转变时的温度和压强所构成的 λ 线，如图 13-20 a 的相图所示．如果我们定义一个新的变量 t，

$$t = T - T_\lambda,$$

则在 λ 线上任一点的斜率 $dP/dT(=P'_\lambda)$，应与温度为 $T = T_\lambda + t$ 的平行曲线上相应点的斜率相同．这是因为用 $t = t$ 标记的虚曲线只是把 λ 线向右移动了距离 t．我们仅限于极小的 t 值．

在图 13-20 b 的熵曲线上，以 $t = t$ 标记的虚曲线的斜率与 $t = 0$ 曲线上相同压强点的斜率 (S'_λ) 相同，这是因为 t 极小．同样的结果在图 13-20 c 的体积图上也正确．记住这些事实，让我们用第二 TdS 方程表示图 13-20 b 虚的熵曲线上的微小熵变，图中 $T = T_\lambda + t$．用小写字母表示每摩尔的量，则

$$ds = \frac{c_P}{T}\,dT - v\beta dP,$$

或

$$\frac{c_P}{T} = \frac{ds}{dT} + v\beta\,\frac{dP}{dT}.$$

由于 ds/dT 和 dP/dT 分别与 $T = T_\lambda$ 处曲线上相应点的斜率相同，故有

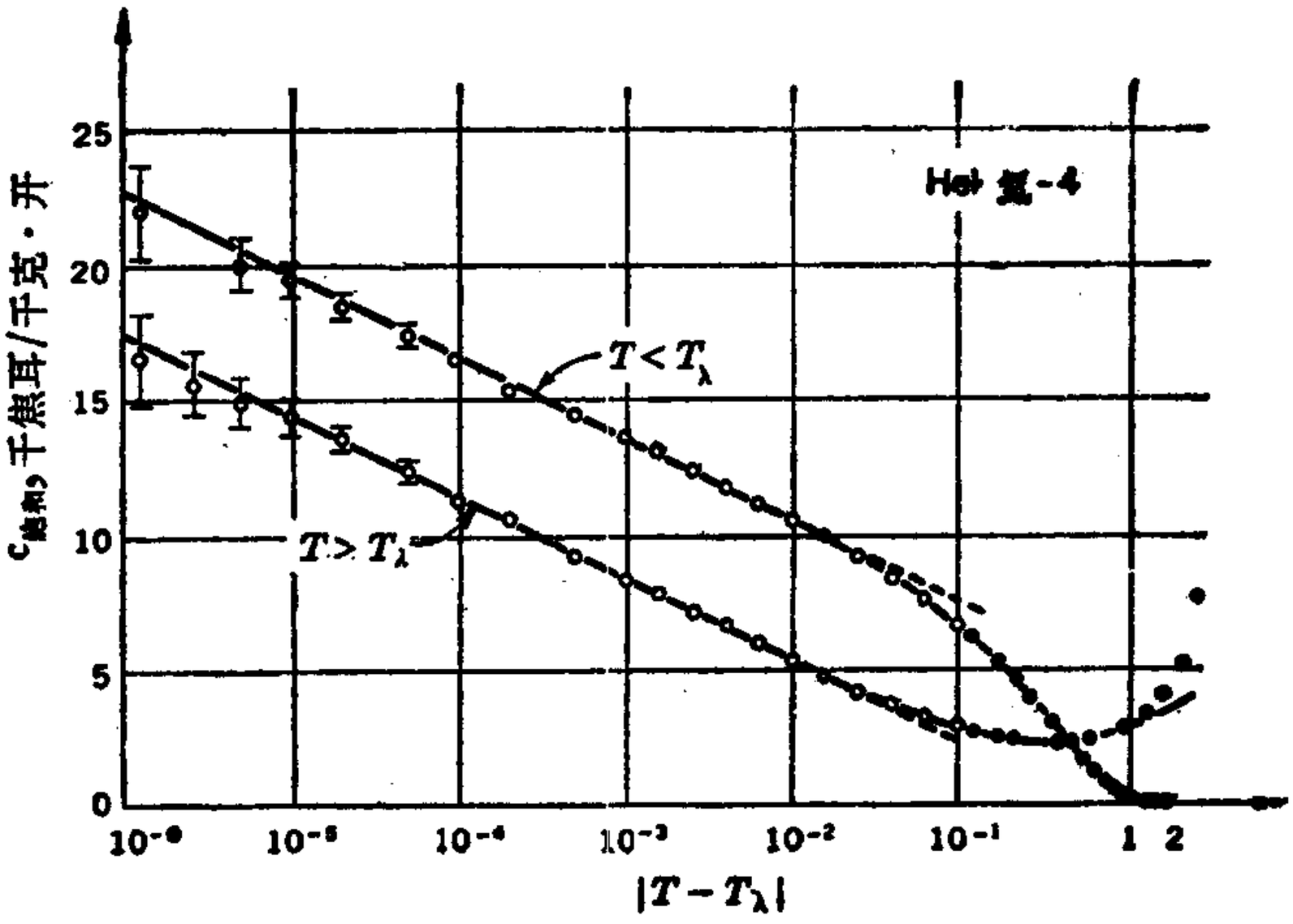


图 13-21　液氦 II 的比热对 $\log|T - T_\lambda|$ 图 (Kellers, Fairbank 和 Buckingham; Hill, Lounsamaa 和 Kojo; 以及 Kramers, Wasscher 和 Gorter)

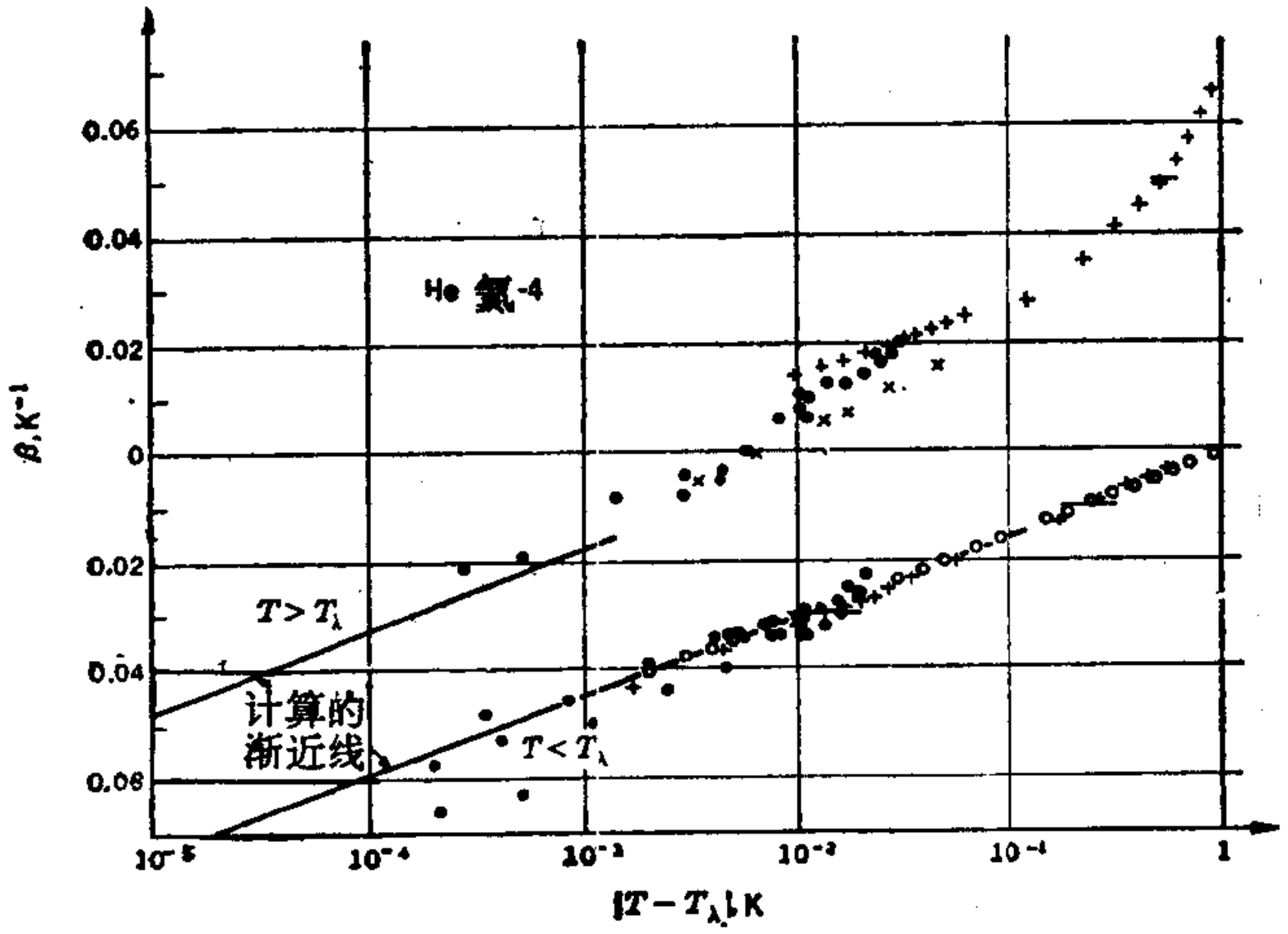


图 13-22　液氦 II 的体膨胀系数对 $\log|T - T_\lambda|$ 图 (Atkins 和 Edwards; Chase 和 Maxwell; Kerr 和 Taylor)

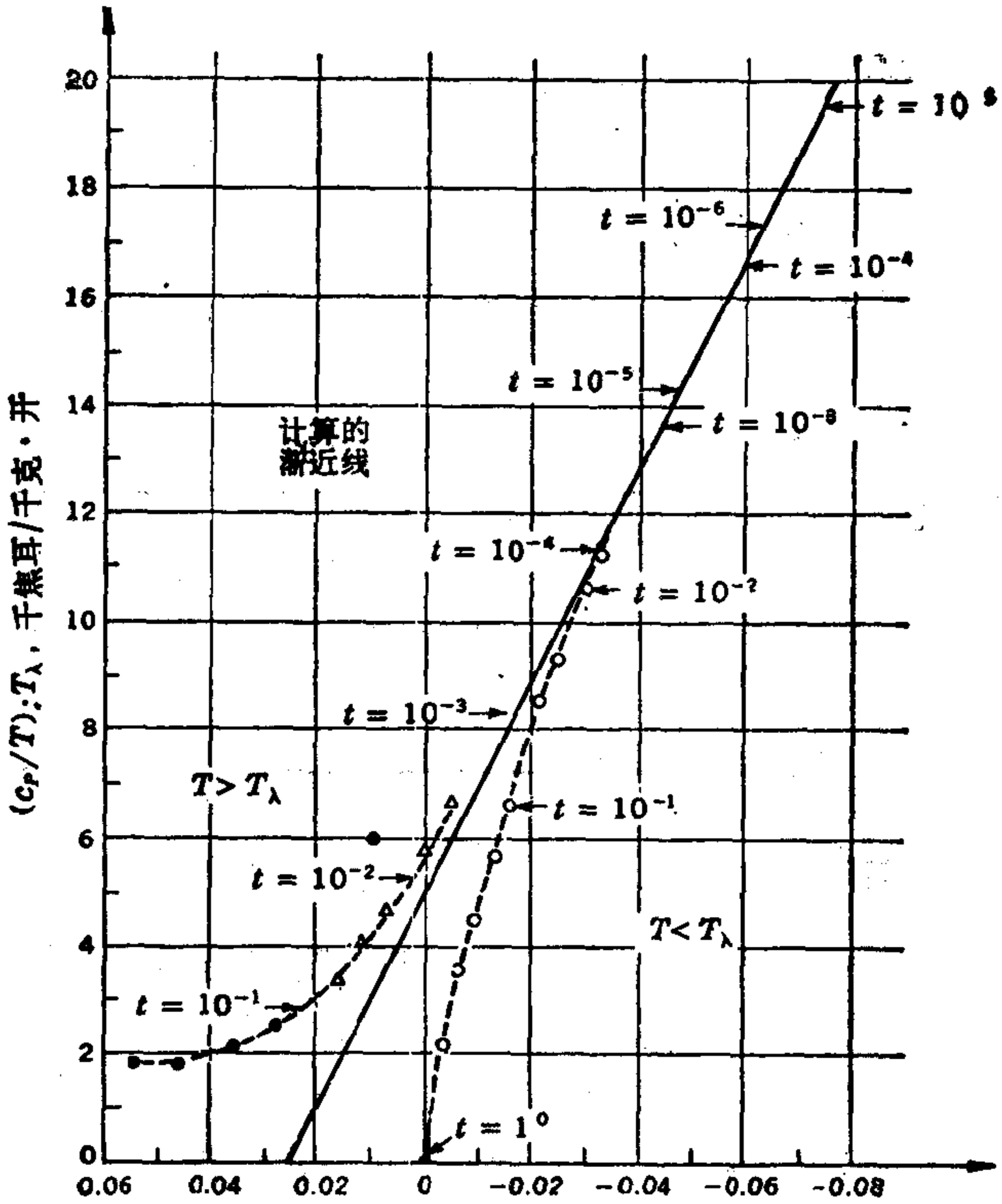


图 13-23　液氦 II c_P/T 和 β 之间的直线关系

$$\frac{c_P}{T} = s'_\lambda + v\beta P'_\lambda. \tag{13-13}$$

此式无论 $T > T_\lambda$ 或 $T < T_\lambda$ 都对，它表明随着转变的接近（无论从上面或从下面）c_P/T 应随 $v\beta$ 线性地变化，斜率为 P'_λ。把 t 用作一个方便的参量，从实验上测量作为 t 的函数的 c_P 和 β，再联合起来，就可得出 c_P/T 和 $v\beta$ 间的线性关系。因为液氦的 c_P 不便于测量，通常测量恒定饱和的摩尔热容量 c_S，再从本章末习题中可以找到的一个简单关系式算出 c_P。在

液氦的情形，修正是很小的.

液氦 II 的 c_S(与 c_P 相等)随 t 的变化如图 13-21 所示，液氦 II 的 β 随 t 的变化如图 13-22 所示. 图中表示 λ 转变特征的对 $\log t$ 的依赖关系，甚至一直展现到 $t = 10^{-6}$ 开. 预期的 c_P/T 和 $v\beta$ 之间的线性关系如图 13-23 所示. 在 λ 线上三个点的某些数值在表 13-5 中给出.

表 13-5　在 ^{4}He λ 线上三点处的各量

P_λ, 千帕	T_λ, 开	ρ_λ, 千克/米^3	$(dP/dT)_\lambda$ 兆帕/开	$(2v/\partial T)_\lambda$ 1/千摩尔·开	$(\partial s/\partial T)_\lambda$ 千焦耳/摩尔·开
5.035	2.177	146.2	−11.25	51.1	10.9
1487	2.00	167	−7.1	11.0	3.8
3013	1.763	180.4	−5.58	5.3	2.7

13-7　液氦和固氦

同一物质的三相可以共存的任何温度和压强都是三相点. 水以及许多其他物质有若干三相点，但只有一个固相、液相、气相平衡的三相点. 已经研究过的每一种物质都具有这样一个三相点，但氦除外. 随着液态 ^{4}He 蒸汽的抽出，剩下的液体更冷了；从而在 λ 点，形成了液氦 II，因此 λ 点可以看作是液态 I、液态 II 和蒸气的三相点，如图 13-24 所示.

液氦的零点能量约为 210 焦耳/摩尔，或者约为气化热的三倍. 如果形成晶体，则处于其自身蒸气压之下时，它是不稳定的；因此，随着液氦上面蒸气的抽出，氦仍保持为液态，直至达到最低温度(~10^{-6} 开)为止. 为了产生固态氦，必须使氦原子更紧密的靠在一起，达到吸引力可以产生内聚性的目的. 这要求压强增为 25 大气压之上，因此存在一种两个液态和一个固态平衡共存的上三相点. 实际上，图 13-24 的相图表明存在着两种不同晶体结构的固态 ^{4}He，即六角密堆积(缩写为

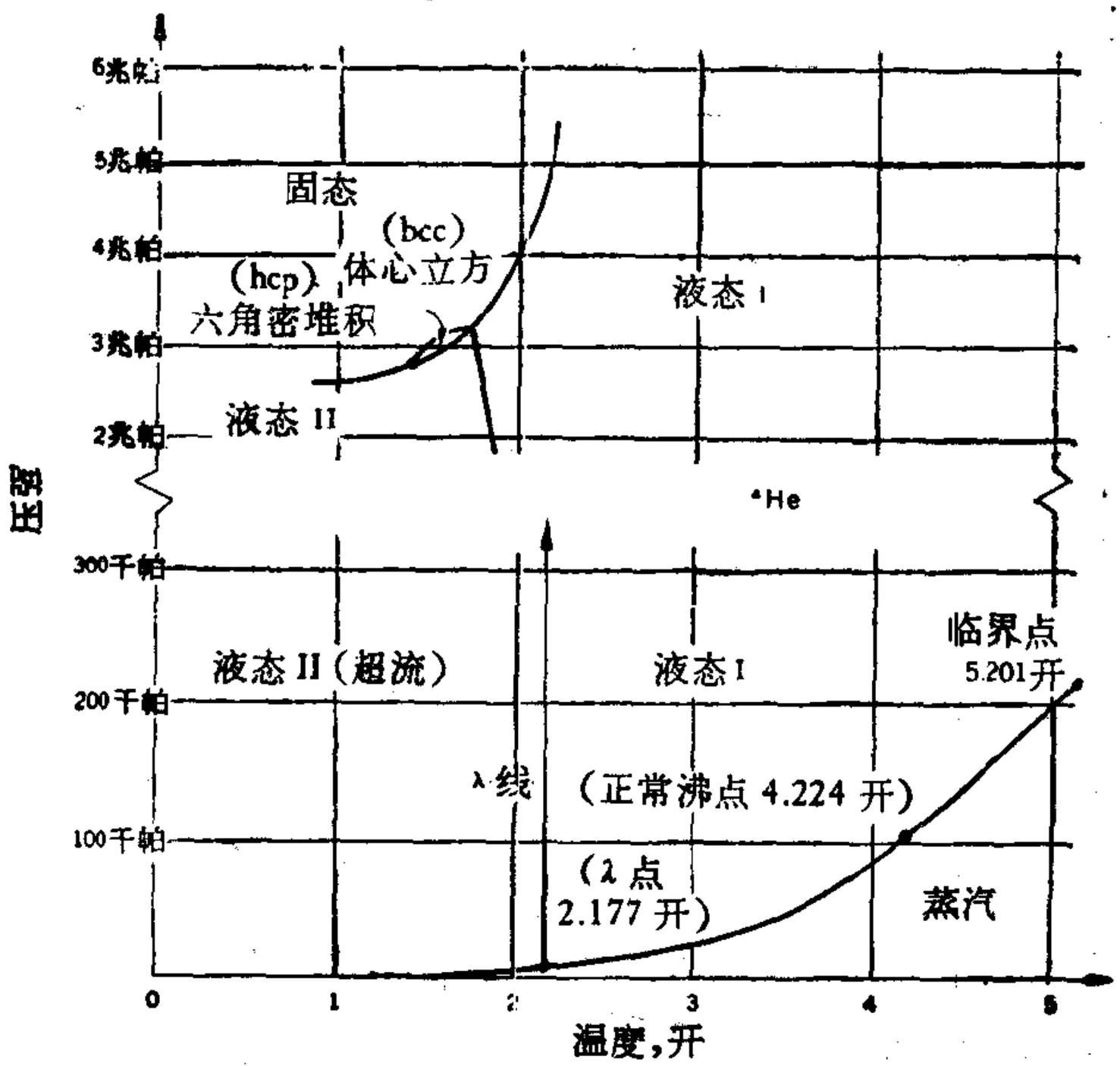


图 13-24 ^4He 的相图

hcp) 和体心立方 (缩写为 bcc).

与 ^4He 一起，约有百万分之一的轻同位素 ^3He，如图 13-25 所示. 它有三个十分惊人的特性:

1. ^3He 的正常沸点为 3.2 开(在正常沸点的蒸汽压为 101 千帕)，因此抽去 ^3He 蒸气可能产生的温度比由 ^4He 所能得出的还要低. 这样，把 ^3He 的蒸气压减低到 3.2 帕，可以达到 0.4 开的温度. 而用 ^4He 达到同样的温度须将蒸气压降低到 3.6×10^{-5} 帕，这是绝对做不到的.

2. ^3He 根本不具有三相点.

3. 熔解曲线是在固态和液态 ^3He 处于平衡时，代表平衡温度和压强的那些点的轨迹，它约在 0.3 开出现极小值.

液态 ^4He 和液态 ^3He 两者都在约 1 开以上的温度显示出

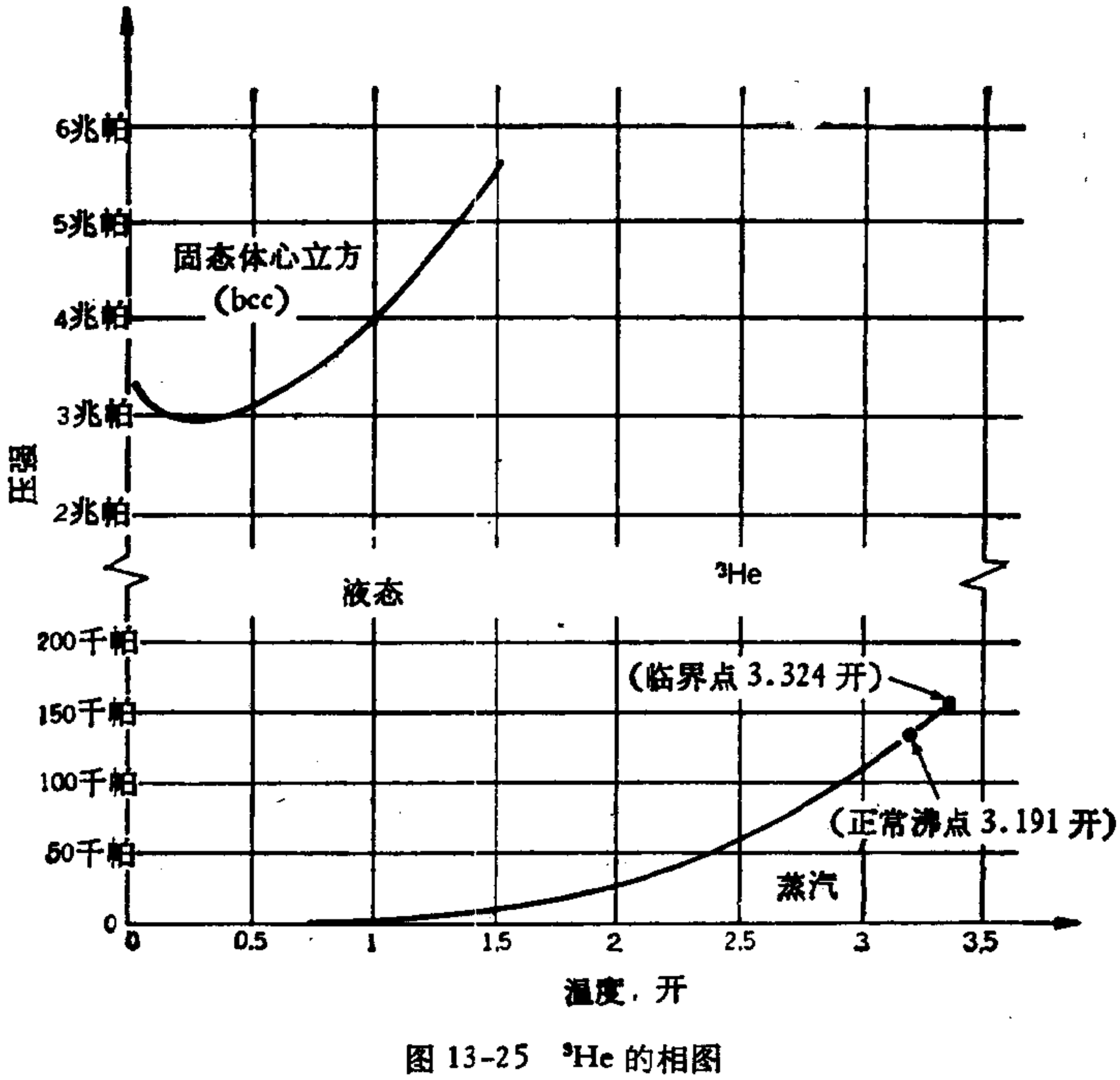


图 13-25 ^3He 的相图

负的热膨胀系数.

在从 10 到 500 兆帕的高压范围，在 ^3He 和 ^4He 中都形成了另一种晶体结构，如图 13-36 所示. 曾经测量过这些固体的热容量，并发现它们遵循德拜 T^3 定律，德拜 Θ 取决于 T 和摩尔体积 v. 这样一种温度依赖关系能够外推到零温度，因此可以研究 Θ_0 的体积依赖关系. 这在图 13-27 中示出，这些曲线具有双重目的:

1. 应用习题 12-2 的结果，即晶体的零点能量为 $\frac{4}{8} R\Theta_0$，人们可以计算固态氦的零点能量，并把它和液态氦的相比较. 当 $\Theta_0 = 30$ 开时，$\frac{9}{8} R\Theta \sim 270$ 焦耳/摩尔，而当 $\Theta_0 = 110$ 开

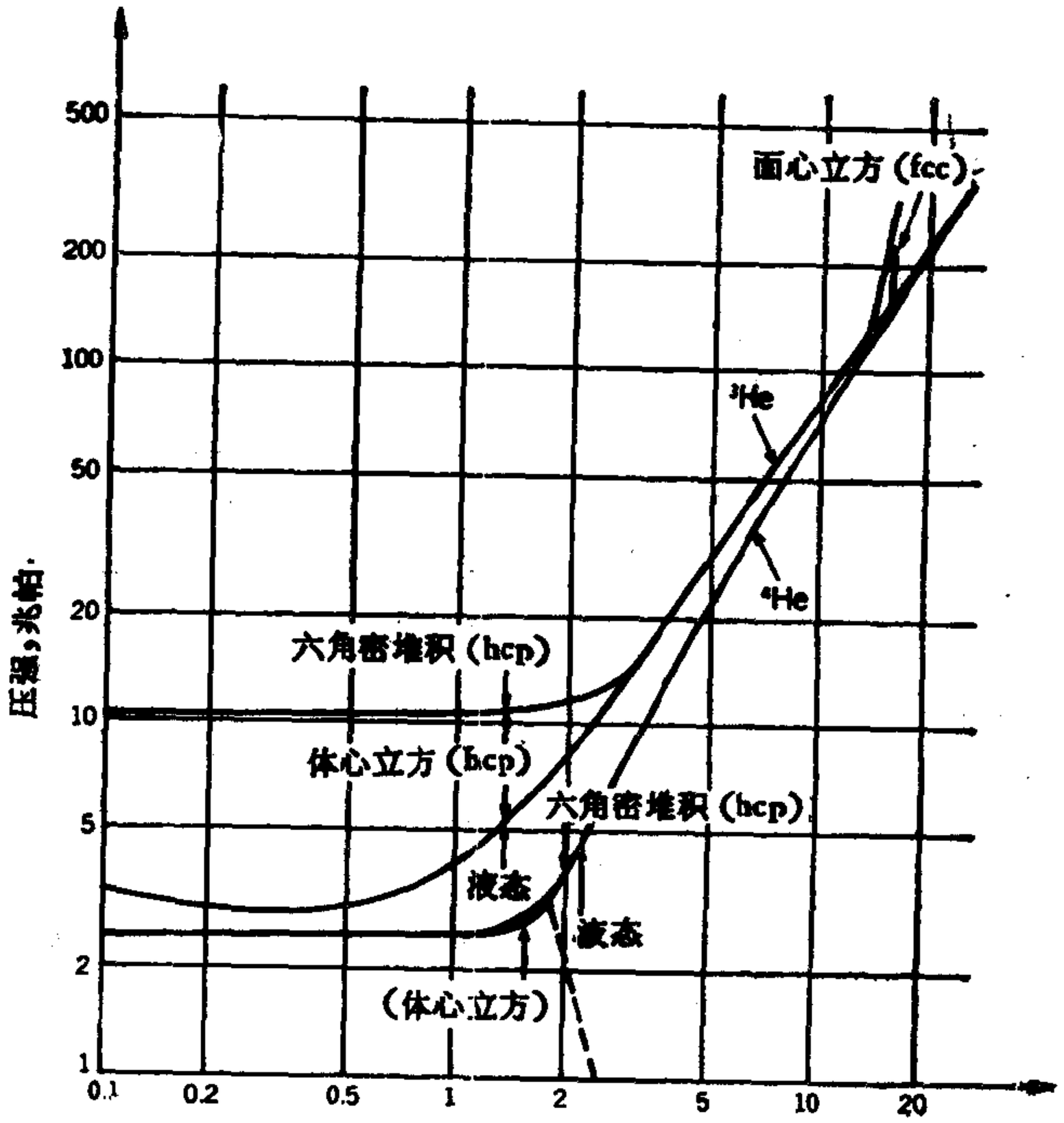


图 13-26　高压下 ^4He 和 ^3He 的相图 (K. H. Bennemann 和 J. B. Ketterson 著，液氦和固氦物理学，Interscience, 1976.)

时，$\frac{9}{8}R\Theta \sim 1000$ 焦耳/摩尔，这两个极端值都超过了液态的零点能量.

2. 应用习题 12-5 的结果，即格临爱森 Γ 为，

$$\Gamma = -\frac{d\ln\Theta_0}{d\ln v},$$

连同图 13-27 中的曲线，得出的结果是 $\Gamma \sim 2.5$.

^4He 固相和液相之间的转变，以及 ^3He 固相和液相之间的转变特别重要. 由 $v'' - v'$ 和 dP/dT 的实验值，应用克拉

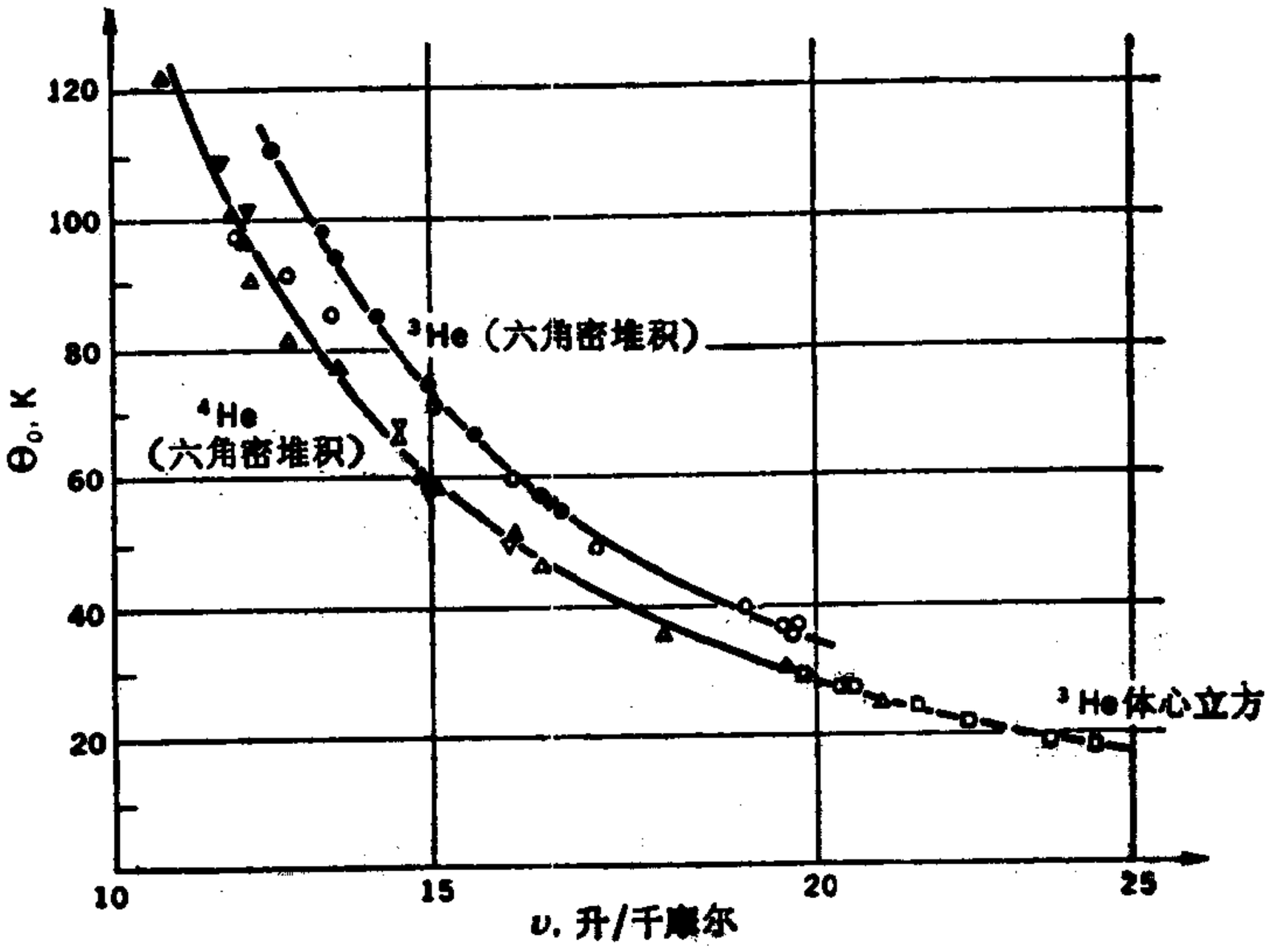


图 13-27　固态 ^{4}He 和 ^{3}He 的德拜 Θ_0，作为体积的函数. (Heltemes 和 Swenson, 1962; Dugdale 和 Franck)

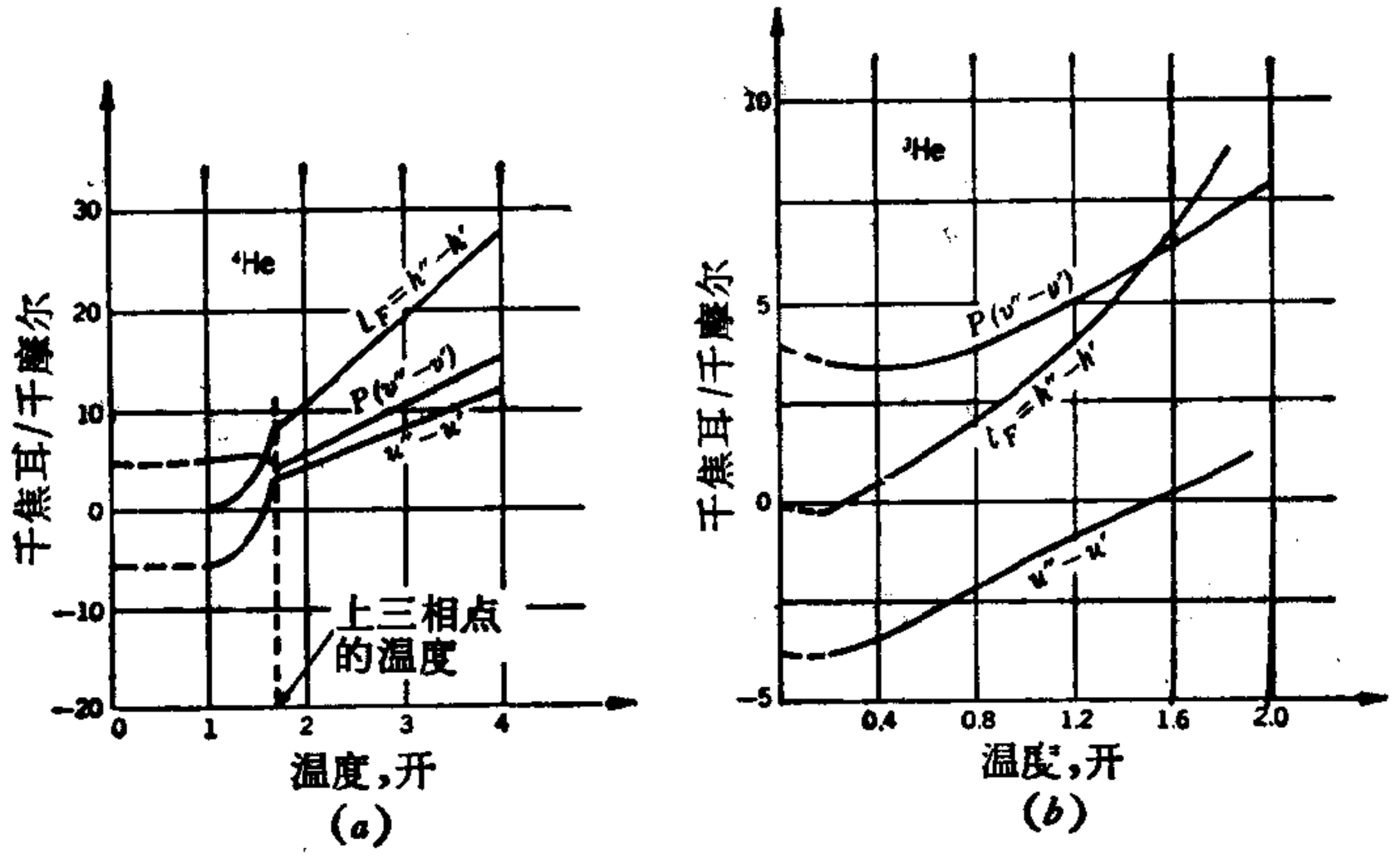


图 13-28　借助于克拉珀龙方程和热力学第一定律计算液氦和固氦的能量关系. (a) ^{4}He (F. E. Simon 和 C. A. Swenson); (6) ^{3}He (J. S. Dugdale)

珀龙方程，可以计算熔解潜热． Simon 和 Swenson 关于 ^4He 以及 Dugdale 关于 ^3He 的这种计算结果，如图 13-28 所示．注意，在这两种情形中，在低温时的潜热实际上均变为零；反之，$P(v''-v')$ 并非如此． 结果，能量差 $u''-u'=l_F-P(v''-v')$ 变为负值，表明在同样温度下，固态氦的能量大于液态氦的能量．固态氦在这种温度下的熔解是一个纯力学过程，因为在此温度范围内实际上没有潜热． 等温地减小压强引起熔解；反之，等温地增大压强引起凝固．

固态氦的另一重要特征是它的压缩系数大于液态氦的压缩系数．

习　　题

13-1

(a) 试证明，在焦耳-开尔文膨胀时，如果 $(\partial v/\partial T)_P=v/T$，则不出现温度变化．

(b) 试证明

$$\mu c_P=T^2\left[\frac{\partial(v/T)}{\partial T}\right]_P.$$

在中等的压强范围，1 摩尔气体的状态方程可写为

$$Pv=RT+B'P+C'P^2,$$

式中第二和第三维里系数 B' 和 C' 只是 T 的函数．

(c) 试证明，当压强趋于零时，

$$\mu c_P\longrightarrow T\frac{dB'}{dT}-B'.$$

(d) 试证明，转换曲线的方程为

$$P=-\frac{B'-T(dB'/dT)}{C'-T(dC'/dT)}.$$

13-2　焦耳-开尔文系数 μ 是节流过程期间温度变化的量度． 系数 μ_S 同样地量度了因等熵的压强变化所产生的温度变化，其中 μ_S 为

$$\mu_S = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S.$$

试证明

$$\mu_S - \mu = \frac{V}{C_P}.$$

13-3 根据 Hill 和 Lounasmaa 的氦转换曲线方程

$$P = -21.0 + 5.44T - 0.132T^2,$$

式中 P 以大气压为单位. 试问:

(a) 极大转换温度是多少?

(b) 转换曲线上哪一点具有极大的压强?

13-4 一物质按图 13-20 *a*, *b* 和 *c* 中曲线上的各点所表示的温度和压强经历相变. 在 (*a*) 中选取斜率为 $(dP/dT)_\lambda$ 的任一点;在 (*b*) 中选取斜率为 $(ds/dT)_\lambda$ 的任一点;在 (*c*) 中选取斜率为 $(dv/dT)_\lambda$ 的任一点. 试证明: 在这点附近, $T = T_\lambda + t$ 处,有

(a) $$\frac{c_V}{T} = \left(\frac{ds}{dT}\right)_\lambda - \frac{\beta}{\kappa}\left(\frac{dV}{dT}\right)_\lambda.$$

(b) $$\beta = \frac{1}{v}\left(\frac{dv}{dT}\right)_\lambda - \kappa\left(\frac{dP}{dT}\right)_\lambda.$$

13-5 一个二级相变,在 (T, P) 处, $s^{(i)} = s^{(f)}$; 在 $(T + dT, P + dP)$ 处, $s^{(i)} + ds^{(i)} = s^{(f)} + ds^{(f)}$.

(a) 试证明

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{Tv}\,\frac{c_P^{(f)} - c_P^{(i)}}{\beta^{(f)} - \beta^{(i)}}.$$

一个二级相变, 在 (T, P) 处, $v^{(i)} = v^{(f)}$; 在 $(T + dT, P + dP)$ 处, $v^{(i)} + dv^{(i)} = v^{(f)} + dv^{(f)}$.

(b) 试证明

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\beta^{(f)} - \beta^{(i)}}{\kappa^{(f)} - \kappa^{(i)}}.$$

(这些就是厄任费斯特方程.)

13-6 一个两相平衡体系, P 只是 T 的函数,因此

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_s = \frac{dP}{dT}.$$

对于这样一个体系，试证明

$$\frac{C_V}{\kappa_S} = TV\left(\frac{dP}{dT}\right)^2,$$

与两相间转变的类型无关.

第十四章　化学平衡

14-1　道尔顿定律

设想一温度为 T、压强为 P、体积为 V 的惰性理想气体均匀混合物．假设其中有 n_1 摩尔的 A_1 气体，n_2 摩尔的 A_2 气体…，直到 n_c 摩尔的 A_c 气体．因没有任何化学反应，所以混合物处于平衡态，状态方程为

$$PV = (n_1 + n_2 + \cdots + n_c)RT,$$

或

$$P = \frac{n_1}{V}RT + \frac{n_2}{V}RT + \cdots + \frac{n_c}{V}RT.$$

显然，表达式

$$\frac{n_k}{V}RT$$

代表第 k 种气体单独占有该体积 V 时所施的压强，称为第 k 种气体的分压，用 p_k 表示．这样，

$$p_1 = \frac{n_1}{V}RT,\quad p_2 = \frac{n_2}{V}RT,\cdots,\quad p_c = \frac{n_c}{V}RT,$$

和

$$P = p_1 + p_2 + \cdots + p_c. \tag{14-1}$$

(14-1)式表述了这样一个事实：惰性理想气体混合物的总压强等于各分压之和．这就是道尔顿定律．取

$$V = (n_1 + n_2 + \cdots + n_c)\frac{RT}{P}$$

$$= \sum n_k \frac{RT}{P},$$

而第 k 种气体的分压是

$$p_k = \frac{n_k}{V} RT,$$

把 V 代入上式得

$$p_k = \frac{n_k}{\sum n_k} P.$$

比值 $n_k/\sum n_k$ 称为第 k 种气体的摩尔分数，用 x_k 表示。于是

$$x_1 = \frac{n_1}{\sum n_k}, \quad x_2 = \frac{n_2}{\sum n_k}, \cdots, \quad x_c = \frac{n_c}{\sum n_k},$$

和 $$p_1 = x_1 P, \quad p_2 = x_2 P \cdots, \quad p_c = x_c P.$$

摩尔分数是表示混合物化学组成的一个方便的无量纲量。显然，

$$x_1 + x_2 + \cdots + x_c = \frac{n_1}{\sum n_k} + \frac{n_2}{\sum n_k} + \cdots + \frac{n_c}{\sum n_k}$$
$$= 1.$$

因而，如果除一个摩尔分数外其余全都已经确定，则这最后一个摩尔分数可由上式算出。

14-2 半透膜

若把一根细钯管一端密封，开口端焊接到一根玻璃管上，如图 14-1 所示，则可将该系统抽成很高的真空。如果使钯管保持在室温，则真空能够无限期地保持下去。然而，假使把一盏普通本生灯放在钯管附近，使灯的蓝色焰锥包围住一段管子，火焰的其余部分把钯管烧得赤红，则蓝色焰锥中的氢气将透过

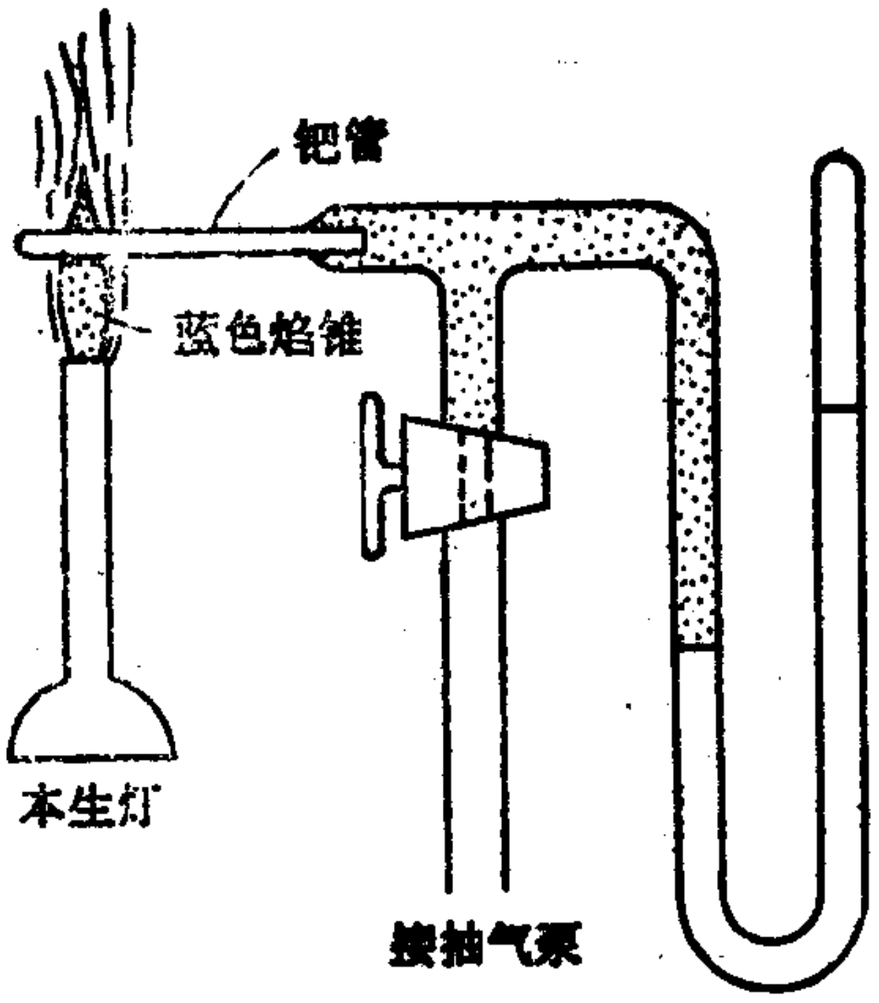


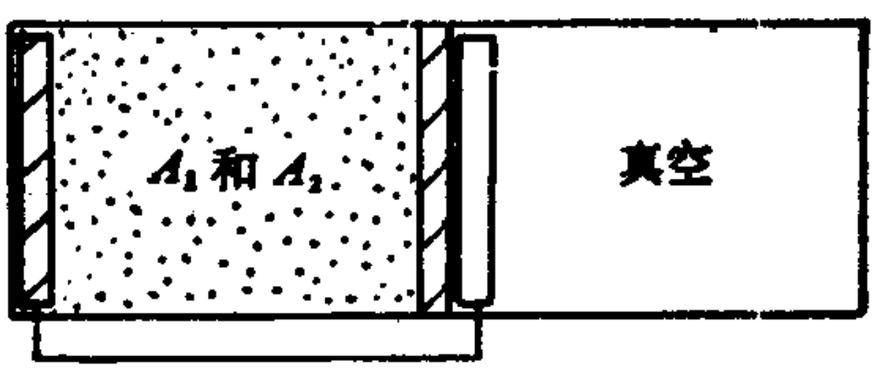
图 14-1 允许氢透过的钯管

管子，而其它气体则不能透过．因此，赤热的钯是指只允许氢透过的半透膜．这是获得干燥纯氢的最简单方法．

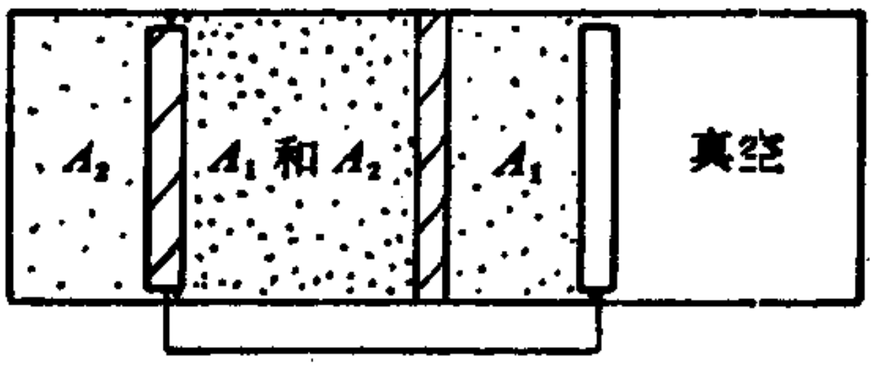
实验表明，氢不断流过赤热钯，直到容器内氢气的压强等于火焰中氢的分压方止．当氢流停止时，我们说存在膜平衡．当膜所允许透过的气体在膜两侧的分压相同时，就达到了膜平衡．我们将假定，对于我们要处理的每一种气体，都有一种特殊的可透膜．实际是否如此，这并不重要．我们将利用半透膜原理作为理论上处理问题的一种理想装置．

14-3 吉布斯定理

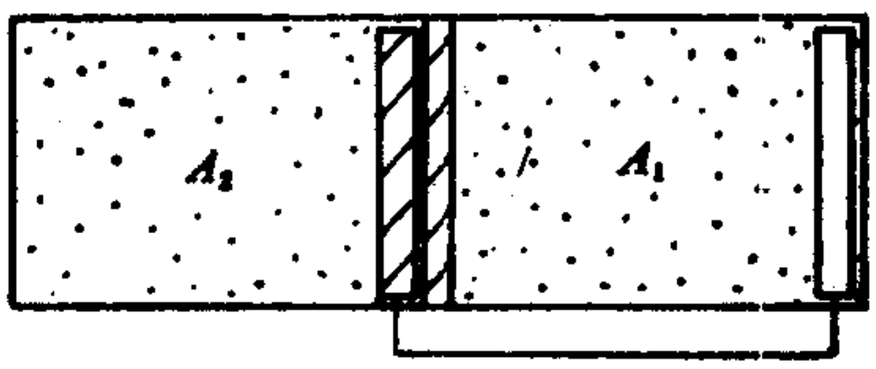
借助一个装有两种半透膜的装置，有可能设想把两种已混合在一起的惰性理想气体可逆地分离．画在14-2中的容器，由一刚性壁分成两个相等的隔间，该壁只允许气体 A_1 透过．两个活塞组合在一起，保持恒定的距离一同运动．其中一个活塞是由两种气体都不透过的材料构制的，另一个活塞则只允许气体 A_2 透过．图 14-2*i* 画出了初始状态：A_1 和 A_2 的混合物在左室，右室是真空．



(*i*) 初平衡态



(*k*) 中间的平衡态



(*l*) 终平衡态

图 14-2 两种惰性理想气体的可逆等温分离

设想这样地把组合活塞向右推，使之满足下列条件：

1. 活塞移动无限缓慢，在所有时刻都存在膜平衡，

2. 没有摩擦.

3. 整个体系保持恒温.

这些条件规定了一种可逆等温过程. 考虑体系处在任一中间态，例如图 14-2*h* 画出的情况. 设 p_1 和 p_2 分别是混合物中 A_1 和 A_2 的分压，P_1 是 A_1 独自的压强，P_2 是 A_2 独自的压强，则作用在组合活塞上的力为:

向左的力 $= (p_1 + p_2) \times$ 面积，

和　　向右的力之和 $= (P_1 + P_2) \times$ 面积.

因为存在膜平衡，$p_1 = P_1$，$p_2 = P_2$；因而作用在组合活塞上的合力是零. 在活塞走完全程到达右端后，两种气体被完全分离，如图 14-2*f* 所示.

因为过程开始时合力是无穷小，其余所有时刻都为零，故 $W = 0$. 又因过程是等温的，而理想气体的内能只是 T 的函数，故 $U_f = U_i$. 最后，由于过程既可逆又等温，所以转移的热量等于 $T(S_f - S_i)$. 因此，我们得到结果:

$$T(S_f - S_i) = 0.$$

又因 T 不为零，故

$$S_i = S_f.$$

S_i 是混合物在温度 T 和体积 V 时的熵，S_f 是这两种气体在这同一温度但独自占有体积 V 时的熵之和. 如果把混合物中一种气体的分熵定义为该种气体在相同温度下单独占有整个体积时的熵，我们就得到下述结果:理想气体混合物的熵是各分熵之和. 这个结果称为吉布斯定理. 显然，它能推广到任意多种气体混合的情形.

14-4　惰性理想气体混合物的熵

假设有几种惰性理想气体，相互间由适当的隔板隔开，所有气体都处于相同的温度 T 和相同的压强 P. 设气体 A_1 有

n_1 摩尔，A_2 有 n_2 摩尔，…，A_c 有 n_c 摩尔．在移走隔板之前，整个体系的熵 S_i 是各种气体各自的熵之和．1 摩尔第 k 种气体在温度 T 和压强 P 时的熵为

$$s_k = \int c_{pk} \frac{dT}{T} + s_{0k} - R\ln P,$$

因而

$$S_i = \sum n_k \left(\int c_{pk} \frac{dT}{T} + s_{0k} - R\ln P \right)$$

$$= R\sum n_k \left(\frac{1}{R} \int c_{pk} \frac{dT}{T} + \frac{s_{0k}}{R} - \ln P \right).$$

为方便起见，用 σ 代表括号内的头两项，即令

$$\sigma_k = \frac{1}{R} \int c_{pk} \frac{dT}{T} + \frac{s_{0k}}{R}, \tag{14-2}$$

于是

$$S_i = R\sum n_k(\sigma_k - \ln P). \tag{14-3}$$

移出隔板后，温度和压强仍保持原来的数值不变，因为没有化学反应，只有气体扩散；并且，按照吉布斯定理，混合物的熵是各分熵之和．第 k 种气体的分熵是该种气体在同一温度下单独占有整个体积时的熵；这时它产生的压强等于分压强 p_k．因而混合物的总熵是

$$S_f = R\sum n_k(\sigma_k - \ln p_k).$$

因为 $p_k = X_k P$，故

$$\boxed{S_f = R\sum n_k(\sigma_k - \ln P - \ln x_k).} \tag{14-4}$$

因此，任意多种气体扩散所引起的熵变等于

$$\boxed{S_f - S_i = -R\sum n_k \ln x_k.} \tag{14-5}$$

每个摩尔分数都小于 1，它们的对数是负数．因此，如同所要求的那样，整个表达式是正的．因为

$$x_k = \frac{n_k}{\sum n} = \frac{n_k RT}{\sum nRT} = \frac{n_k Rv}{PV} = \frac{n_k v}{V},$$

故(14-5)式可写成

$$S_f - S_i = n_1 R \ln \frac{V}{n_1 v} + n_2 R \ln \frac{V}{n_2 v} + \cdots .$$

以上结果表明,任意多种理想气体扩散所引起的熵变,与每一种气体从 T 和 P 下单独占有的体积自由膨胀到该混合物在相同 T, P 下的体积所引起的熵变相同. 在第八章中,我们曾经假设这个结果成立,以计算两种理想气体扩散时的宇宙熵变. 因此,我们看到,这个假设经证明是正确的

作为例子,让我们考虑 1 摩尔氦和 1 摩尔氖的扩散. 这时,

$$S_f - S_i = -R\left(1\ln\frac{1}{2} + 1\ln\frac{1}{2}\right)$$

$$= 2R\ln 2.$$

这个式子中,没有区别一种气体与他种气体的量,例如热容量或熵常数等. 因此,对于任何两份惰性理想气体的扩散,不管它们是相同的气体还是不相同的两种气体, 这个结果都是一样的.然而,如果两份气体是相同的,扩散的概念就失去意义,因而也就没有熵变. 从微观观点看, 这意味着任何两种不同气体的扩散将引起同样的无序度, 而两份相同气体的扩散不会引入无序元素.

把数学应用于宏观的自然过程时, 通常会得到连续的结果. 我们的经验表明,两份进行扩散的气体越加相似,扩散引起的熵变就越小; 当两份气体变得完全相同时, 熵变趋于零. 但是,事实并非如此;这一情况叫做吉布斯佯谬. Bridgman 对这个佯谬的解析如下: 为了识别两份气体是不同的, 需要一组实验操作. 这些操作随着气体变得越加相似而愈益困难, 但至少在原则上还是可能的. 在极限情况下, 气体变得完全相同,仪器的操作出现不连续性,因为这时不再有可以分辨这

些气体的仪器操作存在。因而可以预期将会出现函数的不连续性，例如，熵变的不连续性。

14-5 惰性理想气体混合物的吉布斯函数

1 摩尔理想气体在温度 T 和压强 P 下的焓和熵分别为

$$h = h_0 + \int c_p dT$$

和
$$s = \int c_p \frac{dT}{T} + s_0 - R\ln P;$$

因而，摩尔吉布斯函数 $g = h - Ts$ 等于

$$g = h_0 + \int c_p dT - T\int c_p \frac{dT}{T} - Ts_0 + RT\ln P.$$

应用分部积分公式

$$\int c_p dT - T\int c_p \frac{dT}{T} = -T\int \frac{\int c_p dT}{T^2} dT,$$

得
$$g = h_0 - T\int \frac{\int c_p dT}{T^2} dT - Ts_0 + RT\ln P$$

$$= RT\left(\frac{h_0}{RT} - \frac{1}{R}\int \frac{\int c_p dT}{T^2} dT - \frac{s_0}{R} + \ln P\right).$$

为方便起见，用 ϕ 表示括号内的前三项，于是

$$\phi = \frac{h_0}{RT} - \frac{1}{R}\int \frac{\int c_p dT}{T^2} dT - \frac{s_0}{R}. \qquad (14\text{-}6)$$

因而，理想气体的摩尔吉布斯函数可写成

$$\boxed{g = RT(\phi + \ln P),} \qquad (14\text{-}7)$$

式中 ϕ 只是 T 的函数。

考虑几种彼此隔开、T 和 P 全都相同的惰性理想气体。假

设气体 A_1 有 n_1 摩尔，A_2 有 n_2 摩尔，……，A_c 有 n_c 摩尔。在它们混合之前，体系的吉布斯函数 G 是各种气体单独的吉布斯函数之和，即

$$\begin{aligned} G_i &= \sum n_k g_k \\ &= RT\sum n_k(\phi_k + \ln P), \end{aligned}$$

式中求和是从 $k=1$ 到 $k=c$。为了写出混合后的吉布斯函数 G_f，只需用分压 p_k 代替总压强 P 即可。(想想为什么?)于是有

$$\begin{aligned} G_f &= RT\sum n_k(\phi_k + \ln p_k) \\ &= RT\sum n_k(\phi_k + \ln P + \ln x_k). \end{aligned}$$

因而，

$$G_f - G_i = RT\sum n_k \ln x_k,$$

式中右端的表示式是一个负值量。因此，我们看到，扩散后的吉布斯函数比扩散前的小。以后我们将证明，这是对于所有在 T，P 恒定的情况下发生的不可逆过程都成立的普遍规律的一种表示法。

我们已经证明，惰性理想气体混合物在温度 T 和压强 P 下的吉布斯函数是

$$\boxed{G = RT\sum n_k(\phi_k + \ln P + \ln x_k),} \qquad (14\text{-}8)$$

式中 ϕ 由 (14-6) 式确定。

14-6 化学平衡

考虑 1 摩尔氢和 1 摩尔氧在室温和大气压强下的均匀混合物。该混合物将无限地保持在区相同的温度、压强和组成情况下，这是大家熟知的事实。长时间的精密测量表明，该混合物的状态没有可察觉的自发变化。由此，人们或许会推想，这种混合物代表一个处于热力学平衡态的体系。然而事实并不如此。如果在该混合物中放进一小块铂化石棉，或者在二

电极之间打一个电火花，就要发生爆炸，引起温度、压强和组成的突然变化。如果在爆炸结束时体系恢复到先前同样的温度和压强，便会发现这时的组成是：$\frac{1}{2}$ 摩尔氧和 1 摩尔水蒸汽，而氢的含量则少到无法测量。

这块使化学反应得以开始的物质（例如，铂化石棉）叫做催化剂。如果在 1 摩尔氢和 1 摩尔氧的混合物中，以不同数量和不同种类的催化剂去催发化学合成，并在每一情况下测量该混合物最后的组成，就会发现：（1）最后组成与催化剂的用量无关；（2）最后的组成与所用催化剂的种类无关；（3）催化剂自身在反应的始末是相同的。这些结果导致如下结论：

1. 混合物的初态是一个具有力学平衡和热平衡但没有化学平衡的状态。

2. 终态是热力学平衡态。

3. 由初始非平衡态到终止平衡态的过渡是由化学反应来实现的。当这种反应自发地发生时，反应太慢，以致无法测量。由于催化剂的作用，使反应加快进行。

设想有一可移动的隔板将容器分成两个隔间，如图 14-3a 所示。假设一个隔间里装有稀的氯化钠水溶液，并保持在标准大气压强和 298 开温度下，食盐的摩尔分数设为 0.01。在这些条件下，溶液是热力学平衡的。假设另一隔间装着处于平衡态的固态食盐，压强和温度也是 1 标准大气压和 298 开。现在假设把隔板移走（图 14-3 b），并使整个体系的压强和温度仍保持它原来的值不变。实验表明，有些食盐溶解了，即溶液中盐的摩尔分数在恒压恒温下自发地增加。过了一会，变化停止，发现摩尔分数约为 0.1。

当我们集中研究与固态盐接触后的溶液时，我们得到下列结论：

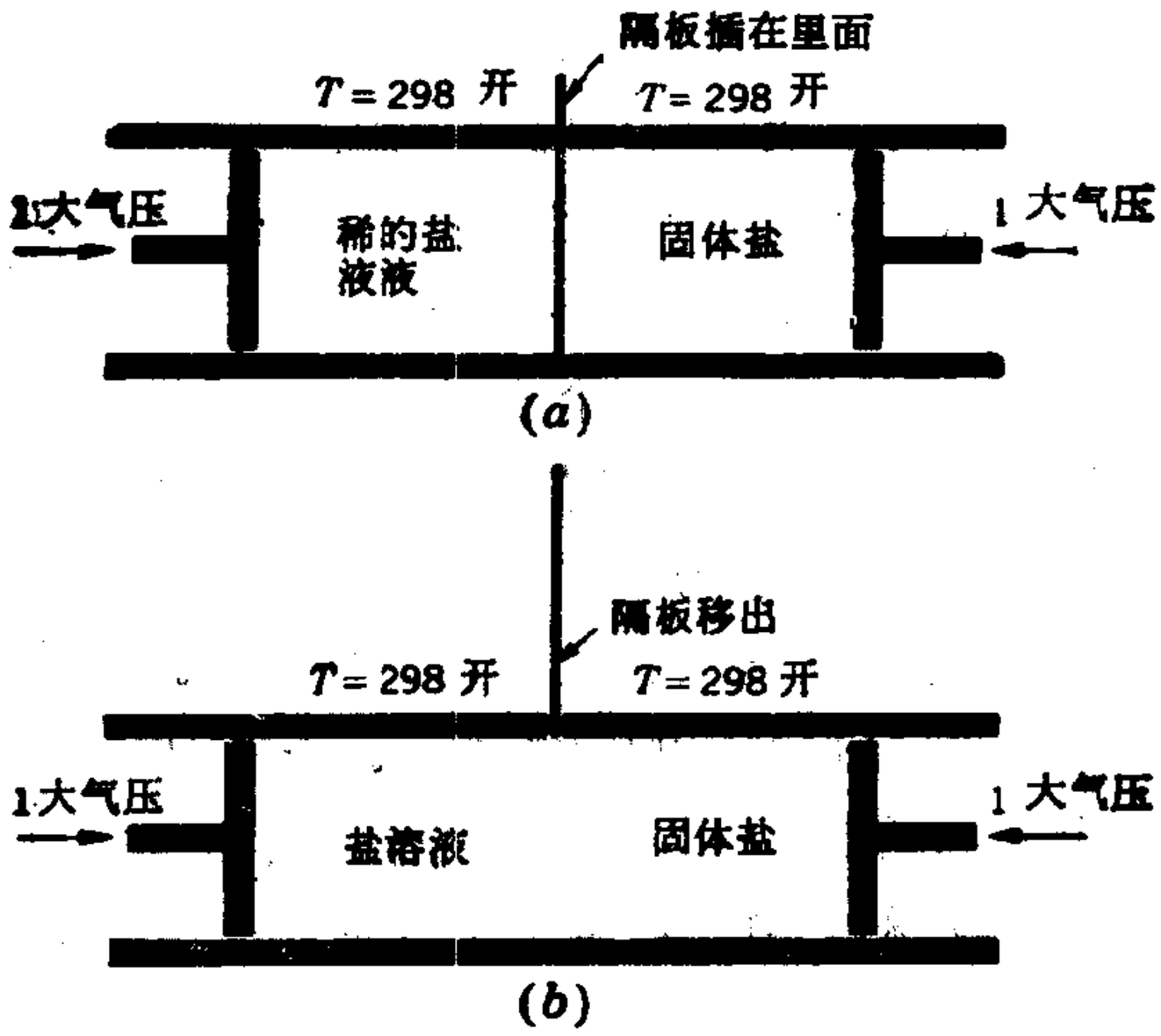


图 14-3　经过两相界面的物质输运

1. 溶液的初态(刚与固态盐接触的瞬时)是力学平衡和热平衡的,但不是化学平衡的.
2. 溶液的终态是热力学平衡态.
3. 自初始非平衡态过渡到终止平衡态是由化学组分迁移到溶液中完成的.

14-7　非平衡态的热力学描述

一个相定义为具有任意个化学组分且满足下列要求的体系或体系的一部分,这些要求是:(1)空间均匀;(2)有确定的边界. 14-6 节中描述的氢-氧混合物是具有两种化学组分和质量恒定的气相. 盐溶液是具有两种化学组分的液相,当与固态盐接触时,它的质量是可变的. 尽管这两个相的初态都是非平衡态,但仍可用热力学坐标描述.这是由于每一相都是力学平衡的和热平衡的,因而各自都具有确定的 P 和 T;由于

每一相都有确定的边界，故有确定的体积；且由于每一相都是均匀的，故每一相的组成可由列出每一组分的摩尔数来描述．普遍说来，一个由 c 种化学组分构成、处于力学平衡和热平衡的相，都可用坐标 $P, V, T, n_1, n_2, \cdots, n_c$ 描述．

在一组给定的条件下，一个相可以经历一些坐标或所有坐标都改变的状态变化．当状态变化时，该相将经过只有力学平衡和热平衡但不是热力学平衡的各态．这些态由一个表示 P, V, T 及各个 n 之间关系的状态方程联系．无论一个相是否化学平衡，它都有确定的内能和焓．U 和 H 可看作是 P, V, T 及各个 n 的函数；用状态方程消去一个坐标，可以把 U 和 H 表示成 P，V 和 T 中任意两个坐标及所有 n 的函数．由于熵是体系分子无序的量度，所以一个非化学平衡相的熵应当是有意义的．我们假设，一个相的熵（因而亥姆霍兹函数和吉布斯函数）可以表示成 P，V 和 T 中任意两个坐标以及所有 n 的函数．

当状态变化时，或由于化学反应，或由于物质通过各相界面的迁移，或二者兼而有之，确定该相组成的各 n 值也要变化．普遍说来，在给定条件下，存在有一组 n 值，使该相处于化学平衡因而也处于热力学平衡．显然，当把各个 n 的平衡值代入时，代表非化学平衡时一相之性质的各函数，必须能化为代表热力学平衡态的函数．这引导我们假设：处于力学平衡和热平衡的相之任何性质，可用 P, V, T 中任二个量以及各个 n 的函数表示，函数形式与用于表示该相处于热力学平衡时同一性质的函数形式相同．

例如，考虑由理想气体混合物构成的相．若混合物中各种气体都是惰性气体，则状态方程为

$$PV = \sum n_k RT,$$

熵是

$$S = R\sum n_k(\sigma_k - \ln P - \ln x_k),$$

吉布斯函数为

$$G = RT\sum n_k(\phi_k + \ln P + \ln x_k).$$

根据刚才作出的假设，这些方程也可用于有力学平衡和热平衡的理想气体相的下述情况：气体是化学活泼的，或该相与其它相接触，或两种情况都有，而不管是否存在化学平衡．在这些条件下，各 n 及各 x 都是变量．至于它们是否全是独立变量，这个问题只有在规定了状态发生变化的条件之后才能回答．显然，如果相的质量保持不变，且气体是惰性气体，则各个 n 和 x 都是常数．若相的质量保持不变，而气体是化学活泼的，则可以证明，每一个 n（因而每一个 x）都只是一个独立变量——反应度的函数．若相的质量是变化的，则独立 n 的个数取决于与该相接触的其它相的数目，以及这些其它相的化学组分．

由两相或更多相组成的体系叫做复相系．复相系中任何一相的任何广延属性，例如，V，U，S，H，F 或 G 都可表示成该相的 T，P 和各个 n 的函数．例如，对于第一相，吉布斯函数为

$$G^{(1)} = (T, P, n_1^{(1)}, n_2^{(2)}, \cdots) \text{ 的函数；}$$

对于第二相，

$$G^{(2)} = (T, P, n_1^{(2)}, n_2^{(2)}, \cdots) \text{ 的函数；}$$

依此类推．所以，整个复相系的吉布斯函数是

$$G = G^{(1)} + G^{(2)} + \cdots.$$

这个结果对于复相系的任何广延属性均成立．

14-8 化学平衡条件

考虑任一质量恒定的流体静力学体系，它可以是均匀系或复相系，处于力学平衡和热平衡但没有化学平衡．假设体

系与一温度为T的热库接触，并且经历了一个无限小过程，与热库交换热量$đQ$. 该过程可能有化学反应，或相与相之间的物质输运，或两者兼有. 令dS代表体系的熵变，dS_0代表热库的熵变，则宇宙的总熵变是$dS_0 + dS$. 由于一个不可逆过程的实施总是伴随着宇宙熵的增加，故可写出

$$dS_0 + dS > 0.$$

因为
$$dS_0 = -\frac{đQ}{T},$$

我们得
$$-\frac{đQ}{T} + dS > 0,$$

或
$$đQ - TdS < 0.$$

在这个无穷小不可逆过程中，体系的内能改变dU，作功PdV. 因而可把第一定律写成常见的形式

$$đQ = dU + PdV,$$

于是不等式变成

$$\boxed{dU + PdV - TdS < 0.} \tag{14-9}$$

这个不等式对于不可逆过程中任一无穷小段成立. 因而对一切无限小段都成立. 根据上节的假设，U，V和S全都可看成是热力学坐标的函数.

在不等式(14-9)成立的不可逆过程中，有些热力学坐标或所有热力学坐标可能变化. 如果我们仅限于有两个热力学坐标保持不变的那些不可逆过程，则这个不等式可以化成较简单的形式. 例如，假定内能和体积保持不变，不等式就简化成$dS > 0$，这意味着一个内能和体积恒定的体系，它的熵在不可逆过程中增加，在平衡的终态趋向极大. 然而，从熵原理看，这个结果是显然的，因为U和V恒定的体系是孤立系，因而可以说体系也就是它自己的宇宙. 两组最重要的情况如

下：

1. 若 T 和 V 是常数，则不等式化为

$$d(U - TS) < 0,$$

或

$$dF < 0. \tag{14-10}$$

这个不等式表示了这样一个结果：T 恒定、V 恒定体系的亥姆霍兹函数在不可逆过程中减小，在终平衡态变为极小。

2. 若 T 和 P 恒定，不等式就化为

$$d(U + PV - TS) < 0,$$

或

$$dG < 0. \tag{14-11}$$

这个式子表示这样一个结果：T 恒定 P 恒定的体系的吉布斯函数在不可逆过程中减小，在末平衡态变为极小。

读者会想起保守力学体系的平衡条件是势能为极小．因此，我们看到，亥姆霍兹函数和吉布斯函数在热力学中起着相似的作用．因此之故，吉布斯称函数 F 为定容热力学势，称函数 G 为定压热力学势．

14-9 力学稳定性条件

我们在 9-7 节中对下述重要公式

$$C_P - C_V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$$

进行讨论时曾经指出，$(\partial P/\partial V)_T$ 总是负的．现在我们就任

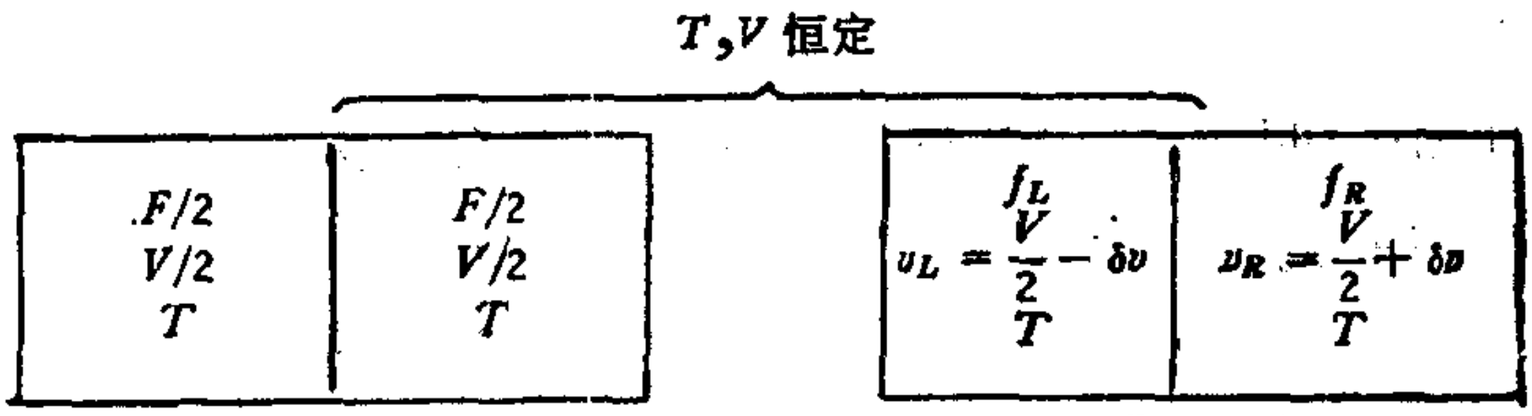


图 14-4 自一热力学平衡态过渡到缺少力学平衡的态

何定质量体系来证明这一点。考虑图 14-4 中用符号描述的体系。起初，体系的每一半以及整个体系都处于平衡。现在，假定使体系的左半部分压缩 δv，右半部分作等量膨胀而保持体系两半的温度及体系的总体积恒定。

将左半部分的亥姆霍兹函数在平衡值 $F_{\text{极小}}/2$ 附近作泰勒展开，有

$$f_L = \frac{F_{\text{极小}}}{2} - \left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T \delta v + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial v^2}\right)_T (\delta v)^2 - \cdots.$$

如果 δv 足够小，可取至平方项截止。但是，半个体系与整个体系的行为没有不同，即

$$\left(\frac{\partial f}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T.$$

因而，
$$f_L = \frac{F_{\text{极小}}}{2} - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \delta v + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T (\delta v)^2.$$

同样，对于右半部分，有

$$f_R = \frac{F_{\text{极小}}}{2} + \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T \delta v + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T (\delta v)^2.$$

把这两个方程相加，即得该体系处于非平衡态时的总亥姆霍兹函数

$$f_L + f_R = F_{\text{极小}} + \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T (\delta v)^2,$$

或
$$f_L + f_R - F_{\text{极小}} = \delta F_{T,V} = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right)_T (\delta v)^2.$$

T 和 V 恒定时，体系的 F 与体系任一半的体积 v 之间的关系示于图 14-5。因为 $\delta F_{T,V}$ 为正，故

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2}\right) > 0.$$

但是
$$\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P,$$

故最后得

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0.$$

这就是力学稳定性条件.

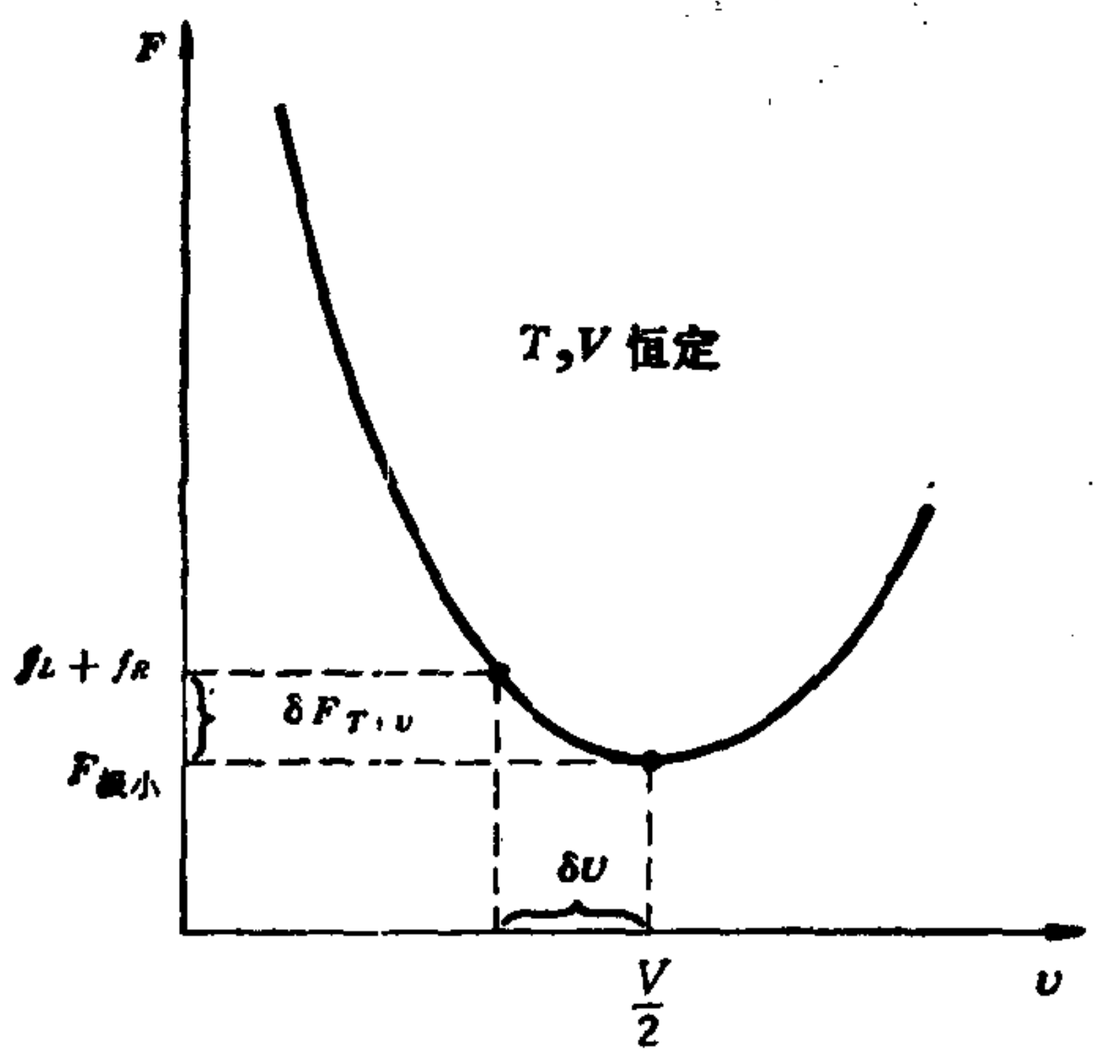


图 14-5　当体系的总体积和温度恒定时，整个体系的亥姆霍兹函数与半个体系体积间的关系

14-10　单相的热力学方程

考虑由 c 种化学组分构成的一个相，其中物质 A_1 有 n_1 摩尔，A_2 有 n_2 摩尔，…，A_c 有 n_c 摩尔. 该相处于热平衡，温度为 T；同时也处于力学平衡，压强为 P. 此相的吉布斯函数可写成

$$G = (T, P, n_1, n_2, \cdots, n_c) \text{ 的函数.}$$

如果这些组分都是惰性的，则该相也是化学平衡的，因而是热力学平衡的. 设想施行一无穷小的可逆过程，温度和压强分别改变 dT 和 dP，各组元的摩尔数改变为 $dn_1, dn_2, \cdots, dn_c$. 由于我们已假设各组分是惰性的，所以各个 n 的变化可

认为是借助于适当的半透膜可逆地将各组分加入或取出而实现的. 所引起的该相吉布斯函数的变化为

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T}dT + \frac{\partial G}{\partial P}dP + \frac{\partial G}{\partial n_1}dn_1 + \frac{\partial G}{\partial n_2}dn_2 + \cdots + \frac{\partial G}{\partial n_c}dn_c.$$

我们知道, G 是 T, P 及各个 n 的函数, 每个偏微商都是指除了标明的那个变量外,其余所有变量都保持恒定.

作为特例,我们考虑各 dn 均为零的无穷小可逆过程. 这时,该相的组成和质量保持恒定,上述方程变为

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T}dT + \frac{\partial G}{\partial P}dP \text{ (组成和质量恒定).}$$

但是,对于这个情况,我们已经证明,

$$dG = -SdT + VdP.$$

所以,

$$\frac{\partial G}{\partial T} = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P, n_1, n_2, \cdots, n_c} = -S, \qquad (14\text{-}12)$$

$$\frac{\partial G}{\partial P} = \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T, n_1, n_2, \cdots, n_c} = V, \qquad (14\text{-}13)$$

和

$$dG = -SdT + VdP + \frac{\partial G}{\partial n_1}dn_1 + \frac{\partial G}{\partial n_2}dn_2 + \cdots + \frac{\partial G}{\partial n_c}dn_c.$$

现在来考虑把少量的某种组分(例如,第 k 种组分 A_k)引入该相而保持 T, P 及其它 n 值不变时对于吉布斯函数的影响. 设引入了 dn_k 摩尔的 A_k, 则对吉布斯函数的影响由偏微商

$$\mu_k = \frac{\partial G}{\partial n_k} \qquad (14\text{-}14)$$

表示, μ_k 称为所讨论的相中第 k 种组分的化学势. 一种组分

的化学势是 T，P 和所有 n 的函数。如果某种物质在某一相中不存在，并不能得出它的化学势是零的结论。化学势是把某种物质引入时对于吉布斯函数的影响之量度。即使在该相不出现这种物质，但是把它引进来的可能性总是存在的，这时吉布斯函数要变化，因而 μ 是不为零的有限值。对于任何由惰性组分构成的相，吉布斯函数的无穷小变化可写成

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \cdots + \mu_c dn_c。$$

现在假设各组分是化学活泼的。这时有可能因为化学反应而使各 n 值发生变化。虽然我们总是把该相看作是热平衡的和力学平衡的，但是，一个涉及 T，P 及各个 n 变化的无穷小过程一般是不可逆的，因为化学平衡可能不存在。依照前面关于代表一个处于热平衡和力学平衡但没有化学平衡的相之性质的表达式形式的假设，我们将假设，对于因有组分输入或输出该相，或因化学反应，或由于二者兼而有之而引起各个 n 变化的任何无穷小过程，方程

$$\boxed{\begin{aligned} dG &= -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \cdots + \mu_c dn_c \\ &= -SdT + VdP + \sum \mu_k dn_k \end{aligned}} \tag{14-15}$$

正确地代表了该过程中吉布斯函数的变化。

设想一个 T，P 恒定的相，它的所有组分都以同一比例增加。由于吉布斯函数是广延量，所以它也将以同一比例增加。摩尔数按同一比例作无穷小变化可由

$$dn_1 = n_1 d\lambda,\ dn_2 = n_2 d\lambda, \cdots, dn_c = n_c d\lambda$$

表示，G 的相应变化为

$$dG = G d\lambda,$$

式中 $d\lambda$ 是比例因子。

由于

$$dG_{T,P} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \cdots + \mu_c dn_c,$$

故有

$$Gd\lambda = \mu_1 n_1 d\lambda + \mu_2 n_2 d\lambda + \cdots + \mu_c n_c d\lambda,$$

或

$$\boxed{\begin{aligned} G &= \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \cdots + \mu_c n_c \\ &= \sum \mu_k n_k. \end{aligned}} \tag{14-16}$$

(14-16) 式表明，化学势是强度量，因为如果在 T 恒定和 P 恒定的情况下，所有的 n 以同一比值增加，各 μ 值必须保持不变才能使 G 以同一比例增加.

14-11 化学势

化学势在化学势力学中起着基本的作用. 一相中第 k 组分的化学势定义为

$$\mu_k = \frac{\partial G}{\partial n_k},$$

它是 T, P 及所有 n 的函数. 为了使 μ_k 可以成为强度量，显然，各个 n 必须这样组合在一起，使得当它们全都乘以同一因子时，μ_k 值保持不变. 第 k 组分的摩尔分数

$$x_k = \frac{n_k}{\sum n}$$

满足这个要求；因而可以预料，μ_k 是 T, P 及各 x_k 的函数. 当然，实际的函数形式与相的性质有关. 考虑以下的相:

1. 仅有一种组分的相. 在这种简单但并非不重要的情况下，

$$G = \mu n$$

和

$$\mu = \frac{G}{n} = g; \tag{14-17}$$

即化学势是摩尔吉布斯函数，并且只是 T 和 P 的函数.

2. 由理想气体混合物构成的相. 在这个情况下，由 14-5

节有

$$G = RT\sum n_k(\phi_k + \ln P + \ln x_k).$$

把这方程与普遍的方程

$$G = \sum n_k \mu_k$$

相比较，便得到在理想气体混合物中一种理想气体的化学势为

$$\mu = RT(\phi + \ln P + \ln x). \qquad (14\text{-}18)$$

这个式子可以写成另外两种形式：

$$\mu = RT(\phi + \ln P) \qquad (14\text{-}19)$$

和

$$\mu = g + RT\ln x.$$

3. 由理想溶液构成的相. 理想溶液定义为每种组分的化学势具有

$$\mu_k = g_k + RT\ln x_k \qquad (14.20)$$

形式的溶液，式中 g_k 为 1 摩尔第 k 种组分在纯状态下的吉布斯函数，是 T 和 P 的函数.

4. 由稀溶液构成的相. 稀溶液中，溶剂的摩尔分数 x_0 比每一种溶质的摩尔分数 x_1, x_2, ··· 都大得多. 可以证明，对于溶剂，

$$\mu_0 = g_0 + RT\ln x_0, \qquad (14\text{-}21)$$

式中 g_0 是溶剂在纯状态下的摩尔吉布斯函数，表示为 T 和 P 的函数. 对于任一溶质，

$$\mu_k = g_{0k} + RT\ln x_k, \qquad (14\text{-}22)$$

式中 g_{0k} 仅是 T 和 P 的函数，但与溶剂及该溶质的性质有关.

5. 其它的相. 通过定义易逸度与活性系数，有可能把真实气体混合物及浓缩溶液各组分的化学势表示出来. 不过，这已超出本书的范围.

以后，我们将假设，任何相的任何组分，其化学势总可以表示成 T, P 及该组分之 x 的函数. 读者将会吃惊地发现，仅

仅借助于这个假设而不用知道一相中各组分化学势的严格表达式，便能获得如此大量有价值的信息.

14-12 反应度

如果把任意摩尔数的水蒸汽、氢和氧的混合物盛入一个容器内，可能发生的化学反应由反应式

$$H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2}O_2$$

表示；式中左端的量叫做初始组分，右端的量叫终组分. 写在各化学符号前面用以“平衡”方程的数字（在 H_2O 和 H_2 前面应理解为 1）称为化学计量系数，它们与反应中各组分摩尔数的变化成正比. 例如，若 1 摩尔水蒸汽分解，则生成一摩尔氢和 $\frac{1}{2}$ 摩尔氧；若 0.1 摩尔水蒸汽分解，则生成 0.1 摩尔氢和 0.05 摩尔氧；或者，若有 n_0（任意数）摩尔水分解，则有 n_0 摩尔氢和 $n_0/2$ 摩尔氧生成. 同样，如果反应向左进行，有 n_0' 摩尔氢与 $n_0'/2$ 摩尔氧合成时，则有 n_0' 摩尔水蒸汽生成.

普遍地，假定一混合物里有四种物质，其化学符号为 A_1，A_2，A_3 和 A_4. 令 A_1 和 A_2 是初始组分，A_3 和 A_4 是终组分，反应由

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$$

表示. 我们选取四种物质只是为了方便. 将要导出的诸方程也能适用于有任意多种物质参与的反应. 各个 ν 是化学计量系数，它们总是正整数或正分数.

让我们从任意数量的初始组分和终组分开始. 若假设反应向右进行完全，那末至少有一种初始组分（比如 A_1）将完全消失. 于是，可以找到一个正数 n_0，使得可将每一初始组分的原始摩尔数写成如下形式：

$$n_1(\text{原始的}) = n_0\nu_1,$$
$$n_2(\text{原始的}) = n_0\nu_2 + N_2.$$

式中 N_2 是一个常数，代表 A_2 中不能化合的摩尔数. 若假设反应向左进行完全，则至少有一种终组分将完全消失. 这时，可以找到另一个正数 n_0'，使得能将每一终组分的原始摩尔数写成如下形式：

$$n_3(\text{原始的}) = n_0'\nu_3,$$
$$n_4(\text{原始的}) = n_0'\nu_4 + N_4.$$

若设想反应完全向左进行，则每种初始组分的含量将达最大，而每种终组分的含量将达最小：

$$n_1(\text{最大}) = (n_0 + n_0')\nu_1, \qquad n_3(\text{最小}) = 0,$$
$$n_2(\text{最大}) = (n_0 + n_0')\nu_2 + N_2, \quad n_4(\text{最小}) = N_4.$$

若设想反应完全向右进行，则每种初始组分的含量将达到最小，而每种终组分的含量将达最大：

$$n_1(\text{最小}) = 0, \quad n_3(\text{最大}) = (n_0 + n_0')\nu_3,$$
$$n_2(\text{最小}) = N_2, \quad n_4(\text{最大}) = (n_0 + n_0')\nu_4 + N_4.$$

假定反应向右或向左部分地进行并达到这样一个程度，在给定时刻有 n_1 摩尔 A_1，n_2 摩尔 A_2，n_3 摩尔 A_3 和 n_4 摩尔 A_4 存在. 我们用任何一种初始组分（例如 A_1）定义反应度为

$$\boxed{\varepsilon = \frac{n_1(\text{最大}) - n_1}{n_1(\text{最大}) - n_1(\text{最小})}.} \tag{14-23}$$

由这个定义得知，当反应完全向左进行时，$\varepsilon = 0$；当反应完全向右进行时，$\varepsilon = 1$. 若反应是一个初始组分的离解，ε 则叫离解度；若反应是一初始组分的电解，ε 就叫电离度. 用各组分原始含量的诸常数来表示(14-23)式中的 n_1(最大)和 n_1(最小)，便得

$$\varepsilon = \frac{(n_0 + n_0')\nu_1 - n_1}{(n_0 + n_0')\nu_1}.$$

解出 n_1，得

$$n_1 = (n_0 + n_0')\nu_1(1 - \varepsilon).$$

因而每种组分的摩尔数由下列诸式确定：

$$\left.\begin{aligned} n_1 &= (n_0 + n_0')\nu_1(1 - \varepsilon), \\ n_2 &= (n_0 + n_0')\nu_2(1 - \varepsilon) + N_2, \\ n_3 &= (n_0 + n_0')\nu_3\varepsilon, \\ n_4 &= (n_0 + n_0')\nu_4\varepsilon + N_4. \end{aligned}\right\} \qquad (14\text{-}24)$$

当化学反应发生时，所有的 n 都变化，但不是独立地变化．关系式 (14-24) 对各个 n 值给出了限制．因而，这些方程是约束方程的例子．

无论体系是均匀系或复相系，这些约束方程都同样成立．若每一组分在 φ 个不同的相中都存在，举例说，在相 1 中有 $n_1^{(1)}$ 摩尔 A_1 组分，在相 2 中有 $n_2^{(2)}$ 摩尔同一组分等，则组分 A_1 的总摩尔数为

$$n_1 = n_1^{(1)} + n_1^{(2)} + \cdots + n_1^{(\varphi)} = (n_0 + n_0')\nu_1(1 - \varepsilon).$$

对于其它组分，可依此类推．目前，我们将限于讨论均匀系，而将复相系留到第十六章讨论．

由于所有的 n 都只是 ε 的函数，所以在均匀系中，所有摩尔分数都只是 ε 的函数．举个例子便可说明：当初始条件简单时，这些表达式是相当简单的．假设一容器内仅装有 n_0 摩尔水蒸汽而没有氢和氧．如果发生了离解，直到离解度为 ε，则各个 n 和 x 都是 ε 的函数，如表 14-1 所示．因为混合物中每种气体的化学势是 T，P 和 x 的函数，所以每个化学势都是 T，P 和 ε 的函数．

若设想反应至无限小程度进行，则反应度从 ε 变到 $\varepsilon + d\varepsilon$，各个 n 将改变以下的数值：

$$dn_1 = -(n_0 + n_0')\nu_1 d\varepsilon, \quad dn_3 = (n_0 + n_0')\nu_3 d\varepsilon,$$
$$dn_2 = -(n_0 + n_0')\nu_2 d\varepsilon, \quad dn_4 = (n_0 + n_0')\nu_4 d\varepsilon.$$

表 14-1 $H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2} O_2$

A	ν	n	x
$A_1 = H_2O$	$\nu_1 = 1$	$n_1 = n_0(1-\varepsilon)$	$x_1 = \frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon/2}$
$A_3 = H_2$	$\nu_3 = 1$	$n_3 = n_0\varepsilon$	$x_3 = \frac{\varepsilon}{1+\varepsilon/2}$
$A_4 = O_2$	$\nu_4 = \frac{1}{2}$	$n_4 = \frac{n_0\varepsilon}{2}$	$x_4 = \frac{\varepsilon/2}{1+\varepsilon/2}$
		$\Sigma n = n_0(1+\varepsilon/2)$	

这些方程表明，n 的改变与 ν 成正比：对于初始组分，比例因子是 $-(n_0+n_0')d\varepsilon$；对于终组分，比例因子是 $+(n_0+n_0')\cdot d\varepsilon$.

这些方程可写成另一种形式：

$$\frac{dn_1}{-\nu_1} = \frac{dn_2}{-\nu_2} = \frac{dn_3}{\nu_3} = \frac{dn_4}{\nu_4} = (n_0 + n_0')d\varepsilon. \qquad (14\text{-}25)$$

(14-25) 式或许更清楚地显示出各 dn 与 ν 成正比。

14-13 反应平衡方程

考虑由任意量的四种组分 A_1, A_2, A_3 和 A_4 构成的均匀相，它可以进行反应

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4.$$

假设该相的温度 T 和压强 P 都是均匀的。若 n_1, n_2, n_3 和 n_4 分别代表在任一瞬时存在的每一种组分的摩尔数，μ_1, μ_2, μ_3 和 μ_4 是各自的化学势，则此混合物的吉布斯函数为

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \mu_3 n_3 + \mu_4 n_4.$$

各个 n 由约束方程

$$n_1 = (n_0 + n_0')\nu_1(1-\varepsilon), \qquad n_3 = (n_0 + n_0')\nu_3\varepsilon,$$
$$n_2 = (n_0 + n_0')\nu_2(1-\varepsilon) + N_2, \quad n_4 = (n_0 + n_0')\nu_4\varepsilon + N_4$$

确定．各个 μ 是 T，P 和 ε 的函数．由此得出，G 是 T，P 和 ε 的函数．

设想使反应在 T 恒定 P 恒定的情况下发生．这时吉布斯函数减小，即在 ε 到 $\varepsilon + d\varepsilon$ 的无穷小变化中，

$$dG_{T,P} < 0.$$

我们曾经证明，对于热平衡和力学平衡的相所经受的任何无穷小变化，

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \cdots.$$

所以，对于这个四组分混合物，

$$dG_{T,P} = \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \mu_3 dn_3 + \mu_4 dn_4,$$

而约束方程的微分形式为

$$dn_1 = -(n_0 + n_0')\nu_1 d\varepsilon, \quad dn_3 = (n_0 + n_0')\nu_3 d\varepsilon,$$

$$dn_2 = -(n_0 + n_0')\nu_2 d\varepsilon, \quad dn_4 = (n_0 + n_0')\nu_4 d\varepsilon.$$

将这些 dn 代入上式，即得 T 恒定 P 恒定的情况下吉布斯函数无穷小变化的普遍形式：

$$dG_{T,P} = (n_0 + n_0')(-\nu_1\mu_1 - \nu_2\mu_2 + \nu_3\mu_3 + \nu_4\mu_4)d\varepsilon. \tag{14-26}$$

从这个方程得出，当反应自发地向右进行时，$d\varepsilon$ 是正的，为了使 $dG_{T,P} < 0$，必定有

$$\nu_1\mu_1 + \nu_2\mu_2 > \nu_3\mu_3 + \nu_4\mu_4 \quad \text{（反应向右）}.$$

反之，若反应自发地向左进行，则

$$\nu_1\mu_1 + \nu_2\mu_2 < \nu_3\mu_3 + \nu_4\mu_4 \quad \text{（反应向左）}.$$

在给定的 T 和 P 值下，当吉布斯函数为极小时，ε 的无穷小变化将不引起吉布斯函数变化．这时，混合物在给定的 T 和 P 值下处于平衡态．因为平衡时 $dG_{T,P} = 0$，故有

$$\boxed{\nu_1\mu_1 + \nu_2\mu_2 = \nu_3\mu_3 + \nu_4\mu_4} \quad \text{（平衡时）}. \tag{14-27}$$

(14-27)式称为反应平衡方程．应当指出，这个方程只包含强

度量．显然，为了确定反应达到平衡后均匀混合物的组成，只须将化学势的适当表达式代入反应平衡方程即可．我们将在下一章中就理想气体混合物来做这件事。

习　　题

14-1　用图 14-2 中描述的仪器使两种气体可逆而绝热地分离，以证明吉布斯定理。

14-2　把 1 摩尔 27℃、1 大气压的空气$\left(\text{设为 } \frac{1}{5}O_2 \text{ 和 } \frac{4}{5}N_2\right)$分离成 27℃、1 大气压的 O_2 和 N_2，所需的最小功是多少？

14-3　计算同温同压的两种理想气体（各为 1 摩尔）扩散所引起的宇宙熵变．计算时，对于使用图 14-2 中的仪器进行的一系列可逆过程，计算积分 $\int dQ/T$.

14-4　在绝热容器的一个隔间内，有 n_1 摩尔温度为 T_1、压强为 P 的理想单原子气体．在由绝热隔板隔开的相邻隔间内，是 n_2 摩尔温度为 T_2、压强为 P 的另一种理想单原子气体．把隔板抽开：

(a) 证明混合物的终压强是 P.

(b) 计算两种气体相同时的熵变.

(c) 计算两种气体相异时的熵变.

14-5　在绝热容器的一个隔间内，有 n_1 摩尔压强为 P_1、温度为 T 的理想气体．在由隔板隔开的相邻隔间内，是 n_2 摩尔压强为 P_2、温度为 T 的理想气体．把隔板抽开：

(a) 计算混合物的终压强.

(b) 计算两种气体相同时的熵变.

(c) 计算两种气体相异时的熵变.

(d) 证明 (c) 的熵变与两个独立的自由膨胀所引起的熵变相同.

14-6　假设有 1 摩尔单原子气体 A，它的原子核处于最低能态；另有 1 摩尔单原子气体 B，它的原子核处于能量 ε 比 kT 大得多、寿命比扩散发生时间长得多的激发态、除此而外，B 的原子与 A 的原子完全相同．两种气体的压强相同，并由一热库维持在同一温度 T.

(a) 在气体 B 的原子核被激发后立即发生扩散，试计算宇宙熵变.

(b) 在气体 B 的原子核被激发后，又经过一段比该激发态寿命长得多的时间才发生扩散，试计算宇宙熵变.

(c) 证明 (b) 的答案大于 (a). (这个问题是由 M. J. Klein 提出的.)

14-7 考虑图 P14-1 中描述的体系，整个体系以及每一半都是平衡的. 假设发生一个过程，体系的每一半仍保持固定的 $V/2$ 体积不变，但是，有少量热量 δu (定容下 $dQ = dU$) 自左半部分取出传给右半部分，如图 P14-1 所示. 已知

$$\left(\frac{\partial s}{\partial u}\right)_v = \left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_V.$$

(a) 用泰勒级数把左半部分的熵 s_L 在平衡值 $S_{极大}/2$ 附近展开，取到平方项为止. 对 s_R 作同样处理.

(b) 证明

$$\delta S_{U,V} = s_L + s_R - S_{极大} = \left(\frac{\partial^2 S}{\partial^2 U}\right)_V (\delta u)^2.$$

(c) 证明 $C_V > 0$，这是热稳定性条件.

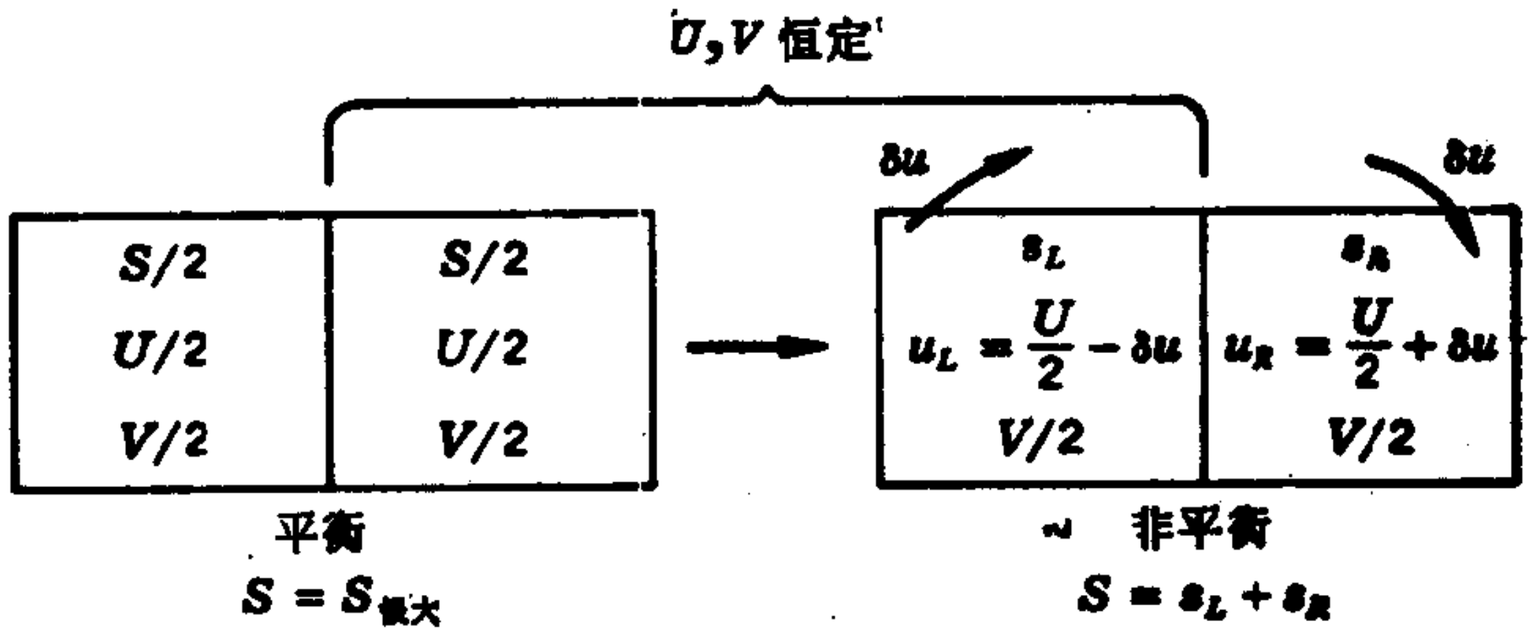


图 P14-1

14-8 (a) 证明理想气体的摩尔亥姆霍兹函数是

$$f = u_0 - T\int \frac{\int c_V dT}{T^2} dT - Ts_0 - RT\ln v.$$

(b) 证明惰性理想气体混合物的亥姆霍兹函数是

$$F = \Sigma n_k(f_k + RT\ln x_k),$$

(c) 证明扩散引起的亥姆霍兹函数的变化为

$$F_f - F_i = RT\Sigma n_k \ln x_k.$$

14-9 考虑一个定质量流体静力学体系，它维持在热平衡和力学平衡．但是，由于化学反应及相与相之间物质的迁移，体系不处于化学平衡．在这些条件下，体系经历了一不可逆循环．试证

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0.$$

14-10 利用方程 $dG = -SdT + VdP + \Sigma\mu_k dn_k$ 和 $G = \Sigma\mu_k n_k$，证明：

(a) $$-SdT + VdP = \Sigma n_k d\mu_k,$$

(b) $$-sdT + vdP = \Sigma x_k d\mu_k.$$

14-11 证明，若把一相的内能写成 S, V, n_1, n_2, …, n_C 的函数，则

(a) $dU = TdS - PdV + \Sigma\mu_k dn_k$，式中 $\mu_k = (\partial U/\partial n_k)_{S,V,\text{其它各 } n}$；

(b) $$U = TS - PV + \Sigma\mu_k n_k;$$

(c) $$-SdT + VdP = \Sigma n_k d\mu_k.$$

14-12 证明，若把一相的亥姆霍兹函数表示成 T, V, n_1, $n_2 \cdots n_c$ 的函数，则

(a) $dF = -SdT - PdV + \Sigma\mu_k dn_k$，式中

$$\mu_k = (\partial F/\partial n_k)_{T,V,\text{其它各 } n};$$

(b) $$F = -PV + \Sigma\mu_k n_k;$$

(c) $$-SdT + VdP = \Sigma n_k d\mu_k.$$

14-13 证明：

(a) $$Td\left(\frac{F}{T}\right) = -\frac{U}{T}dT - PdV + \Sigma\mu_k dn_k,$$

(b) $$d(PV) = SdT + PdV + \Sigma n_k d\mu_k.$$

14-14 对于理想气体混合物中一种理想气体，证明

$$d\mu_k = \frac{\mu_k - h_k}{T}dT + v_k dP + RTd\ln x_k.$$

14-15 考虑一变质量的均匀物质．假定在任一瞬时有 n 摩尔物质，且体系经历了一无穷小可逆过程，n 改变了 dn．对于任何 1 摩尔物质，

$$dq = Tds = du + Pdv,$$

总的热量转移 $dQ = nd\bar{q} = nTds$.

(a) 证明

$$dQ = dU + PdV - hdn,$$

式中 U 和 V 都是指整个体系的量，但是 h 是摩尔焓.

(b) 从习题 14-11 a，证明

$$TdS = dU + PdV - gdn.$$

(c) TdS 与 dQ 有何不同?

(d) 证明，若 T 和 P 保持不变，则 $dQ = 0$，但 TdS 不为零.

14-16 从 n_0 摩尔 CO 和 n_0 摩尔 H_2O 出发，它们可以在气相进行

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

反应. 试编制与表 14-1 相似的 A, ν, n 及 x 值的表.

14-17 从 n_0 摩尔 H_2S 和 $2n_0$ 摩尔 H_2O 出发，它们可以在气相进行反应

$$H_2S + 2H_2O \rightleftharpoons 3H_2 + SO_2.$$

试编制与表 14-1 相似的 A, ν, n 及 x 值的表.

第十五章　理想气体反应

15-1　质量作用定律

我们已经证明，若四种物质能进行

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$$

反应，且构成一恒温恒压的均匀相，则当它们达到平衡时，必须满足反应平衡方程

$$\nu_1\mu_1 + \nu_2\mu_2 = \nu_3\mu_3 + \nu_4\mu_4.$$

若各组分都是理想气体，则化学势由

$$\mu_k = RT(\phi_k + \ln P + \ln x_k)$$

形式的表达式给出，式中 ϕ_k 仅是温度的函数．代入反应平衡方程，得

$$\begin{aligned}&\nu_1(\phi_1 + \ln P + \ln x_1) + \nu_2(\phi_2 + \ln P + \ln x_2)\\ &= \nu_3(\phi_3 + \ln P + \ln x_3) + \nu_4(\phi_4 + \ln P + \ln x_4).\end{aligned}$$

将上式加以整理得

$$\begin{aligned}&\nu_3\ln x_3 + \nu_4\ln x_4 - \nu_1\ln x_1 - \nu_2\ln x_2\\ &\quad + (\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2)\ln P\\ &= -(\nu_3\phi_3 + \nu_4\phi_4 - \nu_1\phi_1 - \nu_2\phi_2),\end{aligned}$$

或 $\ln \dfrac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}} P^{\nu_3+\nu_4-\nu_1-\nu_2} = -(\nu_3\phi_3 + \nu_4\phi_4 - \nu_1\phi_1 - \nu_2\phi_2).$

右端是一个仅与温度有关的量，记为 $\ln K$，

$$\ln K = -(\nu_3\phi_3 + \nu_4\phi_4 - \nu_1\phi_1 - \nu_2\phi_2), \qquad (15\text{-}1)$$

K 称为平衡常数．最后得

$$\boxed{\left(\frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_e} P^{\nu_3+\nu_4-\nu_1-\nu_2} = K.} \qquad (15\text{-}2)$$

反应平衡方程的这种形式是由两位挪威化学家 Guldberg 和 Waage 于 1863 年首次提出的. 由于某种未知的原因,它被叫做质量作用定律; 这是一个无害的误称. 式中含有各 x 平衡值的分数是 ε 之平衡值(即 ε_e)的函数,因而我们看到,质量作用定律是 ε_e, P 及 T 之间的一个关系式.

显然,如果初始组分和终组分都多于二种,则质量作用定律变成

$$\left(\frac{x_3^{\nu_3}\, x_4^{\nu_4}\cdots}{x_1^{\nu_1}\, x_2^{\nu_2}\cdots}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_e} P^{\nu_3+\nu_4+\cdots-\nu_1-\nu_2-\cdots} = K,$$

式中 K 由

$$\ln K = -(\nu_3\phi_3 + \nu_4\phi_4 + \cdots - \nu_1\phi_1 - \nu_2\phi_2 - \cdots)$$

确定.

15-2 平衡常数的实验测定

我们曾经指出, 氢和氧的混合物在大气压强和室温下将无限地保持下去而不发生化学反应.然而,若温度明显地升高,就会形成水蒸汽,并迅速达到平衡. 这时,如果突然冷却混合物而不使平衡受到扰动,然后再去分析混合物的成分,则所得到的摩尔分数相应于高温下平衡时的值. 可以说,平衡被"冻结"了. 有时采用流动法. 将反应气体在低温下以已知比例混合后,使之缓慢地流过一根处于所需温度的长反应管. 混合气体在该温度下维持足够长的时间以便达到平衡. 然后使混合物流过毛细管,并在这里被突然冷却. 最后用化学分析方法测量摩尔分数的平衡值.

由质量作用定律可知, 相应于一定温度的平衡常数与初始混合物的量无关. 例如,在"水-煤气"反应

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$

的情况下,质量作用定律要求平衡时

$$\frac{x_{CO}x_{H_2O}}{x_{CO_2}x_{H_2}}p^{1+1-1-1}=K$$

与初始条件无关，或者在恒定压强下

$$\frac{x_{CO}x_{H_2O}}{x_{CO_2}x_{H_2}}=\text{常数}$$

与初始条件无关. 对于 CO_2 和 H_2 之初始含量的几个任选值，表 15-1 列出了温度维持在恒定值 1259 开时，摩尔分数的平衡值. 从表可见，K 值完全不变.

表 15-1　水-煤气反应 $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$ 在 1259 开时的平衡数据

原始混合物		平衡混合物			$K=\frac{x_{CO}x_{H_2O}}{x_{CO_2}x_{H_2}}$
x_{CO_2}	x_{H_2}	x_{CO_2}	$x_{CO}=x_{H_2O}$	x_{H_2}	
0.101	0.899	0.0069	0.094	0.805	1.60
0.310	0.699	0.0715	0.2296	0.4693	1.58
0.491	0.509	0.2122	0.2790	0.2295	1.60
0.609	0.391	0.3443	0.2645	0.1267	1.60
0.703	0.297	0.4750	0.2282	0.0685	1.60

水-煤气反应是总摩尔数不变的反应之一例. 这种反应若是在恒温恒压下发生的，则体积不变. 然而，有许多总摩尔数改变的反应. 在这种情况下，只要测量混合物在平衡时的体积（或密度），便可确定平衡时反应度的值. 若 ε_e 已知，就可计算出平衡常数. 作为这个方法的一个例子，考虑四氧化氮按反应式

$$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$$

离解.

设反应从温度 T 和压强 P 的 n_0 摩尔 N_2O_4 开始，初始体积为

$$V_0 = n_0 \frac{RT}{P}.$$

设 V_e 表示同温同压下平衡时的体积，则

$$V_e = [n_0(1 - \varepsilon_e) + 2n_0\varepsilon_e] \frac{RT}{P},$$

式中 ε_e 是平衡时离解度的数值．上式可以写成

$$V_e = (1 + \varepsilon_e)V_0,$$

或
$$\varepsilon_e = \frac{V_e}{V_0} - 1.$$

因为密度与体积成反比，我们最后得

$$\varepsilon_e = \frac{\rho_0}{\rho_e} - 1.$$

平衡时

$$x_{N_2O_4} = \frac{n_0(1 - \varepsilon_e)}{n_0(1 + \varepsilon_e)} \quad 和 \quad x_{NO_2} = \frac{2n_0\varepsilon_e}{n_0(1 + \varepsilon_e)};$$

所以，质量作用定律变成

$$\frac{[2\varepsilon_e/(1 + \varepsilon_e)]^2}{(1 - \varepsilon_e)/(1 + \varepsilon_e)} P = K_c$$

或
$$\frac{4\varepsilon_e^2}{1 - \varepsilon_e^2} P = K.$$

习惯上，压强的单位用大气压，尽管“大气压”不是国际制单位．这个反应的数据列在表 15-2 中．从表可见，在恒定温度 323 开下，对于三个不同的压强值，平衡常数仍然是相当好的常数。

还有许多测量平衡常数的其它方法．对于物理化学中这个重要分支的完整叙述，读者可参考更高深的专著。

15-3 反应热

平衡常数是由方程

表 15-2　$N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$

温度，开	P，大气压	ρ_0，千克/米³	ρ_e，千克/米³	$\varepsilon_e = \frac{\rho_0}{\rho_e} - 1$	$K = \frac{4\varepsilon_e^2}{1-\varepsilon_e^2} P$，大气压
323	0.124	1.093	0.615	0.777	0.756
	0.241	1.093	0.651	0.679	0.825
	0.655	1.093	0.737	0.483	0.797

$$\ln K = -(\nu_3\phi_3 + \nu_4\phi_4 - \nu_1\phi_1 - \nu_2\phi_2)$$

定义的．将 $\ln K$ 对 T 微商，得

$$\frac{d}{dT}\ln K = -\left(\nu_3\frac{d\phi_3}{dT} + \nu_4\frac{d\phi_4}{dT} - \nu_1\frac{d\phi_1}{dT} - \nu_2\frac{d\phi_2}{dT}\right).$$

由于
$$\phi = \frac{h_0}{RT} - \frac{1}{R}\int\frac{\int c_P dT}{T^2}dT - \frac{s_0}{R},$$

我们有
$$\frac{d\phi}{dT} = -\frac{h_0}{RT^2} - \frac{\int c_P dT}{RT^2}$$
$$= -\frac{1}{RT^2}\left(h_0 + \int c_P dT\right),$$

因而
$$\frac{d\phi}{dT} = -\frac{h}{RT^2}. \qquad (15\text{-}3)$$

所以，$\frac{d}{dT}\ln K = \frac{1}{RT^2}(\nu_3h_3 + \nu_4h_4 - \nu_1h_1 - \nu_2h_2)$，

式中所有的 h 都是指同一温度 T 和同一压强 P 而言的．右端的项有一个简单的解释．若 ν_1 摩尔 A_1 和 ν_2 摩尔 A_2 在恒温恒压下转变成 ν_3 摩尔 A_3 和 ν_4 摩尔 A_4，则传递的热量等于终态的焓 $\nu_3h_3 + \nu_4h_4$ 减去初态的焓 $\nu_1h_1 + \nu_2h_2$．把这个热量称为反应热，并记作 ΔH，便有

$$\Delta H = \nu_3h_3 + \nu_4h_4 - \nu_1h_1 - \nu_2h_2, \qquad (15\text{-}4)$$

因而
$$\boxed{\frac{d}{dT}\ln K = \frac{\Delta H}{RT^2}} \tag{15-5}$$

这个方程叫做范托夫等压式，是化学热力学中最重要的方程之一.

把这个方程改写成

$$\frac{d\ln K}{dT/T^2} = \frac{\Delta H}{R},$$

或
$$\frac{d\ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R}.$$

则得
$$\Delta H = -2.30R\frac{d\log K}{d(1/T)}. \tag{15-6}$$

只要平衡常数随温度的变化已知，范托夫等压式就使我们能够计算在任何所需温度下或在任何所需的温度范围内的反应热. 作 $\log K$ 对 $1/T$ 图，所得曲线的斜率乘以 $2.30R$ 就是在与所选点相对应的温度下之反应热. 通常只能在小的温度范围内对 $\log K$ 进行测量，这时曲线常常是直线.

作为这个方法的一个例子，我们来考虑水蒸汽的离解

$$H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2}O_2.$$

假设开始时只有 n_0 摩尔水蒸汽而没有氢和氧. 与离解度 ε 的任意值对应的摩尔分数见表 14-1. 平衡时，

$$\left(\frac{x_3^{\nu_3}x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1}}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_e} P^{\nu_3+\nu_4-\nu_1} = K,$$

即
$$\frac{\dfrac{\varepsilon_e}{1+\varepsilon_e/2}\left(\dfrac{\varepsilon_e/2}{1+\varepsilon_e/2}\right)^{1/2}}{\dfrac{1-\varepsilon_e}{1+\varepsilon_e/2}} P^{1/2} = K,$$

即
$$\frac{\varepsilon_e^{3/2}}{(2+\varepsilon_e)^{1/2}(1-\varepsilon_e)} P^{1/2} = K.$$

当 ε_e 远小于 1 时，这个方程简化为

$$K = \sqrt{\frac{\varepsilon_e^3 P}{2}}.$$

表 15-3 列出了在恒定大气压和若干温度下 ε_e 的实验值，以及相应的 K，$\log K$ 和 $1/T$ 等值．$\log K$ 对 $1/T$ 的图示于

表 15-3　$H_2O \rightleftharpoons H_2 + \frac{1}{2}O_2$ (P = 1 大气压)

温度，开	ε_e (测量值)	$K = \frac{\varepsilon_e^{3/2} p^{1/2}}{(2+\varepsilon_e)^{1/2}(1-\varepsilon_e)}$ (大气压)$^{1/2}$	$\log K$	$\frac{1}{T}$
1500	1.97×10^{-4}	1.95×10^{-4}	−5.71	6.67×10^{-4}
1561	3.4×10^{-4}	4.48×10^{-4}	−5.36	6.41×10^{-4}
1705	1.2×10^{-3}	2.95×10^{-3}	−4.53	5.87×10^{-4}
2155	1.2×10^{-2}	9.0×10^{-4}	−3.05	4.64×10^{-4}
2257	1.77×10^{-2}	1.67×10^{-3}	−2.78	4.43×10^{-4}
2300	2.6×10^{-2}	2.95×10^{-3}	−2.53	4.35×10^{-4}

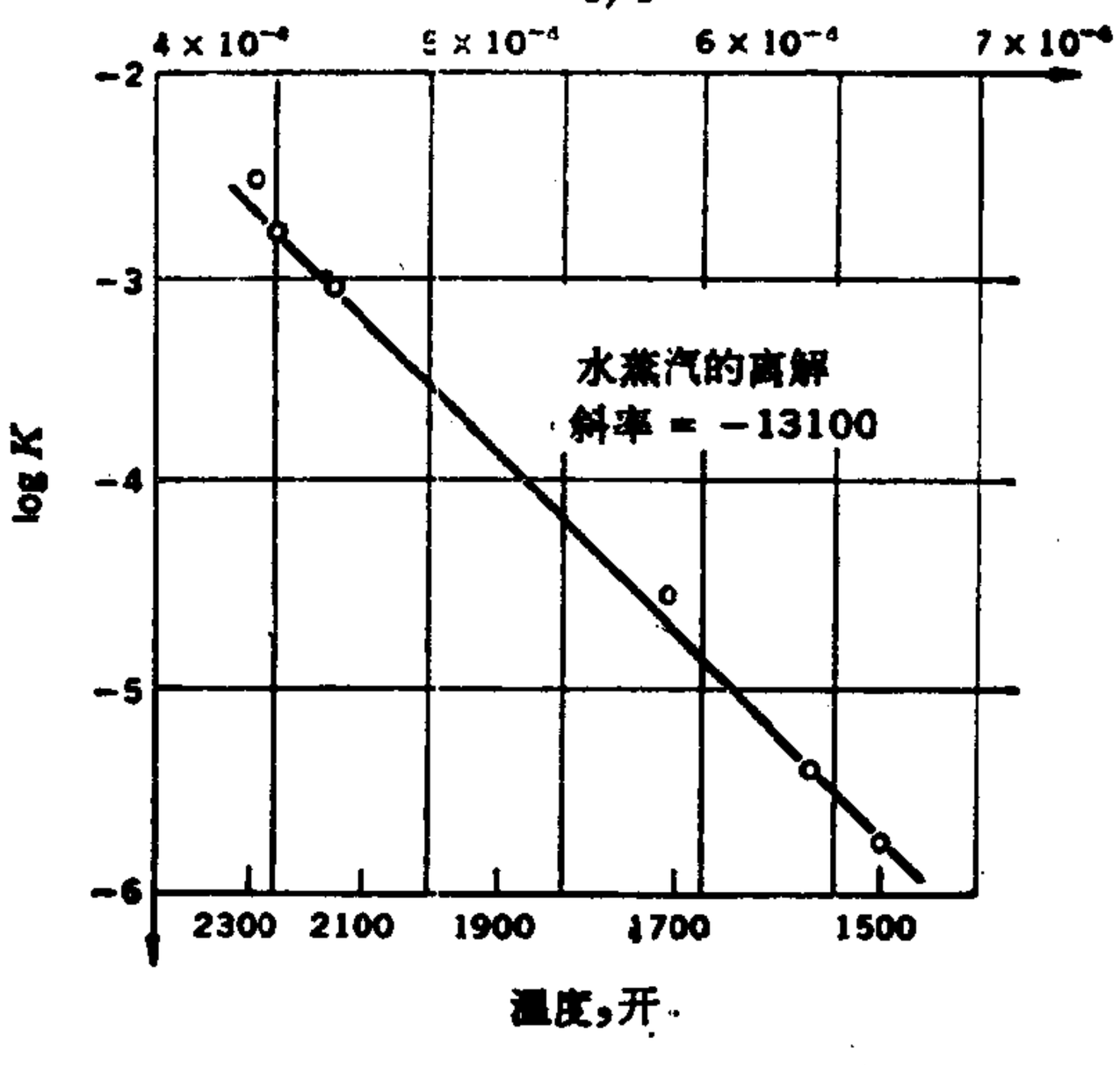


图 15-1　水蒸汽离解的 $\log K$ 对 $1/T$ 图

图 15-1. 图中各点位于一条斜率等于 −13,100 的直线上。由此得出，在平均温度(约为 1900 开)时的离解热等于，

$$\Delta H = -2.30R \times (-13{,}100)$$

$$= 250 \text{ 千焦耳/摩尔}.$$

直接用量热法精确测定反应热是相当困难的。大多数反应热都是借助于范托夫等压式或可逆电池测定的。在可以在很宽的温度范围测量平衡常数的少数情况下，发现 $\log K$ 对 $1/T$ 图的斜率是变化的，这说明反应热与温度有关。不过，在大多数情况下都得不到这样的图，因为在低温下反应要么不能进行，即使进行，反应度的平衡值也小得无法测量。仍以水蒸汽离解为例。在室温和大气压下，水的离解度约为 10^{-27}，这意味着这时甚至没有一个水分子离解。

为了获得在任何所需的温度下的反应热，必须知道所有反应气体热容量对温度的依赖关系。由于

$$\Delta H = \nu_3 h_3 + \nu_4 h_4 - \nu_1 h_1 - \nu_2 h_2$$

和

$$h = h_0 + \int c_P dT,$$

所以，

$$\Delta H = \nu_3 h_{03} + \nu_4 h_{04} - \nu_1 h_{01} - \nu_2 h_{02} + \int (\nu_3 c_{P3} + \nu_4 c_{P4} - \nu_1 c_{P1} - \nu_2 c_{P2}) dT.$$

用 ΔH_0 代表常数部分：

$$\Delta H_0 = \nu_3 h_{03} + \nu_4 h_{04} - \nu_1 h_{01} - \nu_2 h_{02}, \qquad (15\text{-}7)$$

并定义

$$\Delta C_P = \nu_3 c_{P3} + \nu_4 c_{P4} - \nu_1 c_{P1} - \nu_2 c_{P2}, \qquad (15\text{-}8)$$

便得

$$\boxed{\Delta H = \Delta H_0 + \int \Delta C_P dT.} \qquad (15\text{-}9)$$

把表示各 c_P 对温度的依赖关系的经验方程代人，便可求出式中的积分. 因此，若已知某一温度下的 ΔH，即可算出 ΔH_0，并进而可用这个方程求出任何温度下的 ΔH。

15-4 能斯特方程

平衡常数是由方程

$$\ln K = -(\nu_3\phi_3 + \nu_4\phi_4 - \nu_1\phi_1 - \nu_2\phi_2)$$

定义的，其中

$$\phi = \frac{h_0}{RT} - \frac{1}{R}\int \frac{\int c_P dT}{T^2} dT - \frac{s_0}{R},$$

故有

$$\ln K = -\frac{1}{RT}(\nu_3 h_{03} + \nu_4 h_{04} - \nu_1 h_{01} - \nu_2 h_{02})$$

$$+ \frac{1}{R}\int \frac{\int (\nu_3 c_{P3} + \nu_4 c_{P4} - \nu_1 c_{P1} - \nu_2 c_{P2})dT}{T^2} dT$$

$$+ \frac{1}{R}(\nu_3 s_{03} + \nu_4 s_{04} - \nu_1 s_{01} - \nu_2 s_{02}).$$

定义 $\Delta S_0 = \nu_3 s_{03} + \nu_4 s_{04} - \nu_1 s_{01} - \nu_2 s_{02}$，

这个方程变为

$$\boxed{\ln K = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{1}{R}\int \frac{\int \Delta C_P dT}{T^2} dT + \frac{\Delta S_0}{R},} \quad (15\text{-}10)$$

这个式子叫做能斯特方程.

Megh Nad Saha 把能斯特方程应用于单原子气体的热电离，取得了有趣的结果，如果把单原子气体加热到足够高的温度，有些原子就会发生电离，我们可以把原子、离子和电子看成正在进行

$$A \rightleftharpoons A^+ + e$$

反应的三种理想单原子气体的混合物。若从只有 n_0 摩尔的原子开始，平衡时的情况示于表 15-2。对于这个反应，

$$\ln K = \ln \frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1}} P^{\nu_3+\nu_4-\nu_1}$$

$$= \ln \frac{[\varepsilon_e/(1+\varepsilon_e)][\varepsilon_e/(1+\varepsilon_e)]}{(1-\varepsilon_e)/(1+\varepsilon_e)} P,$$

表 15-4　$A \rightleftharpoons A^+ + e$

A	ν	n	x
$A_1 = A$	$\nu_1 = 1$	$n_1 = n_0(1-\varepsilon_e)$	$x_1 = \frac{1-\varepsilon_e}{1+\varepsilon_e}$
$A_3 = A^+$	$\nu_3 = 1$	$n_3 = n_0\varepsilon_e$	$x_3 = \frac{\varepsilon_e}{1+\varepsilon_e}$
$A_4 = e$	$\nu_4 = 1$	$n_4 = n_0\varepsilon_0$	$x_4 = \frac{\varepsilon_e}{1+\varepsilon_e}$
	$\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 = 1$	$\sum n = n_0(1+\varepsilon_e)$	

即
$$\ln K = \ln \frac{\varepsilon_e^2}{1-\varepsilon_e^2} P.$$

ΔH_0 是使 1 摩尔原子电离所必需的能量。若用 E 表示该原子的电离势，以伏特为单位，则 $\Delta H_0 = N_F E$，其中 N_F 是法拉第常数。三种气体都是单原子气体，每种气体的 c_P 都等于 $\frac{5}{2}R$。故 $\Delta C_P = \frac{5}{2}R$，以及

$$\frac{1}{R}\int \frac{\int \Delta C_P dT}{T^2} dT = \frac{5}{2}\ln T.$$

令
$$\frac{\Delta S_0}{R} = \ln B.$$

把这些结果代入能斯特方程，得

$$\ln\frac{\varepsilon_e^2}{1-\varepsilon_e^2}P=-\frac{N_FE}{RT}+\frac{5}{2}\ln T+\ln B.$$

P用大气压作单位，把自然对数换成普通对数，并将统计物理学中得出的B值代入，Saha 最后得到公式

$$\log\frac{\varepsilon_e^2}{1-\varepsilon_e^2}P(\text{大气压})=-(5050\text{ 开/伏特})\frac{E}{T}$$

$$+\frac{5}{2}\log T+\log\frac{\omega_i\omega_e}{\omega_a}-6.491, \qquad (15\text{-}11)$$

式中 ω_i，ω_e 和 ω_a 分别是与离子、电子及原子有关的常数。

表 15-5　E 和 ω 的值

元素	E，伏特	ω_a	ω_i
Na	5.12	2	1
Cs	3.87	2	1
Ca	6.09	1	2
Cd	8.96	1	2
Zn	9.36	1	2
Tl	6.07	2	1

为了把 Saha 方程用于某个特定的问题，必需知道电离势和各ω的值。对于这些量的完整的讨论，已超出本书的范围。表 15-5 列出了几种元素的这些常数值。电子的ω是 2 .

Saha 曾经把这个方程用于确定恒星大气的温度。恒星光谱含有源自原子的谱线（电弧线，arc line）和源自离子的谱线(火花线，spark line)。把同一元素的火花线强度和电弧线强度加以比较，便能得出电离度的值。若把恒星看作由理想气体构成的球体，就有可能估计恒星大气的压强。由于所有其它的量都是已知的，故能计算出温度。

15-5　亲和势

我们在 14-5 节中已经证明，一种理想气体在温度T压强

P 下的摩尔吉布斯函数等于

$$g = RT(\phi + \ln P).$$

设有四种气体，它们能进行反应

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4,$$

我们可以按下式定义量 $\sum \nu g$：

$$\sum \nu g = \nu_3 g_3 + \nu_4 g_4 - \nu_1 g_1 - \nu_2 g_2, \qquad (5\text{-}12)$$

式中各 g 是指各种气体完全分开、温度和压强分别为 T 和 P 时的值。应当着重指出，$\sum \nu g$ 是用诸气体各自的吉布斯函数定义的，而不是按混合物定义的。把各个 g 值代入，便可显示出 $\sum \nu g$ 与混合后各气体行为之间的关系：

$$\sum \nu g = RT(\nu_3\phi_3 + \nu_4\phi_4 - \nu_1\phi_1 - \nu_2\phi_2) + RT\ln P^{\nu_3+\nu_4-\nu_1-\nu_2}.$$

但是，$\ln K = -(\nu_3\phi_3 + \nu_4\phi_4 - \nu_1\phi_1 - \nu_2\phi_2)$，

所以，$\sum \nu g = -RT\ln K + RT\ln P^{\nu_3+\nu_4-\nu_1-\nu_2}$。 (15-13)

读者会记得，K 也含有 P 的 $(\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2)$ 次幂的因子。由此得出，只要两个 P 的单位都相同，则无论用什么单位，上面的方程都成立。如果我们象通常那样用大气压作 P 的单位，并且在每一种气体都是 1 大气压时计算 $\sum \nu g$，则右端第二项为零。以 $\sum(\nu g)^\circ$ 表示上述条件下的 $\sum \nu g$，于是有

$$\boxed{\sum(\nu g)^\circ = -RT\ln K.} \qquad (15\text{-}14)$$

设想 ν_1 摩尔 A_1 和 ν_2 摩尔 A_2 在均匀的温度 T 和压强 P 下混合并发生化学反应，从而形成组分 A_3 和 A_4。设任一瞬时反应度为 ε，则混合物的吉布斯函数为

$$G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \mu_3 n_3 + \mu_4 n_4,$$

式中 $n_1 = \nu_1(1-\varepsilon)$，$n_3 = \nu_3\varepsilon$，

$n_2 = \nu_2(1-\varepsilon)$，$n_4 = \nu_4\varepsilon$。

每一化学势都是 T，P 和 ε 的函数。因此，G 是 T，P 和 ε 的

函数；当 T，P 恒定不变时，G 只是 ε 的函数。G 对 ε 函数图的形式大体如图 15-2 所示。

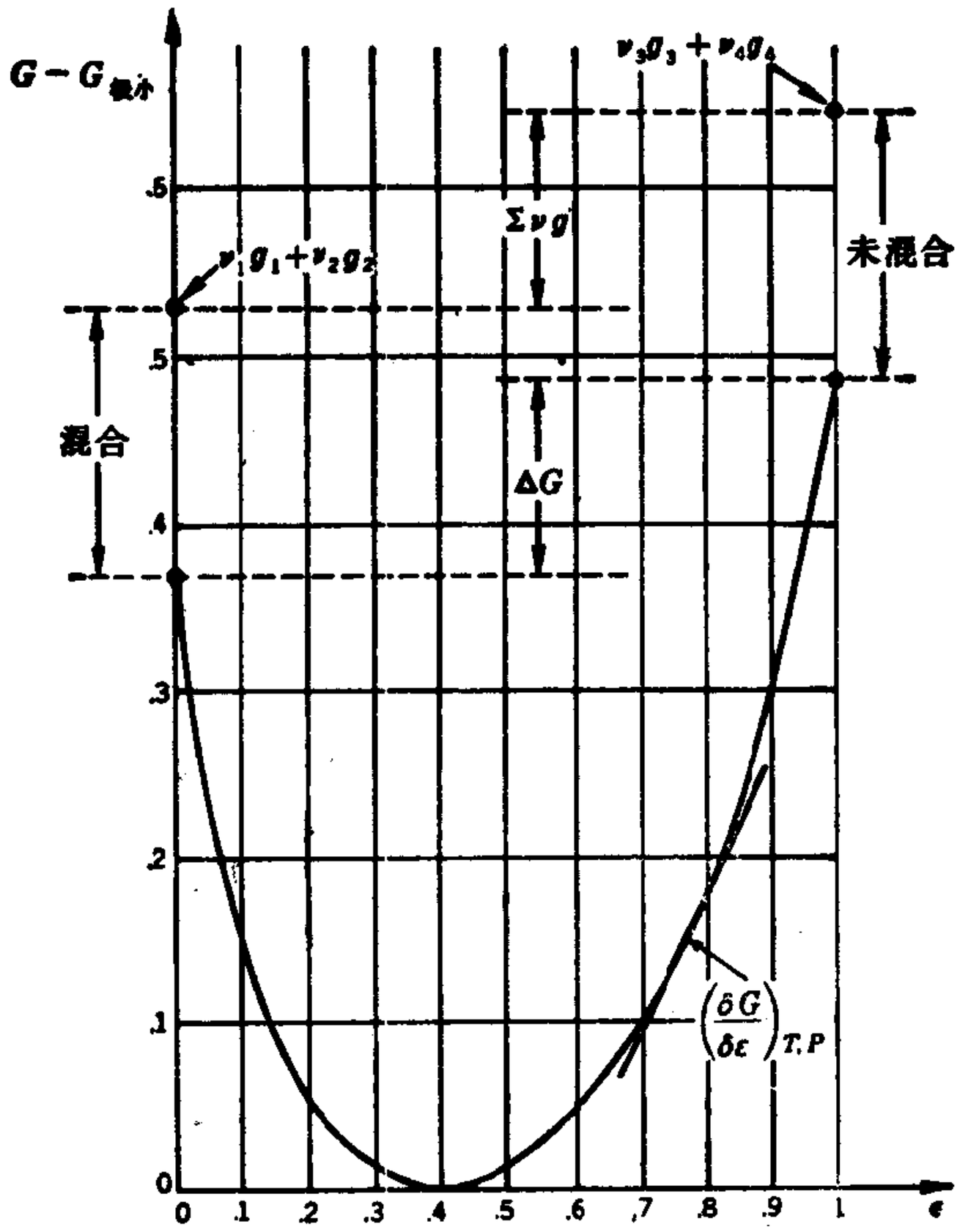


图 15-2　T 恒定、P 恒定时 G 对 ε 的函数图

在平衡点，$\varepsilon = \varepsilon_e$，曲线有极小值，

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P} = 0 \quad (\text{在 } \varepsilon = \varepsilon_e)。$$

曲线在 $\varepsilon = 0$ 和 $\varepsilon = 1$ 两点的斜率可由 14-13 节中导出的方程算出，这个方程是

$$dG_{T,P} = (n_0 + n_0')(\nu_3\mu_3 + \nu_4\mu_4 - \nu_1\mu_1 - \nu_2\mu_2)d\varepsilon;$$

在所讨论的情况下，上式成为

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P} = \nu_3\mu_3 + \nu_4\mu_4 - \nu_1\mu_1 - \nu_2\mu_2. \qquad (15\text{-}15)$$

因为 $$\mu_k = RT(\phi_k + \ln P + \ln x_k)$$

和 $$g_k = RT(\phi_k + \ln P),$$

所以化学势可以改写成如下简便的形式，

$$\mu_k = g_k + RT\ln x_k.$$

所以

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P} = \nu_3 g_3 + \nu_4 g_4 - \nu_1 g_1 - \nu_2 g_2$$

$$+ RT(\nu_3 \ln x_3 + \nu_4 \ln x_4 - \nu_1 \ln x_1 - \nu_1 \ln x_2),$$

即 $$\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P} = \sum \nu g + RT\ln \frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}}. \qquad (15\text{-}16)$$

应当牢记，此方程中各 x 不是平衡值，而是与任何 ε 值相对应的值。当 $\varepsilon = 0$ 时，没有终组分，x_3 和 x_4 是零。所以，

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P} = -\infty \quad (\text{在 } \varepsilon = 0).$$

另一方面，当 $\varepsilon = 1$ 时，没有初始组分，x_1 和 x_2 为零。因此，

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P} = +\infty \quad (\text{在 } \varepsilon = 1).$$

图 15-2 具有这些特征。

考虑点 $\varepsilon = \frac{1}{2}$。在这点，有 $\nu_1/2$ 摩尔 A_1，$\nu_2/2$ 摩尔 A_2，$\nu_3/2$ 摩尔 A_3 和 $\nu_4/2$ 摩尔 A_4，各组分的含量与其化学计量系数成正比，各摩尔分数为

$$x_1 = \frac{\nu_1}{\sum \nu}, \qquad x_3 = \frac{\nu_3}{\sum \nu},$$

$$x_2 = \frac{\nu_2}{\sum \nu}, \qquad x_4 = \frac{\nu_4}{\sum \nu}.$$

曲线在这点的斜率可以指示该混合物是否平衡。若斜率是正

的，则平衡点在左侧；这就是说，当把这些初始组分和终组分混合时，将有向左进行化学反应的倾向，生成初始组分。相反，若在 $\varepsilon = \frac{1}{2}$ 点，曲线的斜率为负，则平衡点在右侧；亦即，当初始组分和终组分混合时，将有向右进行化学反应的倾向，生成终组分。最后，如果斜率为零，则初始组分和终组分的混合物将是平衡的，完全没有进行化学反应的倾向。

因此，我们看到，对于初、终组分按化学计量系数的比例混合所构成的体系来说，$G\varepsilon$ 曲线在 $\varepsilon = \frac{1}{2}$ 点的斜率的符号是这种体系的行为的一种指示。从曲线还显然可见，这个斜率的大小则是这种混合物偏离或接近平衡态的一种量度。我们称 $G\varepsilon$ 曲线在 $\varepsilon = \frac{1}{2}$ 点的斜率为该反应的亲合势，它等于

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P}\left(\varepsilon = \frac{1}{2}\right) = \sum \nu g + RT \ln \frac{(\nu_3/\sum\nu)^{\nu_3}(\nu_4/\sum\nu)^{\nu_4}}{(\nu_1/\sum\nu)^{\nu_1}(\nu_2/\sum\nu)^{\nu_2}}. \tag{15-17}$$

此式在一切温度和压强下都是对的。让我们选取 $T = 298$ 开和 $P = 1$ 大气压。右端的最后一项对于每一反应都是常数。当所有的 ν 都是1时，此项是零。普遍说来，它的值比 $\sum(\nu g)^\circ_{298}$ 小得多。因此，$\sum(\nu g)^\circ_{298}$ 对量 $\partial G/\partial \varepsilon$ 的影响较别项大。所以，我们可以写成

$$\boxed{\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\begin{bmatrix}\varepsilon = \frac{1}{2}\\ T = 298\ \text{开}\\ P = 1\ \text{大气压}\end{bmatrix} \sim \sum(\nu g)^\circ_{298}.} \tag{15-18}$$

因此，量 $\sum(\nu g)^\circ_{298}$ 是在这个温度下反应将要进行的方向和数量的一个指示。例如，对于水-蒸汽反应，$\sum(\nu g)^\circ_{298}$ 是

一个很大的正数，这意味着平衡点在 $\varepsilon = \frac{1}{2}$ 的左侧很远处，因而 ε_e 很小；再如，对于反应 $NO \rightleftharpoons \frac{1}{2}N_2 + \frac{1}{2}O_2$，$\sum(\nu g)^\circ_{298}$ 是一个绝对值很大的负数，因而平衡点在 $\varepsilon = \frac{1}{2}$ 的右侧很远处，ε_e 几乎为 1。

15-6 平衡的移动

反应度的平衡值是由令 $(\partial G/\partial \varepsilon)_{T,P}$ 等于零而得到的。然而 $(\partial G/\partial \varepsilon)_{T,P}$ 等于零既是 G 为极大的条件，也是 G 为极小的条件。为了验证 G 是极小，还须证明，$(\partial^2 G/\partial \varepsilon^2)$ 在平衡点是正的。对于由任意数量的四种化学活泼理想气体构成的混合物，在所有的 ε 值，都有

$$\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P} = (n_0 + n_0')\left(\sum \nu g + RT\ln \frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}}\right).$$

因为 $\sum \nu g$ 只是 T 和 P 的函数，故

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon^2}\right)_{T,P} = (n_0 + n_0')RT \frac{d}{d\varepsilon} \ln \frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}}. \quad (15\text{-}19)$$

对于任何 ε 值，这个方程的右端很容易求出(此项计算的细节构成习题 15-14 *a*)，并得

$$\frac{d}{d\varepsilon} \ln \frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}} = \frac{n_0 + n_0'}{\sum n_k} \cdot \left[\frac{\nu_1^2}{x_1} + \frac{\nu_2^2}{x_2} + \frac{\nu_3^2}{x_3} + \frac{\nu_4^2}{x_4} - (\Delta\nu)^2\right]. \quad (15\text{-}20)$$

式中 $\Delta\nu = \nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2$。可以严格地证明，括号内的表达式对于 ν 和 x 的一切值都是正的。不过，证明冗长繁琐。如果我们不作普遍证明，而选择初始条件为 $n_0\nu_1$ 摩尔 A_1、$n_0\nu_2$ 摩尔 A_2，没有 A_3 和 A_4，上述方程就化成如下简单

形式：

$$\frac{d}{d\varepsilon}\ln\frac{x_3^{\nu_3}x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1}x_2^{\nu_2}}=\frac{n_0}{\sum n_k}\frac{(\nu_1+\nu_2)(\nu_3+\nu_4)}{\varepsilon(1-\varepsilon)}. \quad (15\text{-}21)$$

(此项计算构成习题 15-14 *b*).这个式子的右端对于所有 ν 和 ε 的一切值都是正的，所以，$(\partial^2G/\partial\varepsilon^2)_{T,P}$ 总是正的；所以，当 $\varepsilon=\varepsilon_e$ 时，G 是极小而不是极大。下面我们将会看到，这一点在确定温度或压强变化时平衡的移动，起着重要的作用.

我们首先考虑恒压下温度变化对于反应度平衡值的影响。我们知道，平衡时，质量作用定律为我们提供了 T，ε_e 及 P 之间的一个关系式，后者可以写成下面的形式，

$$\ln K=\ln\left(\frac{x_3^{\nu_3}x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1}x_2^{\nu_2}}\right)_{\varepsilon=\varepsilon_e}+(\nu_3+\nu_4-\nu_1-\nu_2)\ln P.$$

式中 K 只是 T 的函数，而右端第一项只是 ε_e 的函数。现在

$$\left(\frac{\partial\varepsilon_e}{\partial T}\right)_P=\left(\frac{\partial\varepsilon_e}{\partial\ln K}\right)_P\left(\frac{\partial\ln K}{\partial T}\right)_P$$

$$=\frac{(d\ln K)/dT}{(\partial\ln K/\partial\varepsilon_e)_P}.$$

用范托夫等压式计算分子，用质量作用定律计算分母，得

$$\boxed{\left(\frac{\partial\varepsilon_e}{\partial T}\right)_P=\frac{\Delta H}{RT^2d[\ln(x_3^{\nu_3}x_4^{\nu_4}/x_1^{\nu_1}x_2^{\nu_2})]/d\varepsilon_e}.} \quad (15\text{-}22)$$

我们曾经指出，右端的分母是正的；因此，$(\partial\varepsilon_e/\partial T)_P$ 的符号由 ΔH 的符号决定。所以，恒压下升温将引起反应度的平衡值朝着吸收反应热的方向移动.

为了确定恒温下压强变化对反应度平衡值的影响，我们写出

$$\left(\frac{\partial\varepsilon_e}{\partial P}\right)_T=-\left(\frac{\partial\varepsilon_e}{\partial\ln K}\right)_P\left(\frac{\partial\ln K}{\partial P}\right)_{\varepsilon_e}$$

$$=-\frac{(\partial\ln K/\partial P)_{\varepsilon_e}}{(\partial\ln K/\partial\varepsilon_e)_P}.$$

利用质量作用定律求出分子和分母，得

$$\boxed{\left(\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial P}\right)_T = -\frac{\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2}{Pd[\ln(x_3^{\nu_3}x_4^{\nu_4}/x_1^{\nu_1}x_2^{\nu_2})]/d\varepsilon_e}.} \tag{15-23}$$

右端的分子与反应向右进行时组分摩尔数的变化成正比。若为正，则意味着体积在恒定的 T，P 下增加。所以，恒温下压强的增加将引起反应度的平衡值朝着使体积减小的方向移动。

15-7 平衡时反应气体的热容量

和通常一样，我们考虑任意数量的四种理想气体混合物，它们能进行下面的反应

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4.$$

平衡时，混合物的焓为

$$H = \sum n_k h_k,$$

式中

$$n_1 = (n_0 + n_0')\nu_1(1 - \varepsilon_e), \qquad n_3 = (n_0 + n_0')\nu_3\varepsilon_e,$$

$$n_2 = (n_0 + n_0')\nu_2(1 - \varepsilon_e) + N_2, \quad n_4 = (n_0 + n_0')\nu_4\varepsilon_0 + N_4,$$

ε_e 是反应度的平衡值。假设在压强不变并使平衡得以维持的情况下，发生了一无穷小的温度变化。于是，ε_e 变到 $\varepsilon_e + d\varepsilon_e$，焓的改变量为

$$dH_P = \sum n_k dh_k + \sum h_k dn_k.$$

由于 $dh_k = c_{Pk}dT$ 和 $dn_k = \pm(n_0 + n_0')\nu_k d\varepsilon_e$，故

$$dH_P = \sum n_k c_{Pk} dT + (n_0 + n_0')(\nu_3 h_3 + \nu_4 h_4 - \nu_1 h_1 - \nu_2 h_2)d\varepsilon_e,$$

且反应气体混合物的热容量是

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = \sum n_k c_{Pk} + (n_0 + n_0')\Delta H\left(\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial T}\right)_P.$$

由前节知，

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial T}\right)_P = \frac{\Delta H}{RT^2 d[\ln(x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}/x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2})]/d\varepsilon_e},$$

因而

$$C_P = \sum n_k c_{Pk} + (n_0 + n_0') \cdot \frac{(\Delta H)^2}{RT^2 d[\ln(x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}/x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2})]/d\varepsilon_e}. \tag{15-24}$$

作为例子，我们考虑由 1 摩尔 H_2O 在 1 大气压和 1900 开下离解而形成 H_2O 蒸汽、H_2 和 O_2 的平衡混合物。我们有 $n_0 = 1$，$n_0' = 0$，$\Delta H = 250$ 千焦耳/摩尔，$R = 8.31$ 焦耳/摩尔·开，$\varepsilon_e = 3.2 \times 10^{-3}$，$\sum n_k = n_0(1 + \varepsilon_0/2)$，$\nu_1 = 1$，$\nu_2 = 0$，$\nu_3 = 1$，$\nu_4 = \frac{1}{2}$ 和

$$\frac{d}{d\varepsilon_e} \ln \frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}} = \frac{n_0}{\sum n_k} \frac{(\nu_1 + \nu_2)(\nu_3 + \nu_4)}{\varepsilon_e(1 - \varepsilon_e)}.$$

故

$$C_P - \sum n_k c_{Pk} = \frac{(\Delta H)^2 (1 + \varepsilon_e/2)\varepsilon_e(1 - \varepsilon_e)}{RT^2(\nu_1 + \nu_2)(\nu_3 + \nu_4)}$$

$$= \frac{(250{,}000)^2 \times 3.2 \times 10^{-3}}{8.31 \times (1900)^2 \times \frac{3}{2}}$$

$$= 4.32 \text{ 焦耳/开}.$$

习　　题

15-1 证明质量作用定律可以写成

$$\frac{p_3^{\nu_3} p_4^{\nu_4}}{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2}} = K,$$

式中各个 p 是分压的平衡值.

15-2 NH_3 按方程 $NH_3 \rightleftharpoons \frac{1}{2} N_2 + \frac{3}{2} H_2$ 离解，如果从 n_0 摩尔 NH_3 开始，试证平衡时

$$K = \frac{\sqrt{27}}{4} \frac{\varepsilon_e^2}{1 - \varepsilon_e^2} P.$$

15-3 从 n_0 摩尔 CO 和 $3n_0$ 摩尔 H_2 出发，按照方程 $CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O$ 进行反应，试证平衡时

$$K = \frac{4\varepsilon_e^2(2-\varepsilon_e)^2}{27(1-\varepsilon_e)^4 P^2}.$$

15-4 $n_0\nu_1$ 摩尔 A_1 和 $n_0\nu_2$ 摩尔 A_2 的混合物在温度 T 和压强 P 下占有体积 V_0。当反应

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$$

在同一 T 和 P 下到达平衡时，体积为 V_e，试证

$$\varepsilon_e = \frac{V_e - V_0}{V_0} \frac{\nu_1 + \nu_2}{\nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2}.$$

15-5 N_2O_4 在 35℃ 和 1 大气压下平衡时，它的离解度为 0.27.

(a) 计算 K.

(b) 计算在同一温度下当压强为 100 毫米汞时的 ε_e.

(c) N_2O_4 在温度为 318 开和 298 开下离解时，平衡常数分别为 0.664 和 0.141. 试计算在这个温度范围内的平均反应热.

15-6 反应 $SO_3 \rightleftharpoons SO_2 + \frac{1}{2} O_2$ 的平衡常数有下列值：

开尔文温度	800	900	1000	1105
平衡常数	0.0319	0.153	0.540	1.59

用图解法确定平均离解热.

15-7 计算铯蒸汽在 10^{-6} 大气压和 2260 开、2520 开两个温度下的电离度.

15-8 计算太阳色球层中钙蒸汽的电离度. 太阳色球层的温度和压强分别约为 6000 开和 10^{-10} 大气压.

15-9 (a) 证明

$$\Delta G = \Delta H + T\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_P.$$

(b) 证明

$$\Delta G = -RT\ln \frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}},$$

式中各 x 是平衡值.

15-10 计算在 2260 开温度下,习题 15-7 中平衡混合物的热容量.

15-11 1 摩尔的 HI 在 $T = 675$ 开下按反应

$$HI \rightleftharpoons \frac{1}{2} H_2 + \frac{1}{2} I_2$$

离解时, $K = 0.132$, $\Delta H = 2950$ 焦耳/摩尔. 试计算该温度下的 $(\partial \varepsilon_e / \partial T)_P$.

15-12 从 ν_1 摩尔 A_1 和 ν_2 摩尔 A_2 出发,证明:

(a) 在任何 ε 值

$$G = \varepsilon(\nu_3\mu_3 + \nu_4\mu_4 - \nu_1\mu_1 - \nu_2\mu_2) + \nu_1\mu_1 + \nu_2\mu_2.$$

(b) 平衡时,

$$G(\text{极小}) = \nu_1\mu_{1e} + \nu_2\mu_{2e},$$

式中下标 e 表示平衡值.

(c) $$\frac{G - G(\text{极小})}{RT} = \varepsilon \left(\ln \frac{x_3^{\nu_3} x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2}} - \ln \frac{x_{3e}^{\nu_3} x_{4e}^{\nu_4}}{x_{1e}^{\nu_1} x_{2e}^{\nu_2}} \right)$$

$$+ \ln x_1^{\nu_1} x_2^{\nu_2} - \ln x_{1e}^{\nu_1} x_{2e}^{\nu_2}.$$

(d) 在 $\varepsilon = 0$,

$$\frac{G_0 - G(\text{极小})}{RT} = \ln \left(\frac{\nu_1}{\nu_1 + \nu_2} \right)^{\nu_1} \left(\frac{\nu_2}{\nu_1 + \nu_2} \right)^{\nu_2} - \ln x_{1e}^{\nu_1} x_{2e}^{\nu_2}.$$

(e) 在 $\varepsilon = 1$,

$$\frac{G_1 - G(\text{极小})}{RT} = \ln \left(\frac{\nu_3}{\nu_3 + \nu_4} \right)^{\nu_3} \left(\frac{\nu_4}{\nu_3 + \nu_4} \right)^{\nu_4} - \ln x_{3e}^{\nu_3} x_{4e}^{\nu_4}.$$

15-13 在单原子气体电离的情况下,证明:

(a) $$\frac{G - G(\text{极小})}{RT} = \varepsilon \left(\ln \frac{\varepsilon^2}{1 - \varepsilon^2} - \ln \frac{\varepsilon_e^2}{1 - \varepsilon_e^2} \right) + \ln \frac{1 - \varepsilon}{1 + \varepsilon}$$

$$- \ln \frac{1 - \varepsilon_e}{1 + \varepsilon_e}.$$

(b) 在 $\varepsilon = 0$,

$$\frac{G_0 - G(\text{极小})}{RT} = - \ln \frac{1 - \varepsilon_e}{1 + \varepsilon_e}.$$

(c) 在 $\varepsilon = 1$,

$$\frac{G_1 - G(\text{极小})}{RT} = \ln\frac{1}{4} - \ln\frac{\varepsilon_e^2}{(1+\varepsilon_e)^2}.$$

(d) 利用习题 15-7 的结果，作铯蒸汽在 2260 开和 10^{-6} 大气压下电离的 $[G - G(\text{极小})]/2.30RT$ 对 ε 图.

15-14 (a) 对于反应中的理想气体混合物，试证

$$\frac{d}{d\varepsilon}\ln\frac{x_3^{\nu_3}x_4^{\nu_4}}{x_1^{\nu_1}x_2^{\nu_2}} = \frac{n_0 + n_0'}{\sum n_k}\frac{1}{\psi},$$

式中

$$\frac{1}{\psi} = \frac{\nu_1^2}{x_1} + \frac{\nu_2^2}{x_2} + \frac{\nu_3^2}{x_3} + \frac{\nu_4^2}{x_4} - (\Delta\nu)^2$$

$$\Delta\nu = \nu_3 + \nu_4 - \nu_1 - \nu_2.$$

(b) 如果开始时，有 $n_0\nu_1$ 摩尔 A_1 和 $n_0\nu_2$ 摩尔 A_2，没有 A_3 和 A_4，试证明

$$\psi = \frac{\varepsilon(1-\varepsilon)}{(\nu_1+\nu_2)(\nu_3+\nu_4)}.$$

15-15 对于反应中的理想气体混合物，试证平衡时，

(a) $$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{V}{P} - \frac{(n_0 + n_0')RT(\Delta\nu)^2}{P^2(d/d\varepsilon_e)\ln(x_3^{\nu_3}x_4^{\nu_4}/x_1^{\nu_1}x_2^{\nu_2})},$$

(b) $$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{V}{T} + \frac{(n_0 + n_0')\Delta\nu\Delta H}{PT(d/d\varepsilon_e)\ln(x_3^{\nu_3}x_4^{\nu_4}/x_1^{\nu_1}x_2^{\nu_2})},$$

(c) $$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{\varepsilon_e} = -\frac{P\Delta H}{RT^2\Delta\nu}.$$

15-16 对于反应中的理想气体混合物，试证平衡时，

$$dS = \sum n_k\left[\sum x_k c_{Pk} + \frac{\psi(\Delta H)^2}{RT^2}\right]\frac{dT}{T} - R\sum n_k\left[1 + \frac{\psi\Delta H\Delta\nu}{RT}\right]\frac{dP}{P}.$$

第十六章　复　相　系

16-1　复相系的热力学方程

我们在 14-10 节中已经证明，由 c 种组分构成、处于热平衡和力学平衡、温度为 T、压强为 P 的任何均匀相，它的吉布斯函数等于

$$G = \sum \mu_k n_k,$$

式中每种化学势是 T，P 及各种组分的摩尔分数之函数，求和号是对所有组分求和．此外，若该相经历一无穷小过程，温度变化 dT，压强变化 dP，每个 n 也发生了变化，则吉布斯函数的伴生变化等于

$$dG = -SdT + VdP + \sum \mu_k dn_k.$$

现在假定有一个复相系，它共有 φ 个相，所有的相都是均质的，且都具有均匀的温度 T 和压强 P．和通常一样，我们用下标指示组分，上标指示相．复相系的总吉布斯函数是各相的吉布斯函数之和，即

$$\begin{aligned} G = &\sum \mu_k^{(1)} n_k^{(1)} \text{（对第 1 相的所有组分求和）} \\ &+ \sum \mu_k^{(2)} n_k^{(2)} \text{（对第 2 相的所有组分求和）} \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \qquad (16\text{-}1) \\ &+ \sum \mu_k^{(\varphi)} n_k^{(\varphi)} \text{（对第 } \varphi \text{ 相的所有组分求和）}. \end{aligned}$$

如果发生了一个无穷小过程，所有相的温度都变化了 dT、压强变化了 dP，则吉布斯函数的变化是

$$\begin{aligned} dG = &-S^{(1)}dT + V^{(1)}dP + \sum \mu_k^{(1)} dn_k^{(1)} \text{（对于第 1 相）} \\ &-S^{(2)}dT + V^{(2)}dP + \sum \mu_k^{(2)} dn_k^{(2)} \text{（对于第 2 相）} \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}$$

$$-S^{(\varphi)}dT + V^{(\varphi)}dP + \sum\mu_k^{(\varphi)}dn_k^{(\varphi)}\text{（对于第}\varphi\text{相）.}$$

这个方程显然可化简为

$$dG = -SdT + VdP + \sum\mu_k^{(1)}dn_k^{(1)} + \sum\mu_k^{(2)}dn_k^{(2)} + \cdots + \sum\mu_k^{(\varphi)}dn_k^{(\varphi)}, \tag{16-2}$$

式中 S 和 V 分别是整个复相系的熵和体积.

复相系的平衡问题，是要得出当所有的相都处于化学平衡时，各个 μ 之间必须满足的一个或一组方程. 若假设体系在恒定的 T 和 P 下趋向平衡，则平衡时 G 为极小. 因而，复相系的平衡问题可以陈述如下：在体系的约束所加给各个 n 的一切条件下，使 G 在 T，P 恒定时取极小. 在恒定的 T 和 P 下 G 为极小的数学条件是

$$dG_{T,P} = 0.$$

所以，平衡时必须满足的方程是

$$dG_{T,P} = \sum\mu_k^{(1)}dn_k^{(1)} + \sum\mu_k^{(2)}dn_k^{(2)} + \cdots + \sum\mu_k^{(\varphi)}dn_k^{(\varphi)} = 0, \tag{16-3}$$

式中各 dn 并不都是独立的，而是由约束方程相联系的.

现在暂时回到第 14 章讨论过的体系，即由化学活泼物质的混合物构成的一个相. 我们发现，这时约束方程的形式很简单，用直接代入法，就可以把 G 表示成 T，P 及另一个独立变量 ε 的函数，因而 $dG_{T,P}$ 可以用一个微分 $d\varepsilon$ 表示，

$$dG_{T,P} = (n_0 + n_0')(\nu_3\mu_3 + \nu_4\mu_4 - \nu_1\mu_1 - \nu_2\mu_2)d\varepsilon.$$

平衡时，$dG_{T,P} = 0$，只得到一个方程，即反应平衡方程.

然而，复相系的情况较为复杂. 首先，除 T 和 P 外，其它独立变量一般不止一个. 其次，约束方程的性质使我们不可能或很难用直接代入法做到仅仅用独立变量表示 G，从而用这些独立变量的微分表示 dG. 最后，平衡方程不止一个，而有若干个；其个数取决于复相系的类型.

因此，我们面临的问题要求我们使用拉格朗日待定乘子

法。

16-2 无化学反应时的相律

考虑由 c 种不相互化合的化学组分构成的复相系。假设共有 φ 个相，其中每一相都与别的每一相接触，以致任何组分都能无阻碍地自一相输运到另一相。让我们暂时假设每一种组分在每一相中都存在。和通常一样，用下标表示组分，上标表示相。前面我们已经证明，整个复相系的吉布斯函数是

$$G = \sum_1^c n_k^{(1)}\mu_k^{(1)} + \sum_1^c n_k^{(2)}\mu_k^{(2)} + \cdots + \sum_1^c n_k^{(\varphi)}\mu_k^{(\varphi)},$$

式中所有的求和都是从 $k = 1$ 到 $k = c$，因为在所有的相里都有所有的组分存在。G 是 T，P 和各个 n 的函数。n 的数目有 $c\varphi$ 个。不过，并非所有的 n 都是独立的。由于没有化学反应，各 n 值改变的唯一途径只能是组分从一相到另一相的输运。在这种情况下，每一种组分的总摩尔数保持不变。所以，作为约束方程，我们有

$$\begin{aligned}
&n_1^{(1)} + n_1^{(2)} + \cdots + n_1^{(\varphi)} = \text{常数},\\
&n_2^{(1)} + n_2^{(2)} + \cdots + n_2^{(\varphi)} = \text{常数},\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&n_c^{(1)} + n_c^{(2)} + \cdots + n_c^{(\varphi)} = \text{常数}.
\end{aligned}$$

为了求出化学平衡方程，需要在满足这些约束方程的条件下，使 G 在 T，P 恒定时为极小。应用拉格朗日方法，我们有

$$\begin{aligned}
dG = {} & \mu_1^{(1)}dn_1^{(1)} + \cdots + \mu_c^{(1)}dn_c^{(1)} + \cdots\\
& \lambda_1 dn_1^{(1)} \qquad\qquad + \cdots\\
& \lambda_c dn_c^{(1)} + \cdots
\end{aligned}$$

$$
\begin{aligned}
&+\mu_1^{(\varphi)}dn_1^{(\varphi)}+\cdots+\mu_c^{(\varphi)}dn_c^{(\varphi)}=0,\\
&+\lambda_1 dn_1^{(\varphi)} \qquad\qquad\qquad\qquad\quad =0,\\
&\qquad\cdot \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \cdot\\
&\qquad\quad\cdot \qquad\qquad\qquad\quad \cdot\\
&\qquad\qquad\cdot \qquad\qquad\qquad\quad \cdot\\
&\qquad\qquad\qquad +\lambda_c dn_c^{(\varphi)}=0.
\end{aligned}
$$

其中有 c 个拉格朗日乘子，每个约束方程一个。把这些方程相加，并令每一个 dn 的系数为零，便得

$$
\begin{aligned}
&\mu_1^{(1)}=-\lambda_1 \quad \mu_1^{(2)}=-\lambda_1\cdots\mu_1^{(\varphi)}=-\lambda_1\\
&\mu_2^{(1)}=-\lambda_2 \quad \mu_2^{(2)}=-\lambda_2\cdots\mu_2^{(\varphi)}=-\lambda_2\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&\mu_c^{(1)}=-\lambda_c \quad \mu_c^{(2)}=-\lambda_c\cdots\mu_c^{(\varphi)}=-\lambda_c
\end{aligned}
$$

或

$$
\boxed{\begin{aligned}
&\mu_1^{(1)}=\mu_1^{(2)}=\cdots=\mu_1^{(\varphi)}\\
&\mu_2^{(1)}=\mu_2^{(2)}=\cdots=\mu_2^{(\varphi)}\\
&\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\\
&\mu_c^{(1)}=\mu_c^{(2)}=\cdots=\mu_c^{(\varphi)}.
\end{aligned}} \tag{16-4}
$$

这些就是相平衡方程，它们表示这一重要事实：平衡时，某相中某一组分的化学势必等于其它每一相中这同一组分的化学势。

作为一个简单的例子，我们假设在两个相中只有一种组分存在。这时

$$dG_{T,P}=\mu_1^{(1)}dn_1^{(1)}+\mu_1^{(2)}dn_1^{(2)};$$

并且，因为 $dn_1^{(2)}=-dn_1^{(1)}$，故

$$dG_{T,P}=(\mu_1^{(1)}-\mu_2^{(2)})dn_1^{(1)}.$$

假设在达到平衡之前，有物质从相 1 流到相 2。这时，$dn_1^{(1)}$ 为负；又因这个流动是不可逆的，故 $dG_{T,P}$ 一定是负的。所以，当这个流动在进行时，

$$\mu_1^{(1)}>\mu_1^{(2)}\ (\text{物质从相 1 流到相 2}).$$

显然，当两个化学势变得相等时，质量的输运停止。我们可以

把两个毗邻相中组分的化学势与这些相的温度、压强比较如下:

1. 若相 1 的温度高于相 2，则有热量的流动;当两相温度相等，亦即热平衡确立时，热流停止.

2. 若相 1 的压强大于相 2，则有功的“流动”;当两相压强相等，亦即力学平衡确立时，功“流”停止.

3. 若相 1 中某组分的化学势大于相 2 中该组分的化学势，就有该组分的流动;当化学势相等，亦即化学平衡确立时，这个流动停止.

表示所有 φ 个相中任一组分之化学势相等的相平衡方程，显然有 $\varphi-1$ 个. 因为有 c 种组分，所以在各个 μ 之间一共有 $c(\varphi-1)$ 个方程.

如果按照拉格朗日方法的步骤一直做下去，就应当解这 $c(\varphi-1)$ 个相平衡方程和 c 个约束方程，以求出使 G 为极小的 $c\varphi$ 个 n 的值，从而完成对这个问题的解答. 这些 n 值自然应当是参量 T 和 P 的函数. 但是，我们发现，这些方程含有各个 n 的形式使我们不能确定它们的数值; 这是因为平衡方程是各化学势之间的方程，而化学势是与各 x 有关的强度量，其中 x 又是以

$$x_k=\frac{n_k}{\sum n}$$

这种特殊形式包含各个 n 的. 这是下述事实的另一种说法: 某相中某一组分的化学势只与该相的组成有关，而与其总质量无关.

有许多组 n 值满足相平衡方程，并产生吉布斯函数的同一个极小值. 这一点可以从下述事实看出: 总吉布斯函数为

$$G=\mu_1^{(1)}n_1^{(1)}+\cdots+\mu_c^{(1)}n_c^{(1)}+\cdots$$
$$+\mu_1^{(\varphi)}n_1^{(\varphi)}+\cdots+\mu_c^{(\varphi)}n_c^{(\varphi)},$$

但是平衡时各相中同一组分的化学势相同，因而可以不写出它们的上标．把各个 μ 作为公共因子提出，即得

$$G\,(\text{极小}) = \mu_1(n_1^{(1)} + \cdots + n_1^{(\varphi)}) + \cdots + \mu_c(n_c^{(1)} + \cdots + n_c^{(\varphi)}).$$

因此，对于总质量在各相间的多种不同的分配，吉布斯函数的极小值是相同的．我们既然无法求出平衡时的各个 n 值，因而可能要问：我们能否获得复相系在平衡时的任何确切的知识．

如同我们已经看到的，体系在平衡时的状态是由温度、压强及 $c\varphi$ 个摩尔分数决定的．因此，

$$\text{变量的总个数} = c\varphi + 2.$$

在这些变量之间有两类方程：(1) 相平衡方程，共 $c(\varphi - 1)$ 个；(2) $\sum x = 1$ 这种形式的方程，每相一个，共有 φ 个．所以，

$$\text{方程的总个数} = c(\varphi - 1) + \varphi.$$

如果有多少个变量就有多少个方程，则平衡时整个体系的温度、压强和组成就确定了．这样的体系叫做无变量的(nonvariant)，我们说它的可变度（variance）为零．如果变量数比方程数多 1 个，则只有当其中一个变量的值被任意选定之后，体系的平衡态才能被确定．这样的体系叫做单变量的(monovariant)．我们说，它的可变度为 1．普遍地说，变量数比方程数多出的个数，叫做可变度 f，即

$$\text{可变度} = (\text{变量数}) - (\text{方程数}),$$

亦即

$$f = (c\varphi + 2) - [c(\varphi - 1) + \varphi],$$

所以

$$\boxed{f = c - \varphi + 2.} \qquad (16\text{-}5)$$

这个方程称为相律，它是吉布斯于 1875 年在耶鲁大学任数学物理教授时首次导出的．相律是吉布斯关于复相系平衡

的普遍理论的结果. 吉布斯的这个普遍理论创建于1875至1878年间，发表在一份不出名的杂志——《康涅狄格州科学院会刊》上. 这篇原始论文的题目是"论复相系平衡"，差不多有300页之多. 在该文中，吉布斯不仅考虑了化学效应，而且还考虑了由重力、毛细作用及非均匀应力所产生的效应. 直到今天，这篇文章仍然是对人类思想界具有深远意义的贡献之一，它同吉布斯对矢量分析、统计力学的研究一起，使他立于全世界最伟大的天才之列.

前面关于每一组分必须在每一相中都存在的限制，是很容易取消的. 假定在相1中没有组分 A_1，则有该组分时存在的平衡方程

$$\mu_1^{(1)} = -\lambda_1$$

现在就不存在. 但是，描述第一相的组成所需要的摩尔分数也比先前少了一个. 由于方程数与变量数各少了一个，故二者的差不变，相律不变.

要取消第二个限制——没有化学反应发生——较为困难，它要求从头作起. 在作这项工作之前，先考虑现在这种形式的相律的几个简单应用，是值得的.

16-3 相律的简单应用

作为应用相律的简单例子，我们将考虑纯物质、简单共晶体和冷冻剂.

1. 纯物质　在纯物质(例如水)的情况下，相律只不过是证实了前面已经知道的结论罢了. 如果有两相平衡(例如，固相和汽相)，可变度是1. 有一个平衡方程，即

$$\mu'(T, P) = \mu'''(T, P),$$

式中一撇代表固相，三撇代表气相. 我们已经证明，当一相仅由一种组分构成时，化学势就等于摩尔吉布斯函数. 所以

$$g' = g'''$$

是 T 和 P 两个坐标之间的平衡方程，也就是升华曲线的方程。如果三个相平衡，则体系是无变量的。两个平衡方程

$$g' = g''' \quad 和 \quad g'' = g'''$$

可用来确定 T 和 P。相律指出，一组分体系能够平衡共存的最大相数为三。水的各个三相点证实了这一点。

2. 简单的共晶体　让我们考虑一个二组分体系，它的两个组分既不合成化合物，也不形成固溶体，但是，在液相能以任何比例互溶。金和铂的混合物就具有这些性质。假设有一液态合金，它的组成是 40% 的铂和 60% 的金，装在一真空室内，最初的温度约为 1000℃. 铂与金蒸气的混合物构成气相，因而 $c = 2, \varphi = 2$. 由此得出，可变度是 2；因而，当组成和温度被选定后，蒸气压也就被确定了。如果现在逐步降低温度，在 600℃ 左右，纯金的固相将从液相析出，于是溶液中铂的百分比将增加。在任一给定的浓度下，将有一个温度且只有一个温度，能使蒸气混合物、液相溶液和固相金三相平衡，这是因为现在 $c = 2, \varphi = 3$，故 $f = 1$。

用一个活塞盖住该金属，并对活塞施加任何所需的压强，便可将蒸气相除去，以研究只有固相和液相存在时体系的可变度。用这种方法，可以测量各相之间达到平衡时的温度和组成，测量结果画在相图上，如图 16-1 所示。

点 A 和 B 分别是纯金和纯铂的熔点（严格地说，是三相点）。当有两个相——溶液和蒸气时，体系是二变量的（divariant）。在 AEB 上方区域内的点所代表的任何温度和组成，平衡都能存在。当有三个相（溶液、蒸气和固态金）存在时，体系是单变量的；只有曲线 AE 上的点所代表的那些温度和组成，平衡才能存在。同样，曲线 BE 代表由溶液、蒸气和固态铂三相所构成的单变量体系处于平衡时的诸温度和组成。整

个曲线 AEB 叫做液相线。

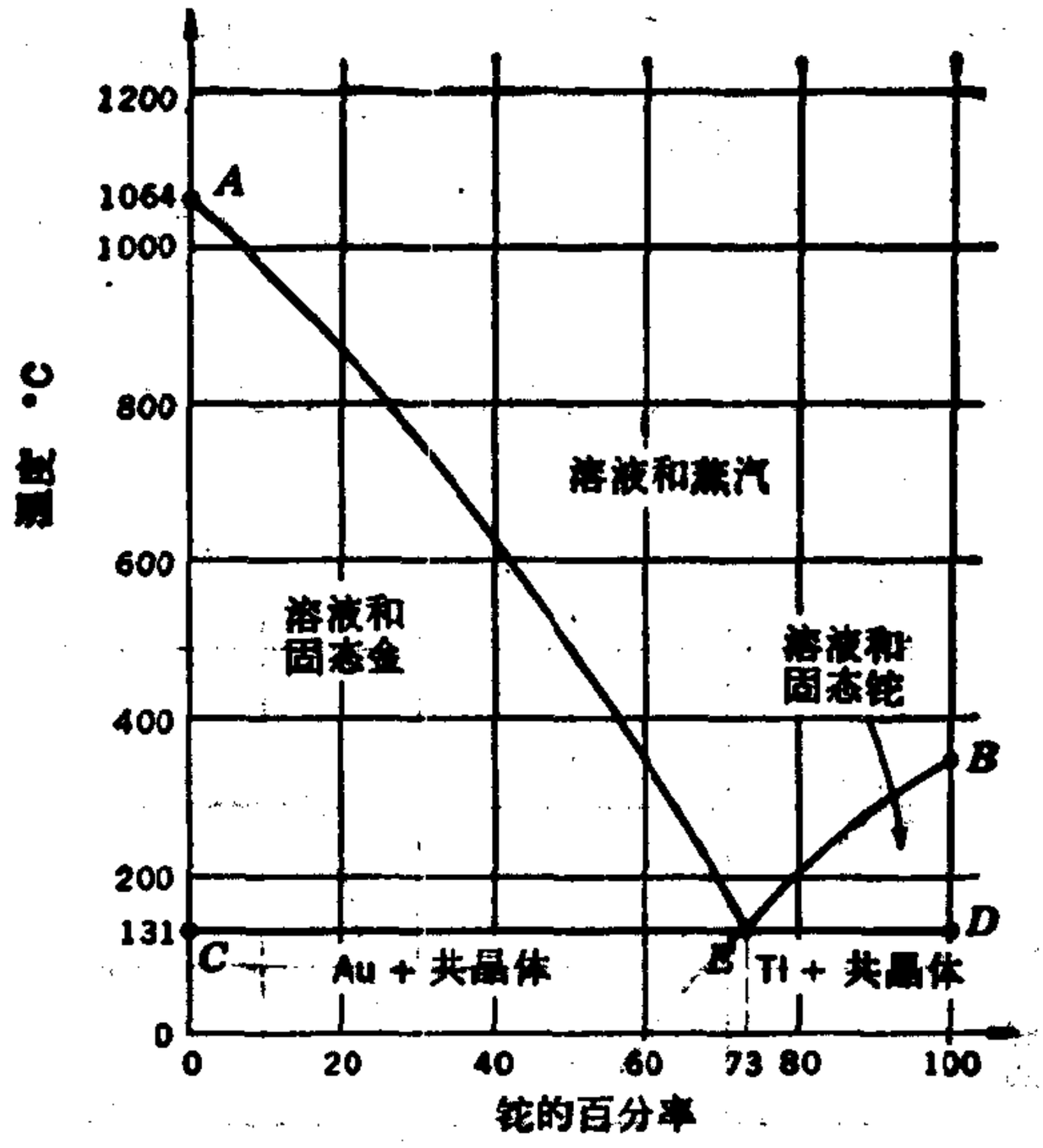


图 16-1　金和钝共晶体系的相图

在 E 点，有四个相存在：溶液、蒸气、固态金和固态钝。因而，$c=2$，$\varphi=4$，$f=0$，即体系是无变量的。这个点叫做共晶点，相应的组成叫做共晶组成。

溶液和固态金可以在区域 ACE 内的点所代表的一切温度和组成共存。然而，在 CE 线下方，液相不能存在，体系由包含共晶混合物和自由金的固体构成。溶液和固态钝在 BED 区域内共存，在 ED 下方是共晶体和自由钝。线 CED 叫做固相线。

有许多种不同的共晶体系，每一种的相图各有其不同的特征。但是，借助于相律，它们全都能得到充分的了解。

3. 冷冻剂

许多年以前，商业上还未使用固态二氧化碳（“干冰”）作为冷却剂，那时，象冰琪琳一类食物都是装在由冰和普通食盐混合物包裹着的容器里．如果混合物由绝热物覆盖着，就能保持大约 −21℃ 的恒温．现在仍然流行的另一种作法，是把食盐撒在人行道的冰上以使冰溶化．这些现象可根据相律而得到清楚的了解．

考虑 NaCl 和水的混合物的相图，如图 16-2 所示．*A* 是

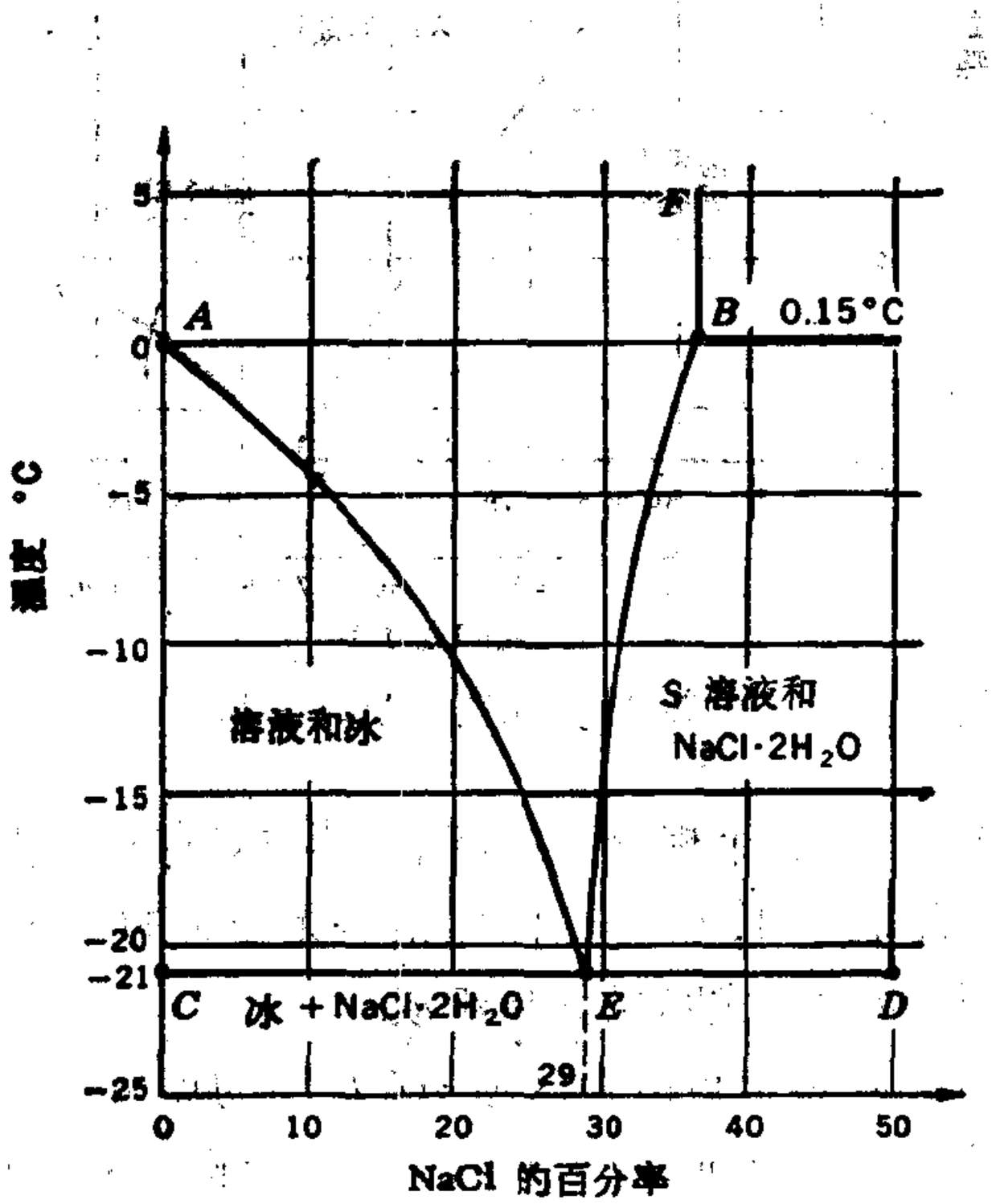


图 16-2 NaCl 和 H_2O 混合物的相图

纯水的三相点，*B* 是二水合物 $NaCl \cdot 2H_2O$ 变成 NaCl 的转变点．除图的右上角外，这个图在各方面都与图 16-1 中简单共晶体的图相似．在 *AE* 上的所有点，体系是单变量的，有三个相：溶液、蒸气和冰．同样，在 *EB* 上，有溶液、蒸气和二

水合物. E 点是共晶点;由于在这个情况下体系含有水,所以叫做冰盐点. 在该点形成的二水合物和水的混合物叫冰盐.

只有在固相线 CED 下方的点,冰和 $NaCl \cdot 2H_2O$ 才能以固态的形式一同存在. 当它们在 −21℃ 以上的温度混合时(如人行道上),它们不处于平衡态,结果是冰熔化而食盐溶解. 这里要注意,若体系与 1 大气压的空气接触,就多了一个组分(空气),通常这会使可变度增加 1. 但是,由于压强是常数,这个附加的可变度就被用掉了,因而体系的行为与先前一样.

如果把 0℃ 的冰、食盐和蒸气一同装在一个绝热的容器内,它们不是平衡的,有些冰会熔化,并进而使一些食盐溶解. 但是,这样形成的饱和溶液太浓,不能与冰平衡. 因而冰将继续熔化,使溶液浓度降低,于是又溶解更多的盐. 当此过程进行时,整个体系的温度自动而自发地下降,直到 −21℃ 为止. 这种体系叫做冷冻剂.

在形成 NaCl 的转变点 B,有三个组分,因而人们或许会预期,最多时有五个相共存. 然而,事实并非如此,这是因为有化学反应

$$NaCl \cdot 2H_2O \rightleftharpoons NaCl + 溶液$$

发生. 下一节里我们将看见,由于存在这个反应,使体系的行为就好象只有两个组分一样,所以在 B 点只有四个相共存:固态 $NaCl \cdot 2H_2O$、固态 NaCl、溶液和蒸气.

有若干种常用来保存低温材料的冷冻剂,它们被列于表 16-1 中.

16-4 有化学反应时的相律

考虑由任意数量的 c 种组分构成的复相系. 为简单计,

表 16-1　冷冻剂

第一种组分	第二种组分	最低温度，℃
NH_4Cl	冰	−15.4
NaCl	冰	−21
酒精	冰	−30
$CaCl_2 \cdot 6H_2O$	冰	−55
酒精	固态 CO_2	−72
乙醚	固态 CO_2	−77

假设其中四种组分是化学活泼的，能进行反应

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4.$$

假设共有 φ 个相；还暂时假定，所有组分都存在于所有的相中。和前面一样，体系的吉布斯函数是

$$G = \sum_1^c \mu_k^{(1)} n_k^{(1)} + \sum_1^c \mu_k^{(2)} n_k^{(2)} + \cdots + \sum \mu_k^{(\varphi)} n_k^{(\varphi)}.$$

对于那些不起化学反应的组分，约束方程的形式与以前的相同，亦即它们表述每种惰性组分的总摩尔数是常数这一事实。但是，任何一种化学活泼组分的总摩尔数都不是常数，而是反应度的函数。所以，约束方程是

$$n_1^{(1)} + n_1^{(2)} + \cdots + n_1^{(\varphi)} = (n_0 + n_0')\nu_1(1 - \varepsilon)$$
$$n_2^{(1)} + n_2^{(2)} + \cdots + n_2^{(\varphi)} = (n_0 + n_0')\nu_2(1 - \varepsilon) + N_2$$
$$n_3^{(1)} + n_3^{(2)} + \cdots + n_3^{(\varphi)} = (n_0 + n_0')\nu_3\varepsilon$$
$$n_4^{(1)} + n_4^{(2)} + \cdots + n_4^{(\varphi)} = (n_0 + n_0')\nu_4\varepsilon + N_4$$
$$n_5^{(1)} + n_5^{(2)} + \cdots + n_5^{(\varphi)} = \text{常数}$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$n_c^{(1)} + n_c^{(2)} + \cdots + n_c^{(\varphi)} = \text{常数},$$

式中 n_0, n_0', N_2 和 N_4 的意义与通常的相同。应用拉格朗日法，我们得到下列方程

$$\mu_1^{(1)}dn_1^{(1)}+\cdots+\mu_4^{(1)}dn_4^{(1)}+\cdots+\mu_c^{(1)}dn_c^{(1)}+\cdots+\mu_1^{(\varphi)}dn_1^{(\varphi)}+\cdots+\mu_4^{(\varphi)}dn_4^{(\varphi)}+\cdots+\mu_c^{(\varphi)}dn_c^{(\varphi)} = 0$$

$$\lambda_1 dn_1^{(1)} + \cdots + \lambda_1 dn_1^{(\varphi)} + \lambda_1(n_0+n_0')v_1 d\varepsilon = 0$$

$$\lambda_2 dn_2^{(1)} + \cdots + \lambda_2 dn_2^{(\varphi)} + \lambda_2(n_0+n_0')v_2 d\varepsilon = 0$$

$$\lambda_3 dn_3^{(1)} + \cdots + \lambda_3 dn_3^{(\varphi)} - \lambda_3(n_0+n_0')v_3 d\varepsilon = 0$$

$$\lambda_4 dn_4^{(1)} + \cdots + \lambda_4 dn_4^{(\varphi)} - \lambda_4(n_0+n_0')v_4 d\varepsilon = 0$$

$$\lambda_5 dn_5^{(1)} + \cdots + \lambda_5 dn_5^{(\varphi)} = 0$$

$$\vdots \qquad \vdots \qquad \vdots$$

$$\lambda_c dn_c^{(1)} + \cdots + \lambda_c dn_c^{(\varphi)} = 0$$

把这些方程相加后，再令各 dn 的系数为零，即得通常的 $c(\varphi-1)$ 个相平衡方程：

$$\mu_1^{(1)}=\mu_1^{(2)}=\cdots=\mu_1^{(\varphi)}$$
$$\mu_2^{(1)}=\mu_2^{(2)}=\cdots=\mu_2^{(\varphi)}$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$
$$\mu_c^{(1)}=\mu_c^{(2)}=\cdots=\mu_c^{(\varphi)}.$$

令 $d\varepsilon$ 的系数等于零，便得到一个附加的平衡方程

$$\lambda_1\nu_1+\lambda_2\nu_2-\lambda_3\nu_3-\lambda_4\nu_4=0.$$

因为 $\lambda_1=-$（任何相的 μ_1），$\lambda_2=-$（任何相的 μ_2）等，所以上式变为

$$\nu_1\mu_1+\nu_2\mu_2=\nu_3\mu_3+\nu_4\mu_4.$$

我们把这个式子看作反应平衡方程。在理想气体情况下，可以发现它导致质量作用定律。

这个论证的余下部分与以前的作法相同。有 $c(\varphi-1)$ 个相平衡方程、一个反应平衡方程和 φ 个 $\sum x=1$ 类型的方程。所以，方程的总数是

$$c(\varphi-1)+1+\varphi.$$

体系的变量与以前相同，即 T，P 和各个 x，共 $c\varphi+2$ 个，故可变度是

$$f=c\varphi+2-[c(\varphi-1)+1+\varphi],$$

即

$$f=(c-1)-\varphi+2. \qquad (16\text{-}6)$$

我们看见，这时的相律不同于以前的相律，原先公式中是 c 的地方，现在是 $c-1$。由于前面说过的理由，当每一组分并不在每一相中都存在时，相律的这个形式不变。因此，我们看到，当有任意数量的 c 种组分，且只有一个化学反应时，有一个附加的平衡方程，可变度减少了一个。显然，若有两个独立的化学反应，就应有两个附加的方程；因而相律应为 $f=(c-2)-\varphi+2$。若有 r 个独立的化学反应，则

$$f = (c - r) - \varphi + 2. \qquad (16\text{-}7)$$

迄今，我们的论证一直是基于下述事实，即在变量 T，P 及各 x 之间只有三类方程存在：相平衡方程、反应平衡方程和 $\sum x = 1$ 类型的方程。然而，有些化学反应进行的方式时常会引入代表对各 x 进一步限制的附加方程。例如，若把任意数量的固态 NH_4HS 放入真空室内，根据反应

$$NH_4HS \rightleftharpoons NH_3 + H_2S,$$

将生成两个新组分。由于气态 NH_3 和 H_2S 都是在同一个相内，所以总是有

$$x_{NH_3} = x_{H_2S}$$

这个限制存在。这就在本节初列出的三类方程之外，又添加了第四类方程。

溶液中的离解现象提供了在各 x 之间附加限制方程的另一类例子。假设复相系中有一个相是盐 2 溶于溶剂 1 中而形成的溶液，并且该盐以图 16-3a 所示的方式离解。当然，所有

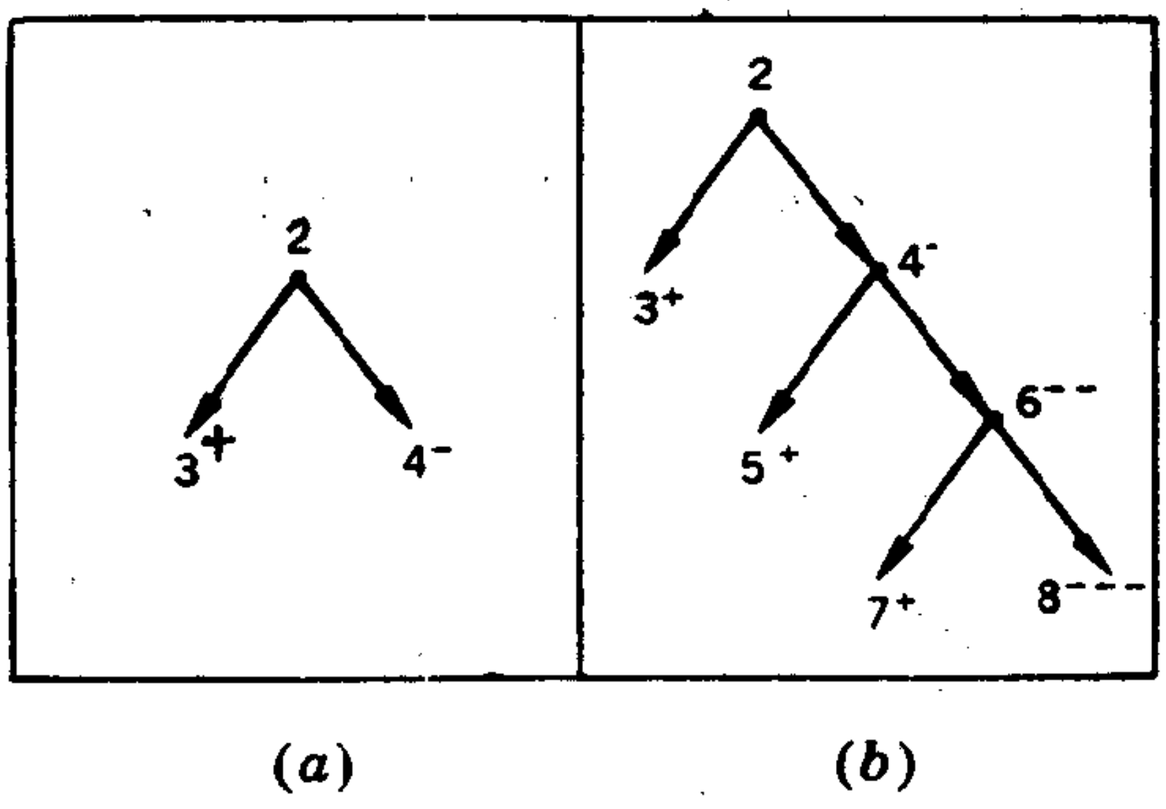


图 16-3　在摩尔分数之间引起附加限制方程的盐离解.
（a）一次离解；（b）多级离解

的离子都留在液相里，也没有沉淀生成。因此，我们有方程

$$x_3 = x_4.$$

这个式子表示此溶液是电中性这一事实．如果按照图 16-3 *b* 所示的方式发生了多级离解，则在各 x 之间有三个独立的限制方程：

$$x_3 = x_8 + x_6 + x_4,$$

$$x_5 = x_8 + x_6,$$

$$x_7 = x_8.$$

把这些方程相加，即得相关方程

$$x_3 + x_5 + x_7 = 3x_8 + 2x_6 + x_4.$$

这个式子表示电中性这一事实．

我们称上述这类方程为限制方程，并假设它们中有 Z 个是独立的．于是，在 T，P 和各 x 之间，我们可以列出四类方程：

1. 相平衡方程 $[c(\varphi - 1)$ 个$]$，
2. 反应平衡方程（r 个），
3. $\sum x = 1$ 型的方程（φ 个），
4. 限制方程（z 个）．

因此，方程的总数是

$$c(\varphi - 1) + r + \varphi + Z,$$

而变量的总数仍然是 $c\varphi + 2$．所以，

$$f = c\varphi + 2 - [c(\varphi - 1) + r + \varphi + Z],$$

即

$$f = (c - r - Z) - \varphi + 2.$$

若定义组元数 c' 为组分的总数减去独立的反应数，再减去独立的限制方程数，即

$$\boxed{c' = c - r - Z,} \tag{16-8}$$

则总能把相律写成相同的形式：

$$\boxed{f = c' - \varphi + 2.} \tag{16-9}$$

16-5 组元数的确定

确定复相系中组元数的问题，对于初学者可能是有些困难的. 不过，物理化学家根据处理各种典型的复相系行为的经验，通过数出足以决定每一相之组成的最小组分数，就能确定组元数. 这一计算法则的有效性是以几个基本事实为依据的. 本节将用实例严格地说明它们的正确性.

例 1　我们首先考虑由 NaH_2PO_4 盐水溶液的液相和水蒸汽的汽相构成的复相系. 重要之点是证明：只要盐和水之间的反应不生成沉淀，那末无论我们假设溶液中发生了别的什么过程，组元数总是二.

1. 忽略一切离解. 有两个组分，没有化学反应，没有限制方程，故

$$c' = 2 - 0 - 0 = 2.$$

2. 假设盐一次离解. 有四个组分，NaH_2PO_4，H_2O，Na^+，$H_2PO_4^-$；一个化学反应，

$$NaH_2PO_4 \rightleftharpoons Na^+ + H_2PO_4^-;$$

和一个限制方程

$$X_{Na^+} = X_{H_2PO_4^-}.$$

所以，$c' = 4 - 1 - 1 = 2$.

3. 假设盐多级离解. 有七个组分和三个独立的化学反应，如图 16-4 *a* 所示. 有两个独立的限制方程：

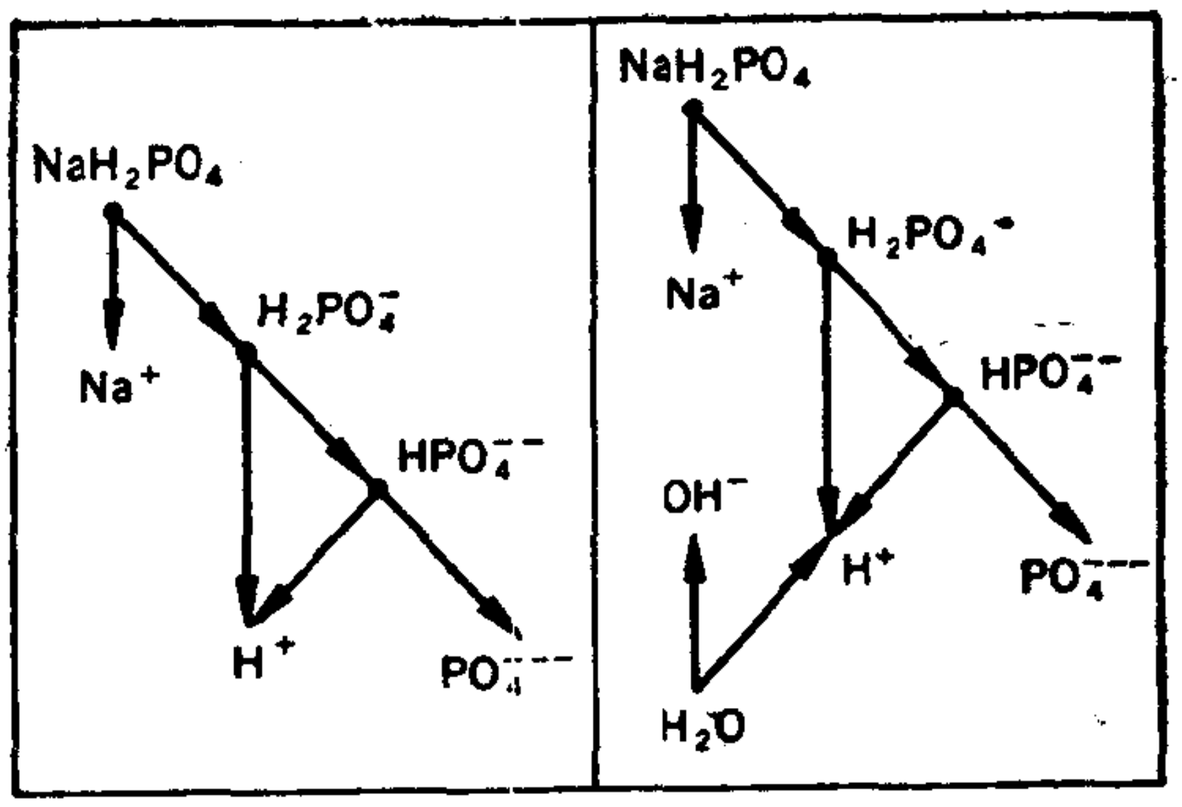
$$X_{Na^+} = X_{PO_4^{3-}} + X_{HPO_4^{2-}} + X_{H_2PO_4^-}$$

和

$$X_{H^+} = 2X_{PO_4^{3-}} + X_{HPO_4^{2-}}.$$

（把这两个方程相加，即得表示溶液电中性的相关方程.）所以，$c' = 7 - 3 - 2 = 2$.

4. 假设水也离解. 有八个组分和四个独立的化学反应，如图 16-4*b* 所示. 有两个独立的限制方程：



(*a*) (*b*)

图 16-4 NaH_2PO_4 的多级离解. (*a*) 水不离解; (*b*) 水也离解

$$X_{Na^+} = X_{PO_4^{3-}} + X_{HPO_4^{2-}} + X_{H_2PO_4^-}$$

和 $$X_{H^+} = 2X_{PO_4^{3-}} + X_{HPO_4^{2-}} + X_{OH^-}.$$

所以，$c' = 8 - 4 - 2 = 2$.

5. 假设水缔合. 由于第五个独立的化学反应

$$H_2O \rightleftharpoons \frac{1}{2}(H_2O)_2$$

的结果，生成了第九个组分 $(H_2O)_2$. 独立的限制方程还是两个. 所以，$c' = 9 - 5 - 2 = 2$.

因而，很清楚，溶液中发生什么化学反应是无关紧要的；只要没有沉淀生成，组元数就总是 2.

例 2 为了研究沉淀的效应，我们考虑 $AlCl_3$ 和水的混合物. 在这个情况下，$AlCl_3$ 同水按照图 16-5 所示的反应化合成 $Al(OH)_3$，并且有些 $Al(OH)_3$ 从溶液中沉淀出来. 有八个组分和四个独立反应. 乍一想，可能以为有五个独立的反应. 但是，如果我们写出与四种离解对应的反应平衡方程:

$$3\mu_{H_2O} = 3\mu_{H^+} + 3\mu_{OH^-},$$

$$\mu_{AlCl_3} = \mu_{Al^{3+}} + 3\mu_{Cl^-},$$

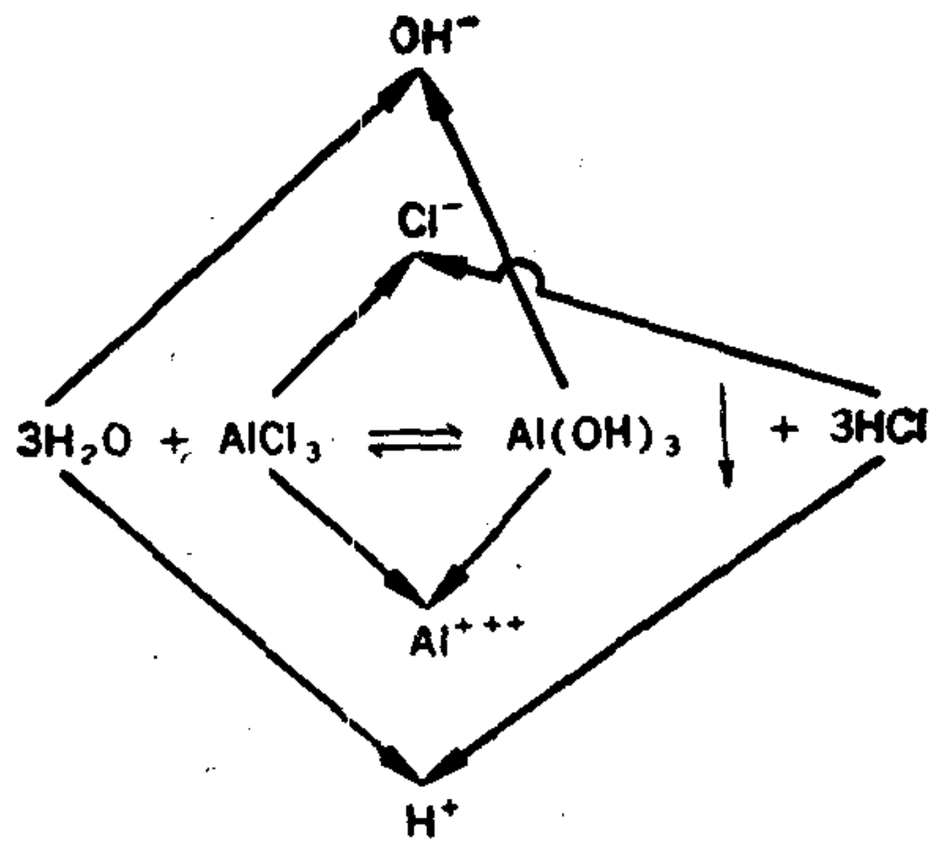


图 16-5　$AlCl_3$ 溶于水时发生的离解、化学反应和沉淀

$$\mu_{Al(HO)_3} = \mu_{Al^{3+}} + 3\mu_{OH^-},$$

和
$$3\mu_{HCl} = 3\mu_{H^+} + 3\mu_{Cl^-},$$

并把头两个方程相加再减去后两个方程之和，即得

$$3\mu_{H_2O} + \mu_{AlCl_3} = \mu_{Al(OH)_3} + 3\mu_{HCl}.$$

这正是与反应

$$3H_2O + AlCl_3 \rightleftharpoons Al(OH)_3 + 3HCl$$

对应的反应平衡方程．所以，这是一个相关反应．

因为有些 $Al(OH)_3$ 沉淀析出，所以只有一个限制方程，即表示溶液电中性的方程

$$3X_{Al^{3+}} + X_{H^+} = X_{OH^-} + X_{Cl^-}.$$

所以，$c' = 8 - 4 - 1 = 3$．这样，我们看到一个有趣的情况：起初由两种物质混合而成的复相系，有三个组元．

例 3　作为最后一个例子，我们考虑由水蒸汽和含有任意量 NaCl 与 KNO_3 的水溶液构成的体系．

1. 忽略一切离解．有五种组分，H_2O，NaCl，KNO_3，$NaNO_3$，KCl，一个反应

$$NaCl + KNO_3 \rightleftharpoons NaNO_3 + KCl,$$

和一个限制方程

$$X_{NaNO_3} = X_{KCl}.$$

所以，$c' = 5 - 1 - 1 = 3$.

2. 考虑一切反应. 有七种组分，它们进行下列反应：

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-,$$

$$NaCl \rightleftharpoons Na^+ + Cl^-,$$

$$KNO_3 \rightleftharpoons K^+ + NO_3^-,$$

$$NaNO_3 \rightleftharpoons Na^+ + NO_3^-,$$

$$KCl \rightleftharpoons K^+ + Cl^-.$$

要注意，反应

$$NaCl + KNO_3 \rightleftharpoons NaNO_3 + KCl$$

与前五种反应并不是无关的，它的反应平衡方程可由第二、三两个反应的平衡方程相加再减去第四、五两个反应的平衡方程之和而得到.

有三个限制方程. 第一个是

$$X_{Na} + X_{NaNO_3} = X_{Cl^-} + X_{KCl},$$

它表示这样一个事实：NaCl 生成 Na^+ 和 $NaNO_3$ 所损失的钠，在数量上等于 NaCl 生成 Cl^- 和 KCl 时所损失的氯. 第二个限制方程是

$$X_{K^+} + X_{KCl} = X_{NO_3^-} + X_{NaNO_3},$$

它表示关于 KNO_3 丢失钾和硝酸根的这一事实. 第三个限制方程是

$$X_{H^+} = X_{OH^-}.$$

(把这三个方程相加，即得电中性的相关方程.) 所以，$c' = 11 - 5 - 3 = 3$.

在所有五种物质 (H_2O, NaCl, KNO_3, $NaNO_3$ 和 KCl) 都从任意量开始的情况下，仍有七种组分和五个独立反应，但只有两个限制方程：

$$X_{Na^+} + X_{K^+} + X_{H^+} = X_{Cl^-} + X_{NO_3^-} + X_{OH^-}$$

(表示电中性)和

$$X_{H^+} = X_{OH^-}.$$

故 $c' = 11 - 5 - 2 = 4$.

16-6 平衡的移动

考虑一复相系。它有 φ 个相和 c 种组分，其中有四种组分进行反应

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4.$$

含有温度、压强及各相组成变化的任一无穷小过程所伴生的吉布斯函数变化为

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1^{(1)} dn_1^{(1)} + \cdots + \mu_c^{(1)} dn_c^{(1)} + \cdots + \mu_1^{(\varphi)} dn_1^{(\varphi)} + \cdots + \mu_c^{(\varphi)} dn_c^{(\varphi)}.$$

普遍说来，在这种无穷小变化过程中，相与相之间没有平衡，在化学反应方面也不是平衡的。完全的化学平衡应当既要求相平衡，也要求反应平衡。若我们假设只有相平衡，则

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)} = \cdots = \mu_1^{(\varphi)}$$

$$\mu_2^{(1)} = \mu_2^{(2)} = \cdots = \mu_2^{(\varphi)}$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$\mu_c^{(1)} = \mu_c^{(2)} = \cdots = \mu_c^{(\varphi)},$$

且吉布斯函数的变化成为

$$dG = -SdT + VdP + \mu_1(dn_1^{(1)} + \cdots + dn_1^{(\varphi)}) + \cdots + \mu_4(dn_4^{(1)} + \cdots + dn_4^{(\varphi)}) + \mu_5(dn_5^{(1)} + \cdots + dn_5^{(\varphi)}) + \cdots + \mu_c(dn_c^{(1)} + \cdots + dn_c^{(\varphi)}).$$

但是，

$$dn_1^{(1)} + \cdots + dn_1^{(\varphi)} = -(n_0 + n_0')\nu_1 d\varepsilon$$

$$dn_2^{(1)} + \cdots + dn_2^{(\varphi)} = -(n_0 + n_0')\nu_2 d\varepsilon$$

$$dn_3^{(1)} + \cdots + dn_3^{(\varphi)} = +(n_0 + n_0')\nu_3 d\varepsilon$$

$$dn_4^{(1)} + \cdots + dn_4^{(\varphi)} = +(n_0 + n_0')\nu_4 d\varepsilon$$

$$dn_5^{(1)} + \cdots + dn_5^{(\varphi)} = 0$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$dn_c^{(1)} + \cdots + dn_c^{(p)} = 0.$$

所以，在有相平衡但无反应平衡的无穷小过程中，吉布斯函数的变化是

$$dG = -SdT + VdP + (n_0 + n_0')\cdot(\nu_3\mu_3 + \nu_4\mu_4 - \nu_1\mu_1 - \nu_2\mu_2)d\varepsilon.$$

因为在这些情况下，G是 T，P 和 ε 的函数，所以，

$$\frac{\partial G}{\partial T} = -S,$$

$$\frac{\partial G}{\partial P} = V,$$

和 $$\frac{\partial G}{\partial \varepsilon} = (n_0 + n_0')(\nu_3\mu_3 + \nu_4\mu_4 - \nu_1\mu_1 - \nu_2\mu_2).$$

当在温度 T 和压强 P 下存在反应平衡时，则在 $\varepsilon = \varepsilon_e$ 处，必有 $\partial G/\partial\varepsilon = 0$. 若体系变到一个略为不同的平衡态，温度为 $T + dT$、压强为 $P + dP$，则新的反应度为 $\varepsilon_e + d\varepsilon_e$，且此过程中 $\partial G/\partial\varepsilon$ 的变化是零. 所以，

$$d\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right) = 0.$$

但是，
$$d\left(\frac{\partial G}{\partial \varepsilon}\right) = \frac{\partial^2 G}{\partial T\partial\varepsilon}dT + \frac{\partial^2 G}{\partial P\partial\varepsilon}dP + \frac{\partial^2 G}{\partial\varepsilon^2}d\varepsilon = 0$$

$$= \frac{\partial}{\partial\varepsilon}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)dT + \frac{\partial}{\partial\varepsilon}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)dP + \frac{\partial^2 G}{\partial\varepsilon^2}d\varepsilon = 0$$

$$= -\frac{\partial S}{\partial\varepsilon}dT + \frac{\partial V}{\partial\varepsilon}dP + \frac{\partial^2 G}{\partial\varepsilon^2}d\varepsilon = 0.$$

解出 $d\varepsilon = d\varepsilon_e$，得

$$d\varepsilon_e = \frac{\partial S/\partial\varepsilon}{\partial^2 G/\partial\varepsilon^2}dT - \frac{\partial V/\partial\varepsilon}{\partial^2 G/\partial\varepsilon^2}dP. \qquad (16\text{-}10)$$

考虑到热力学平衡时，$dQ = TdS$，即

$$\left(\frac{dQ}{d\varepsilon}\right)_{T,P} = T\left(\frac{\partial S}{\partial \varepsilon}\right)_{T,P}, \tag{16-11}$$

我们得

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial T}\right)_P = \frac{(dQ/d\varepsilon)_{T,P}}{T(\partial^2 G/\partial \varepsilon^2)_{T,P}}, \tag{16-12}$$

和

$$\left(\frac{\partial \varepsilon_e}{\partial P}\right)_T = -\frac{(\partial V/\partial \varepsilon)_{T,P}}{(\partial^2 G/\partial \varepsilon^2)_{T,P}}. \tag{16-13}$$

因为 G 在热力学平衡时为极小，故 $\partial^2 G/\partial \varepsilon^2$ 是正的. 因而，方程 (16-12) 告诉我们，恒压下升温，总是使反应向着恒定的 T 和 P 下吸收热量的方向进行；而从方程 (16-13) 我们看到，恒温下升压，则是使反应朝着在恒定的 T，P 下体积减小的方向进行.

习　　题

16-1　图 P16-1 中所有标有字母的点都位于同一平面上. CD 线把该平面分成两个区域：在左侧，波的速率为 v；在右侧，速率为 v'. 试用拉格朗日法证明，当 $v/v' = \sin\phi/\sin\phi'$ 时，波沿路径 APB 传播所需的时间最短.

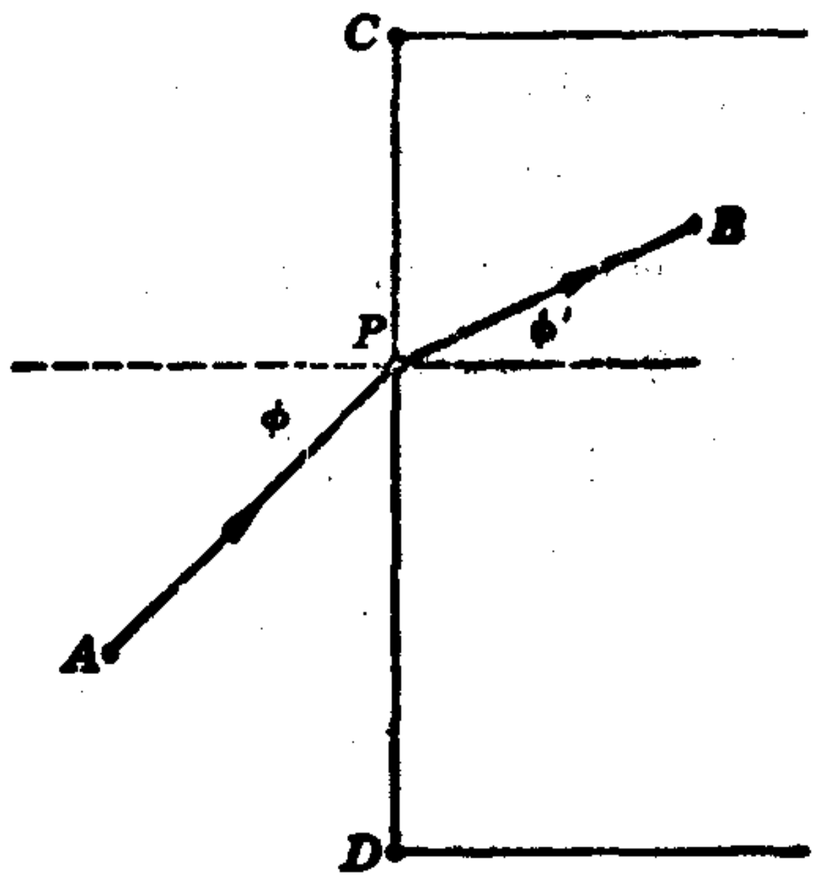


图 P 16-1

16-2 把一块质量为 m、比热为 c_P、温度为 T_i 的热金属，放入质量为 m'、比热为 c'_P、温度为 T'_i 的冷液体中。整个体系是热隔离的。若金属的终温是 T_f，液体的终温是 T'_f，试用拉格朗日法证明，宇宙熵变为极大的条件是 $T_f = T'_f$。

16-3 考虑由四种能进行反应

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 \rightleftharpoons \nu_3 A_3 + \nu_4 A_4$$

的理想气体构成的均匀混合物。当自下列三种情况开始时，各有多少组元：

(a) 只有任意量的 A_1 和 A_2，

(b) 四种气体的量都是任意的，

(c) 只有 ν_1 摩尔 A_1 和 ν_2 摩尔 A_2。

16-4 考虑由固相碳酸钙 ($CaCO_3$)、固相氧化钙 (CaO) 和 CO_2、$CaCO_3$ 蒸气、CaO 蒸气的气相混合物构成的体系。开始时，三种组分都是以任意量存在的。它们是石灰窑内存在的物质，窑内发生的反应是

$$CaCO_3 \rightleftharpoons CaO + CO_2.$$

(a) 有多少个组元？可变度是多少？

(b) 假设气相是理想气体混合物，证明

$$\frac{p_{CaO}\, p_{CO_2}}{p_{CaCO_3}} = K.$$

(c) 若把固相 $CaCO_3$ 放入真空室内，则有多少组元？可变度是多少？

16-5 把固态的硫氢化铵 (NH_4HS) 同任意量的气态 NH_3 及 H_2S 混合，构成三组分的二相系，并进行反应

$$NH_4HS \rightleftharpoons NH_3 + H_2S.$$

(a) 有多少组元？可变度是多少？

(b) 假设气相是理想气体混合物，证明

$$\frac{p_{NH_3} p_{H_2S}}{p_{NH_4HS}} = K.$$

(c) 若把固态 NH_4HS 放入一真空室内，这时组元数和可变度各为多少？

16-6 由任意量的水、氯化钠和氯化铜构成的体系中，有多少个组元？

16-7 在高温下，有反应

$$C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$$

和

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$

发生．若自以下情况开始，问各有多少个组元？

(a) 任意量的 C，CO_2 和 H_2，

(b) 任意量的 C，CO_2、H_2、CO 和 H_2O．

16-8 考虑由某种纯液体的相和与之平衡的气相构成的体系，这气相是该液体的蒸气和某种不溶于该液体的惰性气体的混合物．假设这种惰性气体(有时叫做异种气体)可以流入或流出气相，以致可以随意改变总气压．

(a) 有多少个组元？可变度是多少？

(b) 假设气相是理想气体混合物，证明

$$g'' = RT(\phi + \ln p).$$

式中，g'' 是液相的摩尔吉布斯函数，ϕ 和 p 是指蒸气的有关量．

(c) 假设再加入少量异种气体，使得在恒温下压强自 P 增加到 $P + dP$．试证

$$v'' dP = RT \frac{dp}{p},$$

式中 v'' 是液相的摩尔体积，它实际上是常数．

(d) 在恒温下，自初态(无异种气体)至终态(总压强为 P，蒸气的分压为 p) 积分，证明

$$\ln \frac{p}{P_0} = \frac{v''}{RT}(P - P_0) \quad \text{(吉布斯方程)},$$

式中 P_0 是没有异种气体存在时的蒸气压．

(e) 水在 0℃ 时，$P_0 = 4.57$ 毫米汞．证明，当水的上方有足够的空气使总压强等于 10 大气压时，$p = 4.61$ 毫米汞．

16-9 由一种溶剂和几种很少量的溶质构成的液相，它的吉布斯函数是

$$G = \mu_0 n_0 + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 + \cdots.$$

式中，下标“0”表示溶剂，

$$\mu_k = g_k + RT \ln X_k.$$

(a) 利用关系式 $V = (\partial G/\partial P)_T$，证明

$$V = \sum n_k v_k.$$

(b) 利用关系式 $H = G - T(\partial G/\partial T)_P$，证明

$$H = \sum n_k h_k,$$

这个式子表示没有稀释热。

16-10 很少量的糖溶于水中，且溶液与纯水蒸汽平衡。

(a) 证明相平衡方程是

$$g''' = g'' + RT\ln(1 - X),$$

式中 g''' 是水蒸气的摩尔吉布斯函数，g'' 是纯液态水的摩尔吉布斯函数，X 是溶液中糖的摩尔分数。

(b) 对于恒温下 X 的无穷小变化，证明

$$(v''' - v'')dP = RTd\ln(1 - X).$$

(c) 假设蒸气的行为象理想气体，且把 v'' 看作常数，在恒温下自初态 $X = 0$，$P = P_0$ 到终态 $X = X$，$P = P_X$ 对上式积分，导出

$$\ln\frac{P_X}{P_0} = \ln(1 - X) + \frac{v''}{RT}(P_X - P_0),$$

P_0 是纯液体的蒸气压，P_X 是稀溶液的蒸气压。

(d) 证明右端最后一项可以略去不计，并证明

$$P_X = P_0(1 - x) \quad (\text{Raoult 定律}),$$

或

$$\frac{P_0 - P_X}{P_0} = X.$$

16-11 考虑习题 16-10 中的体系，并令 X 代表糖的摩尔分数。

(a) 对于恒压下 X 的无穷小变化，证明

$$-s'''dT = -s''dT + R\ln(1 - X)dT + RTd\ln(1 - X).$$

(b) 把自相平衡方程得出的 $R\ln(1 - X)$ 值代入，证明 (a) 中的方程可化为

$$0 = \frac{h''' - h''}{T}dT + RTd\ln(1 - X).$$

(c) 考虑到 $X \ll 1$，并称 $h''' - h''$ 为气化潜热 l_V，试证沸点的增加为

$$\Delta T = \frac{RT^2}{l_V}X.$$

16-12 很少量的糖溶于水中，且溶液与纯冰平衡．相平衡方程是

$$g' = g'' + RT\ln(1 - X),$$

式中 g' = 纯冰的摩尔吉布斯函数，

g'' = 纯水的摩尔吉布斯函数，

X = 溶液中糖的摩尔分数．

(a) 对于恒压下 X 的无穷小变化，证明

$$-s'dT = -s''dT + R\ln(1 - X)dT + RT\ln(1 - X).$$

(b) 把由相平衡方程获得的 $R\ln(1 - X)$ 值代入，证明 (a) 中的方程可化为

$$\frac{h'' - h'}{T}dT = RTd\ln(1 - X).$$

(c) 考虑到 $X \ll 1$，并称 $h'' - h'$ 为熔解热 l_F，证明凝固点的下降为

$$\Delta T = -\frac{RT^2}{l_F}X.$$

16-13 在图 P16-2 描绘的渗压装置中，令纯溶剂的压强是 p_0，稀溶液的压强是 p，各处的温度都是 T，纯溶剂的摩尔吉布斯函数是 g''．

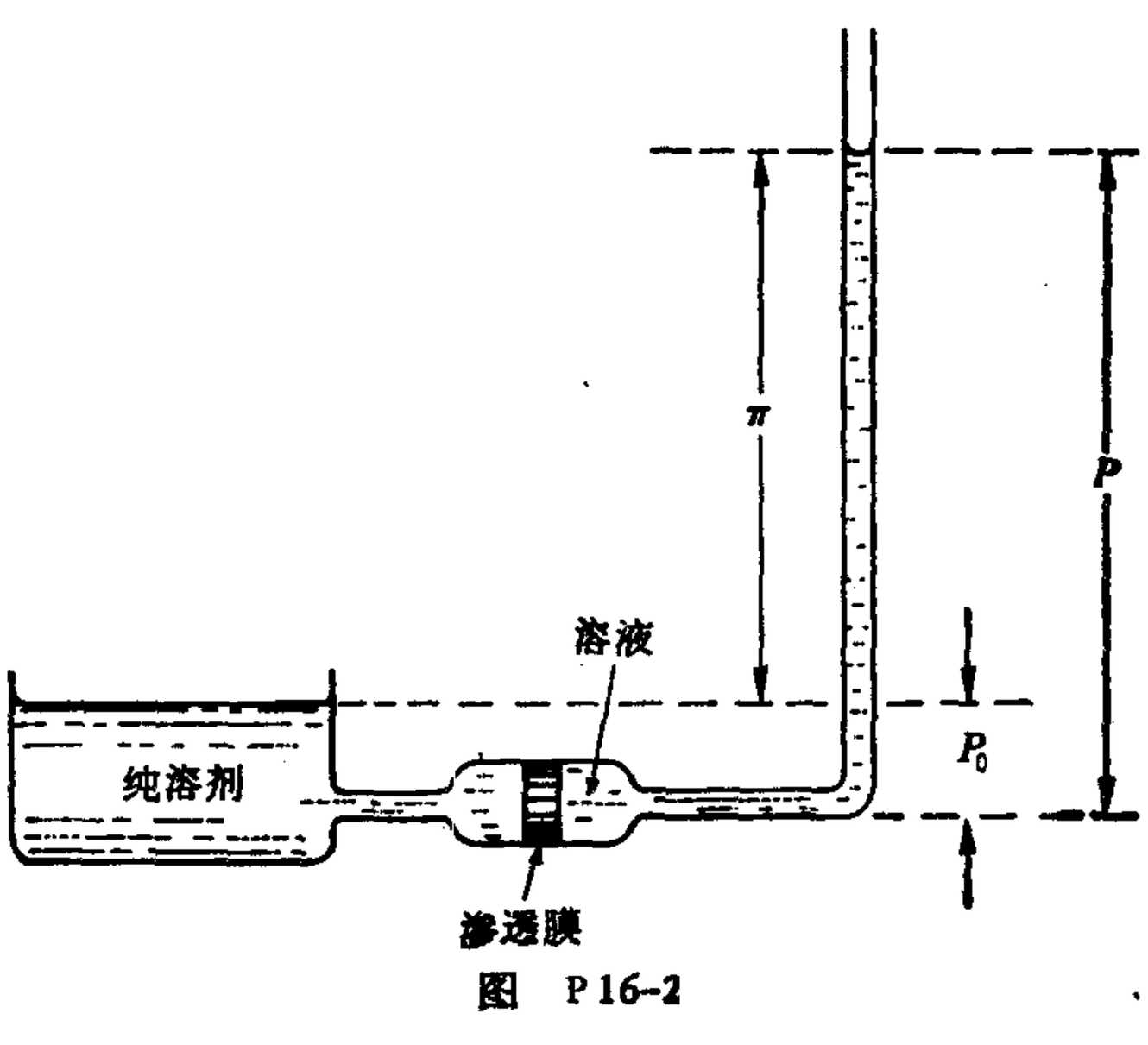


图 P16-2

(a) 证明，平衡时，

$$g''(T,P_0) = g''(T,P) + RT\ln(1-X),$$

式中 X 是溶质的摩尔分数.

(b) 对于恒 T 下 X 的无限小变化,证明

$$0 = v''dP + RTd\ln(1-X).$$

(c) 对 P 和 X 分别从 P_0 到 P 和 0 到 X 积分,证明

$$Pv'' = XRT.$$

试把此方程与理想气体定律加以比较.

第十七章　若干专题

17-1　伸长的金属线

在金属线伸长的无限小可逆过程中，由两个热力学定律得出方程

$$TdS = dU - \mathscr{F}dL.$$

因此，为了得出伸长金属线的任何所需方程，只需选取相应的流体静力学体系方程，并以 $-\mathscr{F}$ 代替 P，以 L 代替 V 即可．于是，第二 TdS 方程变为

$$TdS = C_{\mathscr{F}}dT + T\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\mathscr{F}} d\mathscr{F}. \qquad (17\text{-}1)$$

在本章末的一些习题中举例说明这个方程对等温过程和绝热过程的应用．

17-2　表面膜

为了得出表面膜的任何所需方程，只要在相应的流体静力学体系方程中，以 A 代替 V，以 $-\mathscr{S}$ 代替 P 即可．于是第一 TdS 方程变为

$$TdS = C_{\mathscr{A}}dT - T\left(\frac{\partial \mathscr{S}}{\partial T}\right)_{\mathscr{A}} dA. \qquad (17\text{-}2)$$

设想少量微滴形式的液体具有很小的表面膜．假设借助于适当的金属线框架，把膜表面等温地膨胀，使其面积 A 远远大于原来的值．那么，如果表面张力只是温度的函数，则传递的热量为

$$Q = -T\frac{d\mathscr{S}}{dT}(A - 0),$$

作功为

$$W = -\mathscr{S}(A - 0).$$

根据第一定律，

$$U - U_0 = \left(\mathscr{S} - T\frac{d\mathscr{S}}{dT}\right)A,$$

式中 U_0 实际上是无表面的液体的能量，U 是表面面积为 A 的液体的能量．因此

$$\boxed{\frac{U - U_0}{A} = \mathscr{S} - T\frac{d\mathscr{S}}{dT}.} \qquad (17\text{-}3)$$

左侧项解释为只与表面相联系的单位面积能量，即单位面积的表面能．可以看出，$(U - U_0)/A$ 与 $\mathscr{S}$ 有同样的量纲，即为焦耳/米^2，等于牛顿/米．借助于(17-3)式，一旦测出作为温度函数的表面张力，即可计算单位面积膜的表面能．

在临界温度，一切液体的表面张力均为零．纯液体与其蒸汽处于平衡时，它的表面张力通常可用下述类型的公式表示，

表 17-1　水的表面张力、表面能和汽化热†

T 开	$\mathscr{S}$ 达因/厘米	$\frac{U - U_0}{A}$ 尔格/厘米^2	l_v 千焦耳/千克
273	75.50	143	2501
373	58.91	138	2257
473	37.77	129	1939
523	26.13	122	1714
573	14.29	111	1403
623	3.64	80	893
647	0	0	0

†一达因/厘米等于 10^{-3} 牛顿/米，1 尔格/厘米^{2}等于 10^{-3} 焦耳/米^2。

$$\mathscr{S} = \mathscr{S}_0 \left(1 - \frac{t}{t_C}\right)^n,$$

式中 $\mathscr{S}_0$ 是在 0℃ 的表面张力，t_C 是临界温度，n 是在 1 和 2 之间的一个常数。 例如， 在水的情形，$\mathscr{S}_0 = 75.5$ 达因/厘米，$t_C = 374$℃， $n = 1.2$. 由于 $d\mathscr{S}/dT$ 与 $d\mathscr{S}/dt$ 相同，计算 $(U - U_0)/A$ 所需的一切量均在手边. 水的数据在表 17-1 中给出。

17-3 可逆电池

对于仅由固体和液体组成的可逆电池，它的方程可以从相应的化学体系的方程中以 Z 代替 V 和以 $-\mathscr{E}$ 代替 P 得出. 于是，第一 TdS 方程变为

$$TdS = C_Z dT - T\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial T}\right)_Z dZ; \qquad (17\text{-}4)$$

对于饱和的可逆电池，它的电动势只依赖于温度，方程变为

$$TdS = C_Z dT - T\frac{d\mathscr{E}}{dT} dZ.$$

在电量 $Z_f - Z_i$ 可逆等温转移的情形，

$$Q = -T\frac{d\mathscr{E}}{dT}(Z_f - Z_i);$$

当正电从正电极经外部转移到负电极时，式中 $Z_f - Z_i$ 为负值. 在这个过程期间，电池释放的功的总量为

$$W = -\mathscr{E}(Z_f - Z_i).$$

如果 jN_F 库仑的正电从正极经外部转移到负极，其中 j 为价数，N_F 为法拉第常数，则

$$Z_f - Z_i = -jN_F;$$

由此

$$Q = jN_F T\frac{d\mathscr{E}}{dT},$$

和

$$W = -jN_F\mathscr{E}.$$

根据第一定律，内能的变化为

$$U_f - U_i = -jN_F\left(\mathscr{E} - T\frac{d\mathscr{E}}{dT}\right).$$

当过程在恒定的压强下发生，且体积变化可以忽略时，内能的变化等于焓的变化。因

$$H = U + PV$$

和

$$dH = dU + PdV + VdP,$$

由此，在上述条件下，

$$dH = dU.$$

由于 jN_F 库仑的电量是经可逆电池可逆地转移的，而可逆电池的体积在恒定的大气压下并没有显著的变化，因此可以写出

$$H_f - H_i = -jN_F\left(\mathscr{E} - T\frac{d\mathscr{E}}{dT}\right).$$

为了解释焓的这种变化，让我们考虑丹聂耳（Daniell）电池的特殊情形。正电从铜电极经外部转移到锌电极，伴随着下述反应，

$$Zn + CuSO_4 \longrightarrow Cu + ZnSO_4.$$

当转移了 jN_F 库仑时，初态成分中每种成分消失 1 摩尔，而形成的终态成分中，每种成分为 1 摩尔。在这种情形，焓的变化等于在同样温度和压强下，每种终态成分的 1 摩尔焓减去每种初态成分的 1 摩尔焓。这称为反应热，并用 ΔH 标记。因此，

$$\Delta H = -jN_F\left(\mathscr{E} - T\frac{d\mathscr{E}}{dT}\right). \qquad (17\text{-}5)$$

在饱和可逆电池的情形，其中有气体释放出来，可以严格地证明(见习题 17-20)

$$\boxed{\Delta H = -jN_F\left[\mathscr{E} - T\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial T}\right)_p\right].} \qquad (17\text{-}6)$$

表 17-2　可逆电池 (N_F = 96500 库仑/摩尔)

反应	T 开	价 j	电动势 $\mathscr{E}$ 伏特	$\frac{d\mathscr{E}}{dT}$ 毫伏/开	ΔH (电学法) 千焦耳/摩尔	ΔH (量热法) 千焦耳/摩尔
$Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$	273	2	1.0934	−0.453	−235	−232
$Zn + 2AgCl = 2Ag + ZnCl_2$	273	2	1.0171	−0.210	−207	−206
$Cd + 2AgCl = 2Ag + CdCl_2$	298	2	0.6753	−0.650	−168	−165
$Pb + 2AgI = 2Ag + PbI_2$	298	2	0.2135	−0.173	−51.1	−51.1
$Ag + \frac{1}{2}Hg_2Cl_2 = Hg + AgCl$	298	1	0.0455	+0.338	+5.45	+3.77
$Pb + Hg_2Cl_2 = 2Hg + PbCl_2$	298	2	0.5356	+0.145	−96.0	−98.0
$Pb + 2AgCl = 2Ag + PbCl_2$	298	2	0.4900	−0.186	−105	−104

这个方程的重要性质是，它提供了一种测量化学反应的反应热的方法，而无需求助于量热器．如果能够使反应在电池内进行，需要做的全部事情是，在恒定大气压下测量作为温度函数的电池电动势．因此，反应热是用电位计和温度计测量的．这两种测量都能够作得很精确，因此这种方法得出了最为精确的反应热值．把电学方法得出的 ΔH 值与量热器测出的 ΔH 值相比较是很有趣的．对于一系列电池，这两种测量的结果见表 17-2．绝大部分的 ΔH 值为负．负的 ΔH 表明舍弃热量，即为放热反应．

17-4　燃料电池

在表 17-2 所列的可逆电池中，以及在熟知的汽车电池组

中，反应物和反应的生成物都存贮在电池本身之内。在近代发展的燃料电池中，当电池向外面的负载输送稳定电流时，反应物以稳定的气流馈送到电池内，而生成物则不断被排出。图 17-1 示意地描绘了一个典型的燃料电池。选用氢氧化钾的水溶液为电解溶液，以提供丰富的氢氧基离子。电极是金属，或者是经过特殊烘烤、浸渍和处理而由此产生大量细孔(每一细孔的直径为几微米)的碳。这些细孔小到足以因毛细作用而吸入电解溶液，并且因风吹过而阻止氢在一个电极上出现，阻止空气在另一电极上出现。

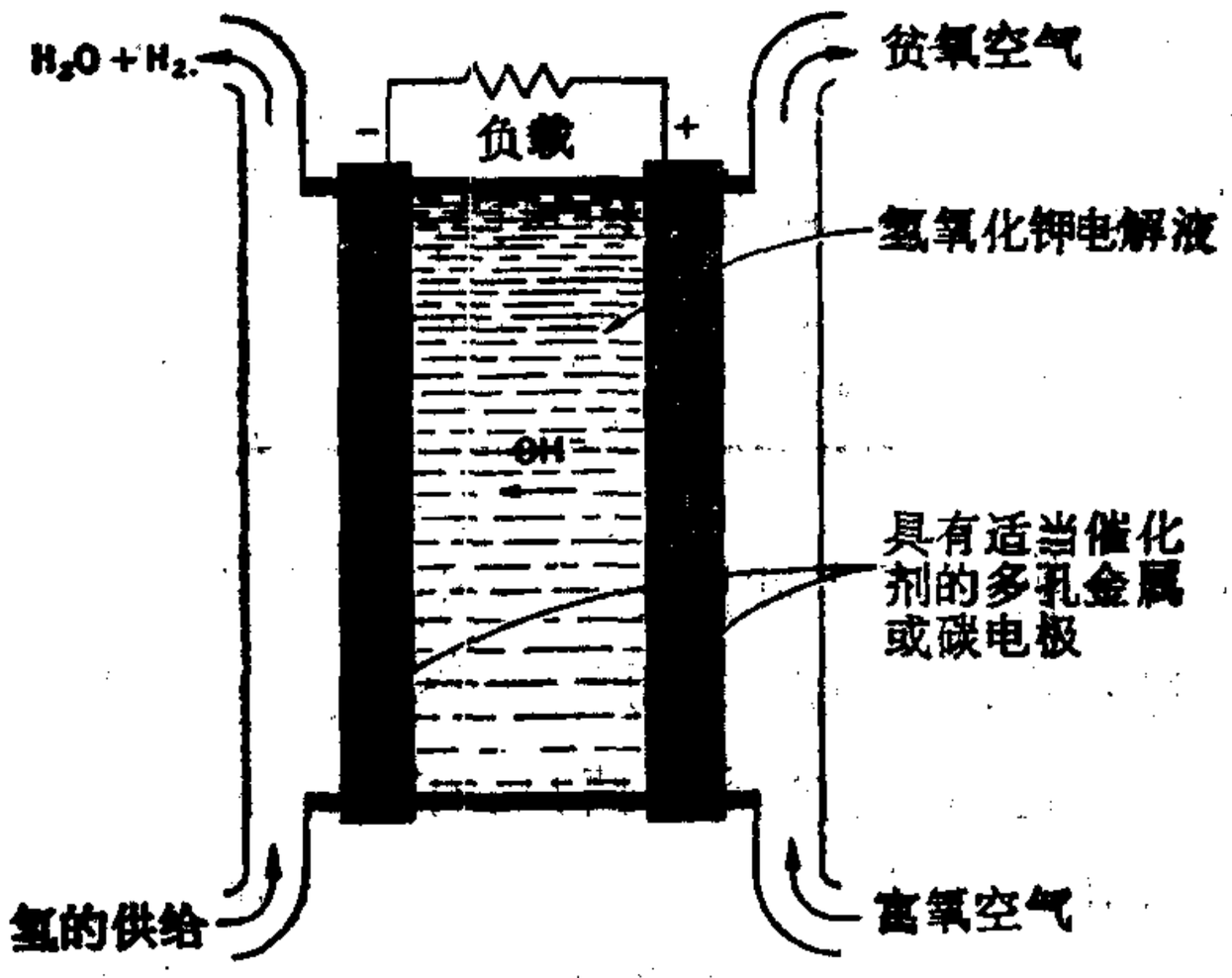


图 17-1　氢-氧燃料电池的示意图

在负电极的细孔内，氢气以氢原子的形式被吸附，它和 OH 离子形成水和电子。当水与氢气流混合时，电子经电极运动到外电路，而被移去。在正电极的细孔内，被吸附的氧分子与水和电子结合在一起形成了氢氧基离子和双氧化氢离子 O_2H^-。通过适当的催化剂的作用，O_2H^- 离子分解为一个额外的氢氧基离子和一个氧原子。氧原子合并形成氧分子。因

此，在两个电极的细孔内，各种反应的净效果是下述反应，

$$H_2 + \frac{1}{2} O_2 = H_2O.$$

对此，要用到以下各量：在 1 大气压和 298 开的反应热 ΔH 为 −286 千焦耳/摩尔。为了保持 298 开的等温条件，在电池及其周围物质之间应转移的热量 Q 等于 −48 千焦耳/摩尔。因此，燃料电池的功输出 $W(=jN_F\mathscr{E})$ 为

$$jN_F\mathscr{E} = Q - \Delta H$$
$$= (-48 + 286) \text{ 千焦耳/摩尔；}$$

由此，

$$\mathscr{E} = \frac{238000 \text{ 焦耳/摩尔}}{2 \times 96500 \text{ 库仑/摩尔}}$$
$$= 1.23 \text{ 伏特.}$$

当传送电流时，这个电池的实际路端电压低于 1.23 伏特，这不仅是由于电池内的 I，降落，还由于不能达到等温条件。电池的运转要求电极具有大小正合适的细孔，以便它们刚好充满了催化剂以推动 O_2H^- 离子的分解，又没有杂质玷污表面和中止反应。解决所有这些问题是一件很困难的工作，为了解决这些问题还有大量工作要做。

17-5 电解质

适合于电解质的热力学方程可以很容易地由流体静力学体系的方程，将其中的 P 代以 $-E$，V 代以 Π 得出。于是，第二 TdS 方程变为

$$TdS = C_E dT + T\left(\frac{\partial \Pi}{\partial T}\right)_E dE. \qquad (17\text{-}7)$$

这个方程可用于 (1) 电场的可逆等温变化，或 (2) 电场的可逆绝热变化。伴随着第二个过程的温度变化称为电热效应。

电解质的热力学坐标是 E，Π 和 T，状态方程则是其间的一种关系．如果温度不太低，则对于极化分子的稀薄气体，典型的状态方程为

$$\frac{\Pi}{V}=\left(a+\frac{b}{T}\right)E, \tag{17-8}$$

式中 a 和 b 均为常数．伴随着温度变化的极化变化称为热电效应．

有些物质在没有电场 E 时仍具有永久的极化 Π，这种与铁磁性类似的现象称为铁电性．最简单的铁电物质是钛酸钡 $BaTiO_3$，它在室温下具有自发的极化．随着铁电温度的上升，物质经过一个称为铁电居里温度的转变温度 T_C，它把低温的极化状态从高温的非极化状态中区分出来．铁电物质在温度高于 T_C 时的状态方程为

$$\frac{\Pi}{V}=\frac{\alpha'}{T-T_C}, \tag{17-9}$$

式中 α' 是常数．(17-9) 式有时称为铁电体的居里-外斯 (Curie-Weiss) 定律，这是因为它类似于 (13-11) 式．在转变温度 T_C 附近铁电体的行为，可以用 13-5 节中讨论的方法加以分析．铁电体的居里温度列于表 17-3 之中．

可借助于坐标 $\mathscr{T}$，L，T 来描述的弹性物质，当张力或长度变化时，它会发生绝热的温度变化或等温的熵变化．这些效应可以称为热弹性效应．各向同性电解质的坐标为 E，Π，T，当电场强度或极化变化时，它会发生绝热的温度变化或等温的熵变化．这些效应可称为热电效应．如果一体系在电场中，当张力变化时，它会发生等温或绝热的极化变化；或者，当电场强度变化时，它会发生等温或绝热的张力变化，那么就说该体系是压电的．这些现象称为压电效应．

由图 17-2 可见，压电效应实际上是热弹性效应和热电效

表 17-3　铁电体的居里温度

铁　电　物　质	铁电体居里温度，T_C 开
KH_2AsO_3	96
PbH_2AsO_4	111
KH_2PO_4	123
RbH_2PO_4	147
KD_2PO_4	213
$KaTiO_3$	393
$KNbO_3$	712
$PbTiO_3$	763
$LiTaO_3$	890
$LiNbO_3$	1470

应的结合。在最简单型式应力——比如，只在一个方向有单纯的张力，并在该方向上有均匀的电场——作用下的最简单型式的压电物质，可借助于五个坐标 $\mathscr{S}$，L，E，Π，T 来描绘。在实际晶体的情形，诸如罗谢耳盐、石英、以及磷酸二氢铵，人们涉及应力和应变的若干分量，而每一个分量都与场以及另几个分量有关，因此，方程是十分复杂的。

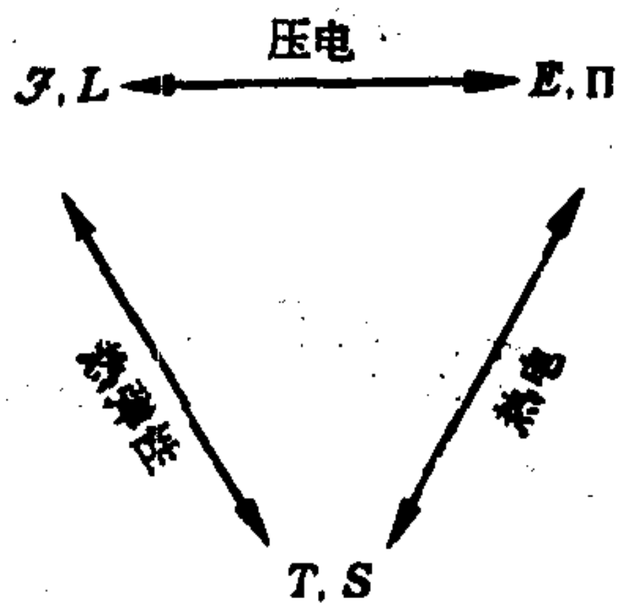


图 17-2　压电效应、热弹性效应和热电效应之间的关系

17-6　热电现象

当两种不同的金属或半导体连接起来，并将接头保持在

不同温度时，就同时有五种现象发生：塞贝克效应，焦耳效应，傅里叶效应，珀耳帖效应，以及汤姆孙效应．让我们简要地讨论一下这些效应中的每一个效应．

1．塞贝克效应　在图 17-3 中，由两个不同导体 A 和 B 组成的温差电偶，它的接头与不同的热库相接触．在 T 的较暖的接头称为检测接头，另一个在温度 T_R 的接头称为参考接头．电路中存在热电动势 $\mathscr{E}_{AB}$ 的现象称为塞贝克效应．当参考接头的温度保持恒定时，发现热电动势是检测接头的温度 T 的函数．这个事实使得温差电偶可以用作温度计，正如第 1 章所描述的那样．

塞贝克效应起因于下述事实，即从一个导体到另一个导体，载荷子（金属中的电子）的密度不同，并且取决于温度．当把两个导体连接起来形成两个接头，并将两个接头保持在不同温度时，载荷子在两接头处以不同的速率扩散．从而存在着载荷子的净运动，虽则它们是由非静电场驱动的．围绕着温差电偶，对这个场作线积分就是塞贝克电动势．

对于给定的 T_R，$\mathscr{E}_{AB}$ 是 T 的函数．如果 T_R 变为另一恒定值，则 $\mathscr{E}_{AB}$ 和 T 之间的关系除了一个附加的常数外都相同．由此得出，$d\mathscr{E}_{AB}/dT$ 值与 T_R 无关，只取决于 A

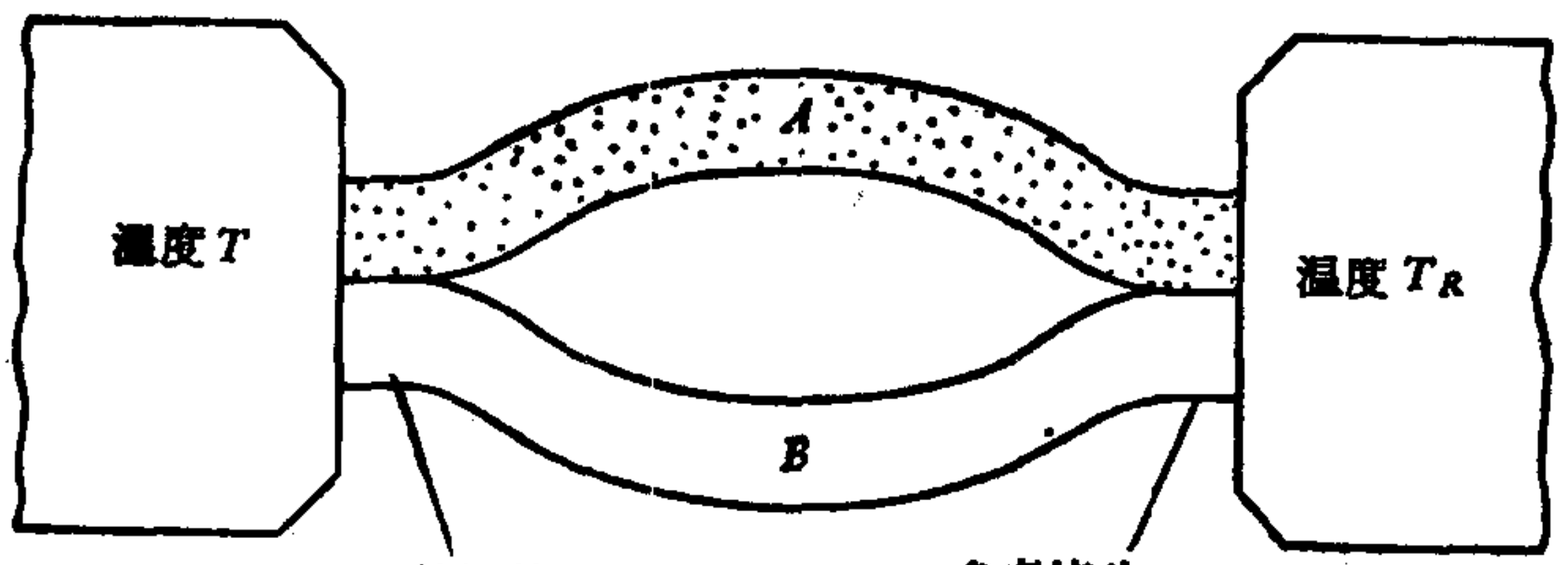


图17-3　导体 A 和 B 的温差电偶，接头在 T 和 T_R

和B的性质以及 T 。在任意T_R 值的微商 $d\mathscr{E}_{AB}/dT$ 称为温差电偶的温差电动势.

2.焦耳效应　如果温差电动势未被外电动势平衡，则存在电流 I，它的值可以通过变化外电动势来调整. 只要存在电流,电路内就要耗散总量为 I^2R 的电能. 这就是熟知的焦耳效应.

3.傅里叶效应　假设一温差电偶的两接头分别在 T 和 T_R 的温度 $(T > T_R)$，在某一点将温差电偶截断，借助于一绝缘热库将该点的两端保持在某一中间温度 T_I. 因此,不存在温差电流,也不存在焦耳效应;但在T的热库损失的热量沿着两金属线传导,并被在 T_R的热库所获得,而在T_I的热库则既无净获得又无净损失. 可以设想，这些金属线是适当地滞后的,因此,越过金属线表面没有显著的侧面热传递. 这种热传导现象称为傅里叶效应.

4.珀耳帖效应　假设一温差电偶的两接头处在同样的温度. 如果借助于外面的电池组在温差电偶中产生电流，则两接头温度变化的数量不能完全归之于焦耳效应. 这个附加的温度变化就是珀耳帖效应.考虑到焦耳效应,将一个接头恢复到它的初始温度所需要供给或提取的热量称为珀耳帖热量. 无论由外源提供电流或者由温差电偶本身产生的电流，都会出现珀耳帖效应.

通过在初始温度已知的一个接头中产生已知电流，并测量接头的温度变化率，可以测出珀耳帖热量. 该接头本身当作一种量热器来使用. 根据该接头的温度变化率和热容量，可以计算该处热量传递的速率. 在减去了损失的 I^2R，校正了传导的热量(它已由以前的实验所确定)之后，最后得出了珀耳帖热量. 广泛的测量得出了下述结论:

a. 珀耳帖热量的转移率正比于电流的一次方，即等于

Π_I. 量 Π 称为珀耳帖系数，等于单位电量流过接头时所转移的热量.

b. 珀耳帖热量是可逆的. 当电流方向相反而大小保持相同时，珀耳帖热量相同但沿相反方向.

c. 珀耳帖系数取决于一个接头的温度和物质，而与另一接头的温度无关.

d. 普遍接受的约定是：当电流从 A 到 B 造成接头吸收热量时，Π_{AB} 取为正值.

5. 汤姆孙效应 沿着不载流温差电偶金属线的热传导在每一条金属线上都引起了一样的温度分布. 如果存在电流，则每一条金属线上温度分布的改变量，不能完全归之于焦耳效应. 温度分布的这个附加的变化称为汤姆孙效应. 考虑到焦耳效应，为了在沿各金属线各处恢复初始的温度分布，必须从侧面供给或提取的热量称为汤姆孙热量.

为了在任何一条金属线的很小区域内测量汤姆孙热量，需要在该区域产生已知的温度梯度，并流过已知的电流以便提高或降低这种梯度. 该区域汤姆孙热量的转移率等于该区域电能的耗散率减去该区域热量的传导率. 由于焦耳效应可以计算，而根据以往的实验传导的热量是已知的，所以汤姆孙热量可以得出. 根据这些测量可以引出下述结论：

a. 传到载流为 I 的金属线很小区域之中，并保持温度差为 dT 的汤姆孙热量的转移率等于 $\sigma I dI$，其中 σ 称为汤姆孙系数.

b. 汤姆孙热量是可逆的.

c. 汤姆孙系数取决于金属线的物质以及所考虑的小区域的平均温度.

d. 普遍接受的约定是：当与温度梯度方向（低温到高温）反向的电流造成导体吸收热量时，σ 取为正值.

17-7 导体中同时有电流和热流

热力学用于温差电偶有一段漫长而有趣的历史. 开尔文首先认识到,这两种可逆的现象,即焦耳效应和热传导,是无法仅仅通过选取适当尺寸的金属线来消除的. 因为,如果为了削减热传导把金属线做得很细,则电阻就会增大;反之,如果金属线做得很粗以削减电阻,那么热传导就增大了. 尽管如此,由于各种不可逆效应似乎与可逆的珀耳帖效应和汤姆孙效应无关,因此开尔文假设各种不可逆效应可以置之不顾. 考虑经过温差电偶电路的单位电量的单纯可逆传输,开尔文令全部熵变之和为零,导出了一些关系式,它们已经过了充分的检验,无疑是正确的. 然而,棘手的事实是塞贝克、珀耳帖和汤姆孙等效应都无法摆脱地与一些不可逆效应联系在一起.

Bridgman, Tolman, Fine, 以及 Meixner 试图解决这些困难, 但结果并不是完全没有缺点. Onsager 在研究不可逆耦合流的宏观处理时找到了解决办法,这已在第八章中简要的引述过. 下面是 Onsager 方法的一种简化型式,它是以 H. B. Callen 的工作为基础的.

跨越一金属线建立的微小温度差 ΔT 扰动了热平衡,引起了热量流 I_Q. 由于在金属线一端的冷库以较大的速率从金属线获得熵,而在金属线另一端的暖库以较小的速率损失熵给了金属线,因此在金属线内,熵以下述速率产生,

$$\frac{dS}{d\tau} = I_Q \frac{\Delta T}{T^2} = I_S \frac{\Delta T}{T},$$

式中 I_S 是熵流,它等于 I_Q/T.

跨越一金属线建立的微小电位差 $\Delta\mathscr{E}$ 扰动了电平衡,

并引起了电流 I. 由于使金属线保持在均匀温度T的热库获得了熵,而又没有熵输入金属线内,因此, 在金属线内熵以下述速率产生,

$$\frac{dS}{d\tau} = I\frac{\Delta\mathscr{E}}{T}.$$

当跨越该金属线既有温度差 ΔT 又有电势差 $\Delta\mathscr{E}$ 时, 熵的产生率为两者之和,或

$$\frac{dS}{d\tau} = I_S\frac{\Delta T}{T} + I\frac{\Delta\mathscr{E}}{T}.$$

如果偏离平衡不太大, 则熵流和电流按一种简单的方式耦合,即两种流线性地依赖于 $\Delta T/T$ 和 $\Delta\mathscr{E}/T$ 两者, 于是

$$\boxed{I_S = L_{11}\frac{\Delta T}{T} + L_{12}\frac{\Delta\mathscr{E}}{T},} \tag{17-10}$$

和

$$\boxed{I = L_{21}\frac{\Delta T}{T} + L_{22}\frac{\Delta\mathscr{E}}{T}.} \tag{17-11}$$

系数 L_{11} 和 L_{22} 可以分别用热导率和电导率作简单的解释. 量 L_{12} 和 L_{21} 是耦合系数. 它们分别代表电位差对熵流的效应, 以及温度差对电流的效应. Onsager 借助于微观观点证明

$$\boxed{L_{12} = L_{21},} \tag{17-12}$$

此式称为 Onsager 倒易关系.

如果在(17-10)和(17-11)两式中均令 ΔT 为零,再将两式相除,则得出

$$\left(\frac{I_S}{I}\right)_{\Delta T=0} = \frac{L_{12}}{L_{22}}.$$

又,在没有电流时, (17-11) 式给出下述关系式

$$-\left(\frac{\Delta\mathscr{E}}{\Delta T}\right)_{I=0}=\frac{L_{21}}{L_{22}}.$$

由于 Onsager 倒易关系给出 $L_{12}=L_{21}$ 我们便可写出

$$\varepsilon=\frac{L_{12}}{L_{22}}=\frac{L_{21}}{L_{22}}.$$

因此，量 ε 有两种不同的物理解释：

$$\varepsilon=\begin{cases}\left(\dfrac{I_S}{I}\right)_{\Delta T=0}=\left(\dfrac{I_Q/T}{I}\right)_{\Delta T=0}\\ -\left(\dfrac{\Delta\mathscr{E}}{\Delta T}\right)_{I=0}=-\left(\dfrac{d\mathscr{E}}{dT}\right)_{I=0}.\end{cases}\tag{17-13}$$

这样，ε 可以看作在给定温度下单位电流的熵流，或者可以看作在零电流下单位温度变化的电势差变化. 由于后一种物理解释，ε 称为物质的塞贝克系数，它是温度和物质性质的函数.

17-8 塞贝克效应和珀耳帖效应

考虑图 17-4 所示的温差电偶. 导体 A 和 B 的检测接头 e 保持在温度 T，接头 c 和 d 各自与铜连接，保持在温度 T_R（通常保持在冰槽中）. 两根用 C 标记的铜线连接到电位计的黄铜接线柱上，形成了另外两个接头，其中每一个均为室温

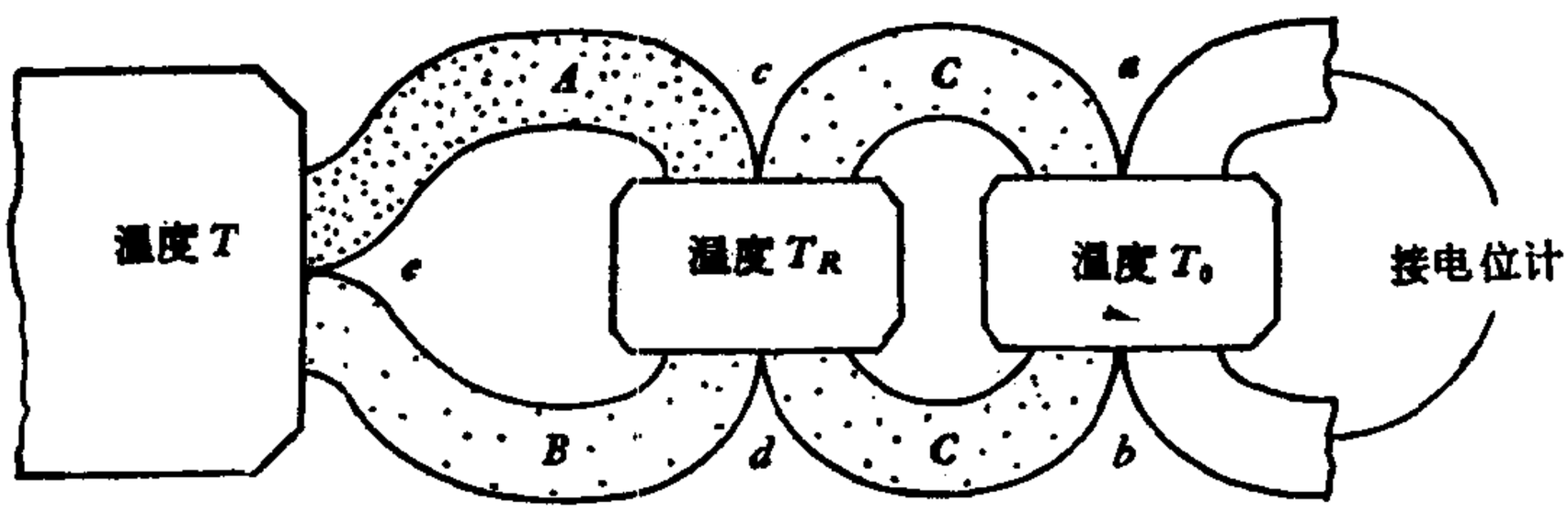


图 17-4 由金属线 A 和 B 构成的温差电偶与两铜线 C 和 C 连接，再从那里连接到电位计的接线柱上.（见图 1-10）

T_0. 假设电位计处于平衡，因此 $I=0$，且 $\mathscr{E}_a-\mathscr{E}_b$ 为塞贝克电动势 $\mathscr{E}_{AB}$.

(17-13) 式的第二个关系式,即

$$\left(\frac{d\mathscr{E}}{dT}\right)_{I=0}=-\varepsilon,$$

可以用于每一个导体 A，B 和 C——它们的塞贝克系数为 ε_A, ε_B 和 ε_C. 从每一根金属线的一端积分到另一端,有

$$\mathscr{E}_a-\mathscr{E}_c=\int_{T_0}^{T_R}\varepsilon_C dT,$$

$$\mathscr{E}_0-\mathscr{E}_c=\int_{T_R}^{T}\varepsilon_A dT,$$

$$\mathscr{E}_c-\mathscr{E}_d=\int_{T}^{T_R}\varepsilon_B dT,$$

和

$$\mathscr{E}_d-\mathscr{E}_b=\int_{T_R}^{T_0}\varepsilon_C dT.$$

把这些方程相加,左侧变为 $\mathscr{E}_a-\mathscr{E}_b=\mathscr{E}_{AB}$，右侧第一项和末项消去,因此,

$$\boxed{\mathscr{E}_{AB}=\int_{T_R}^{T}(\varepsilon_A-\varepsilon_B)dT.} \qquad (17\text{-}14)$$

如果 A 和 B 的塞贝克系数是已知的 T 的函数，则完成 (17-14) 式中的积分，即可算出由 A 和 B 结合而成并保持接头温度为 T_R 和 T 的温差电偶的电动势.

由两种金属构成的温差电偶很适于作为一个温度计. 在低温处,必须采用一个高灵敏度的电位计,而在高温处，必不可少的是金属应具有高的熔点，接头应做得具有极低的热容量,这样它们能很快地反映温度的变化. 结果，自从 1821 年塞贝克发现了温差电之后,它的主要实际应用是在计温学.因

$$\mathscr{E}_{AB} = \int_{T_R}^{T} (\varepsilon_A - \varepsilon_B) dT,$$

由此得出

$$\mathscr{E}_{AB} = \int_{T_R}^{T} (\varepsilon_A - \varepsilon_C) dT - \int_{T_R}^{T} (\varepsilon_B - \varepsilon_C) dT,$$

或

$$\mathscr{E}_{AB} = \mathscr{E}_{AC} - \mathscr{E}_{BC}. \tag{17-15}$$

因此，如果 C 选为铂，人们由两种温差电动势值的表(其一是金属 A 和铂的温差电动势，另一是金属 B 和铂的) 即可求出 $\mathscr{E}_{AB}$. 在 "*AIP* 手册"中给出了许多不同金属的这种表。

当电流流过温度恒定的两种不同导体的接头时，为了保持接头温度恒定，除焦耳热外还应供给或提取的热量，就是我们在前面已经描述过的珀耳帖热量. 它可以用塞贝克系数计算如下。考虑图 17-4 的温差接头 c，更详细的描绘如图 17-5，尽管接头的温度恒定，仍有热流 I_{QA} 流入接头，以及不同的热流 I_{QB} 流出接头，两者都是随着电流 I 传输的，电流可任意地取为从 A 到 B 的方向。I_{QA} 和 I_{QB} 之差应与 I^2R_j (R_j 是接头的电阻)一起转移，以保持温度恒定。把这个热流叫做 I'_Q，有

$$I'_Q = I^2R_j + (I_{QA})_{\Delta T=0} - (I_{QB})_{\Delta T=0}.$$

根据定义，珀耳帖热量为

$$\pi_{AB}I = I'_Q - I^2R_j = (I_{QA})_{\Delta T=0} - (I_{QB})_{\Delta T=0}.$$

因 (17-13) 式的第一部分把 ε 定义为 $(I_S/I)_{\Delta T=0}$，又因 $I_S = I_C/T$，由此得出

$$I_{QA} = IT\varepsilon_A \quad \text{和} \quad I_{QB} = IT\varepsilon_B.$$

因此，珀耳帖系数变为

$$\boxed{\pi_{AB} = T(\varepsilon_A - \varepsilon_B).} \tag{17-16}$$

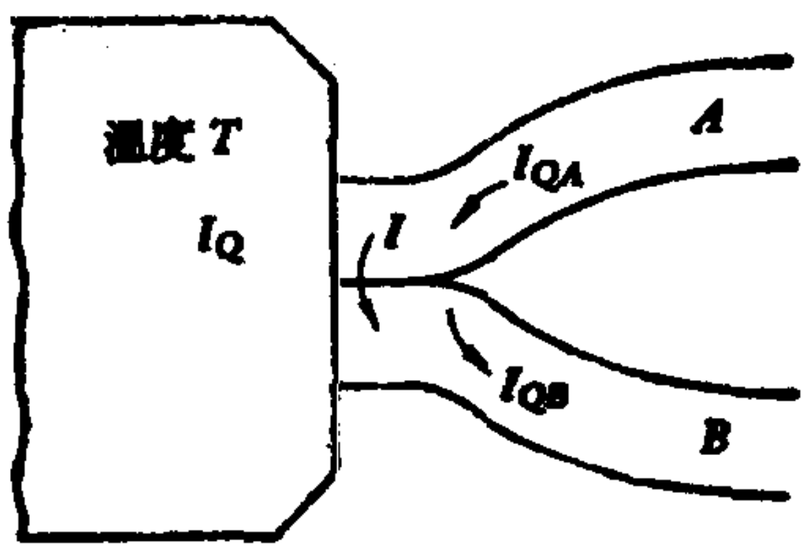
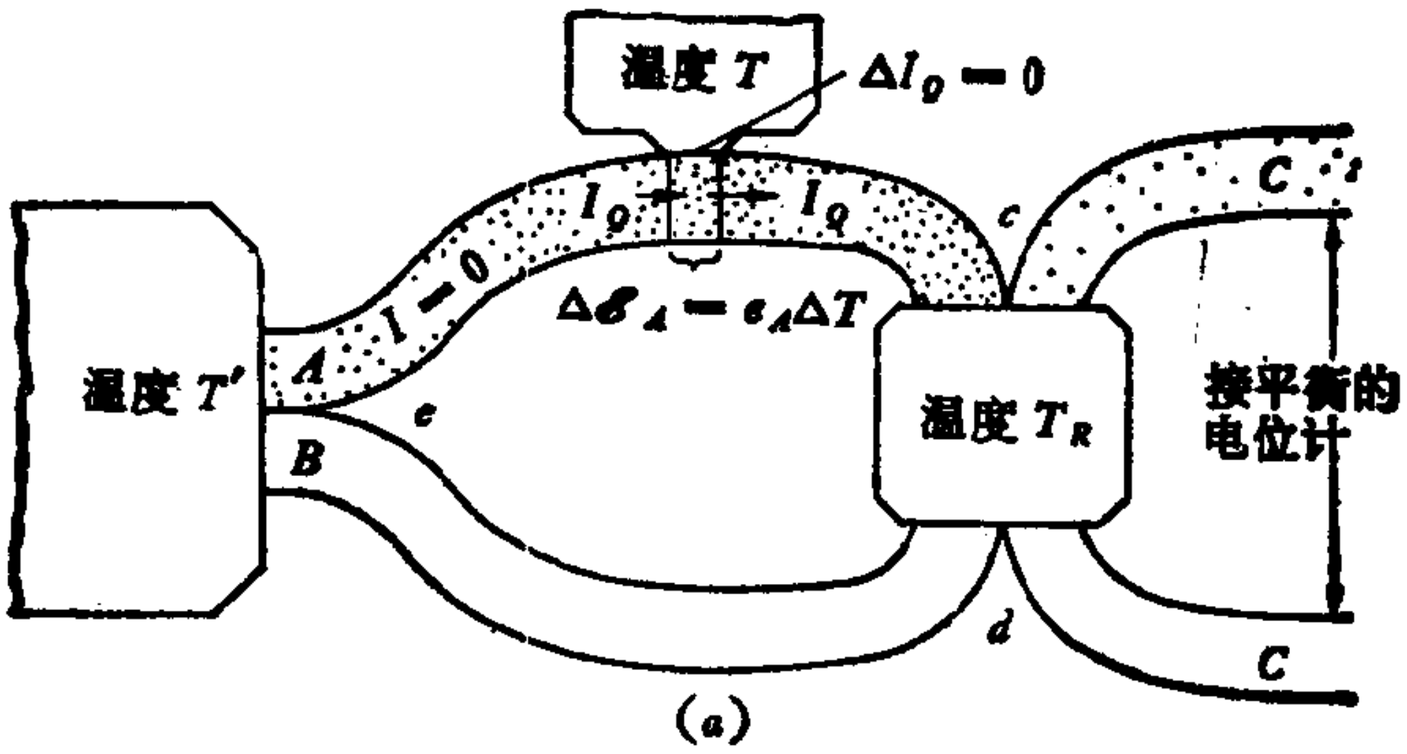


图 17-5　导体 A 和 B 在均匀恒定温度 T 处的温差接头．珀耳帖热量是 I'_Q 和 I^2R_J 之差

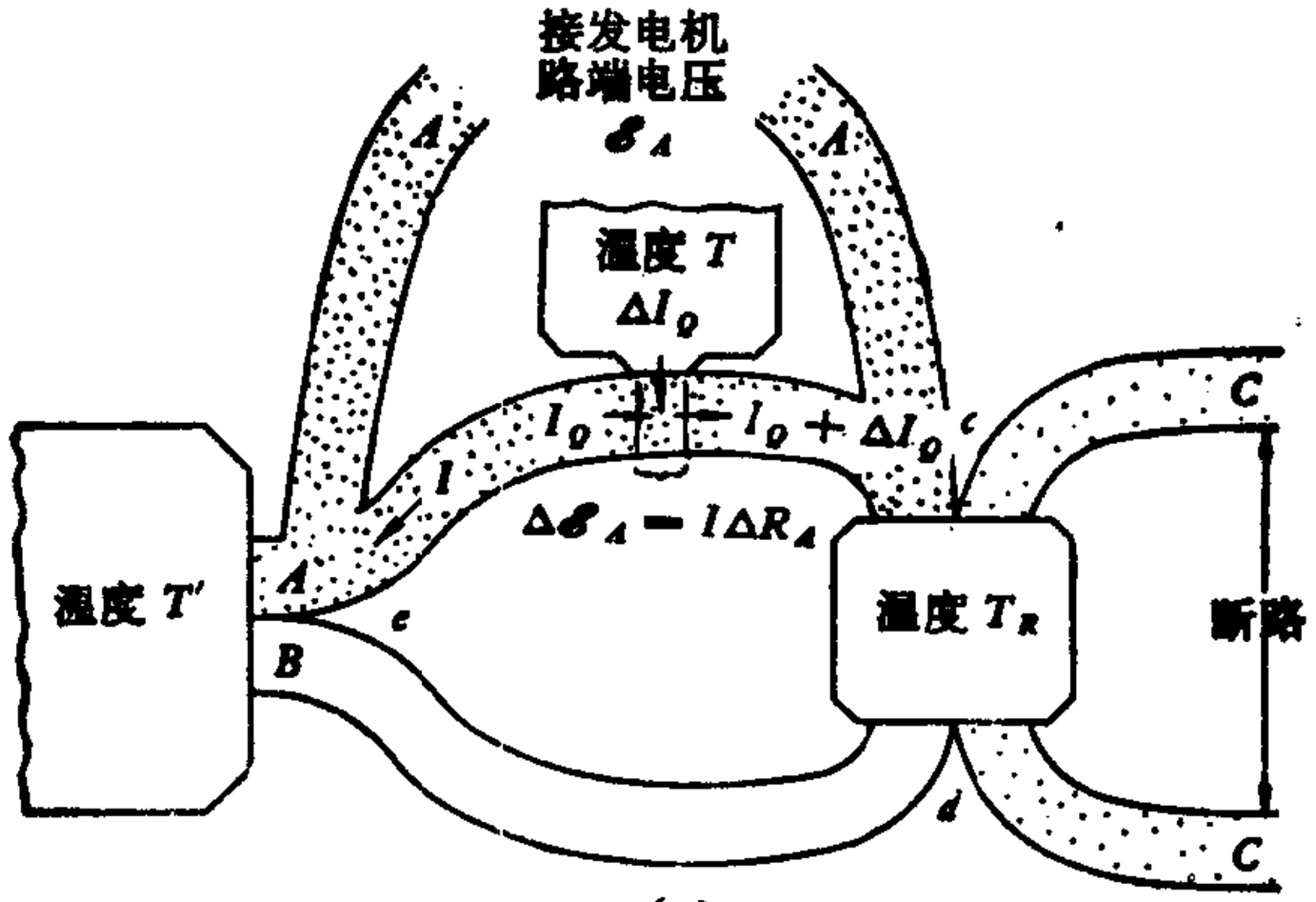
17-9　汤姆孙效应和开尔文方程

考虑图 17-6 中由金属线 A 和 B 构成的温差电偶，其检测接头在温度 T'，参考接头在 T_R．如果温差电偶在断路上，或与平衡的电位计连接，则没有电流，但有热流，且整个金属线有温度分布．现在，假设使金属线 A 的每一点都与一热库相接触，热库与该点的温度相同，因此，在 A 和热库之间不存在热交换．这种情形如图 17-6a 所描绘，但图中只画出了这些热库中的一个，即与金属线 A 的一小部分在温度 T 相接触的那个热库，跨越金属线的这一小部分有温差 ΔT 和电位差 $\Delta\mathscr{E}_A = \varepsilon_A \Delta T$．进入这部分的热流等于离开该部分的热流．

现在，假设电位计电路是断开的，而将一外部发电机与金属线 A 相连（借助于和 A 同样物质的金属线来连接），把发电机的路端电压调整到精确值 $\mathscr{E}_A = \mathscr{E}_c - \mathscr{E}_t = \int_{T_0}^{T'} \varepsilon_A dT$ 为止．现在，在金属线 A 中有大小为 $I = \mathscr{E}_A / R_A$ 的电流，并且金属线 A 中的温度分布将因焦耳耗散和汤姆孙效应两者而发生变化．参看图 17-6b 可见，与温度为 T 的热库接触的金属线 A 的微小部分具有如下特征：



(a)



(b)

图 17-6 (a) 没有电流时，温度为 T 的金属线 A 的一部分及其温度为 T 的热库之间无热流. (b) 有电流时，温度为 T 的金属线 A 的一部分及其温度为 T 的热库之间的热传递等于

$$\Delta I_Q = I^2 \Delta R - I \sigma_A \Delta T$$

1. 它维持了温度差 ΔT.
2. 它维持了电位差 $\Delta \mathscr{E}_A = \varepsilon_A \Delta T$.
3. 它载有了电流 $I = \Delta \mathscr{E}_A / \Delta R_A$.
4. 热流 I_Q 进入其中.
5. 不同的热流 $I_Q + \Delta I_Q$ 离开它.
6. 它和与它接触的热库交换了热量 $I^2 \Delta R_A$ (焦耳效应)

和 $I\sigma_A\Delta T$（汤姆孙效应）. 因此，

$$\Delta I_Q = I^2\Delta R_A - I\sigma_A\Delta T$$
$$= I\Delta\mathscr{E}_A - I\sigma_A\Delta T,$$

或

$$\Delta I_Q = I\varepsilon_A\Delta T - I\sigma_A\Delta T. \tag{17-17}$$

如前所述，$I_Q = IT\varepsilon_A$，因此微小的变化为

$$\Delta I_Q = I\varepsilon_A\Delta T + IT\Delta\varepsilon_A. \tag{17-18}$$

由 (17-17) 式和 (17-18) 式得出，

$$-I\sigma_A\Delta T = IT\Delta\varepsilon_A,$$

或

$$\sigma_A = -T\frac{d\varepsilon_A}{dT}.$$

同样，在金属线 B 上温度为 T 的那一点，

$$\sigma_B = -T\frac{d\varepsilon_B}{dT};$$

最后，

$$\boxed{\sigma_A - \sigma_B = -T\frac{d}{dT}(\varepsilon_A - \varepsilon_B).} \tag{17-19}$$

让我们把三种可逆的温差电效应的三个方程集中如下：

塞贝克效应

$$\mathscr{E}_{AB} = \int_{T_R}^{T}(\varepsilon_A - \varepsilon_B)dT. \tag{17-14}$$

珀耳帖效应

$$\pi_{AB} = T(\varepsilon_A - \varepsilon_B). \tag{17-16}$$

汤姆孙效应

$$\sigma_A - \sigma_B = -T\frac{d}{dT}(\varepsilon_A - \varepsilon_B). \tag{17-19}$$

注意，它们都是用两个塞贝克系数之差来表示的. 因此，如果

ε_A 和 ε_B 是已知的 T 的函数，则 $\mathscr{E}_{AB}$ 可作积分得出，π_{AB}/T 无需进一步计算，$(\sigma_A - \sigma_B)/T$ 可作微商得出。

如果把 (17-14) 式对 T 求微商，而保持 T_R 不变，则得出 $d\mathscr{E}_{AB}/dT = \varepsilon_A - \varepsilon_B$。与 (17-16) 式比较，可见

$$\boxed{\frac{\pi_{AB}}{T} = \frac{d\mathscr{E}_{AB}}{dT},} \tag{17-20}$$

这是开尔文第一方程.

如果把 (17-19) 式中的 $\varepsilon_A - \varepsilon_B$ 以 $d\mathscr{E}_{AB}/dT$ 值代替，则得出

$$\boxed{\frac{\sigma_A - \sigma_B}{T} = -\frac{d^2\mathscr{E}_{AB}}{dT^2},} \tag{17-21}$$

这是开尔文第二方程. 这些开尔文方程已为实验不断证实.

17-10 温差电致冷

通过珀耳帖效应从金属温差电偶提取热量是不适当的，因为塞贝克系数之差太小了.为了产生立方冰块，T 必须约为 270 开，采用约 20 安培的电流和约 10 个串联的温差电偶，可以得到的珀耳帖热流等于

$$\dot{Q} = 270\text{ 开}\,(\varepsilon_A - \varepsilon_B) \times 20\text{ 安培} \times 10.$$

如果温差接头是 Cu 和 Fe，则 $\varepsilon_{Cu} - \varepsilon_{Fe} = 13.7$ 微伏/开，从而 $\dot{Q}$ 只有 0.74 瓦.

1838 年楞次尝试过 Sb 和 Br 的温差电偶，其

$$\varepsilon_{Sb} - \varepsilon_{Bi} = 109\text{ 微伏/开},$$

并成功的把一滴水转换成冰. 需要大电流、大量的傅里叶传导以及大量的焦耳热耗散，以便导致很低的特性（performance）系数. 因此，在楞次实验后过了一个世纪，市场上仍然

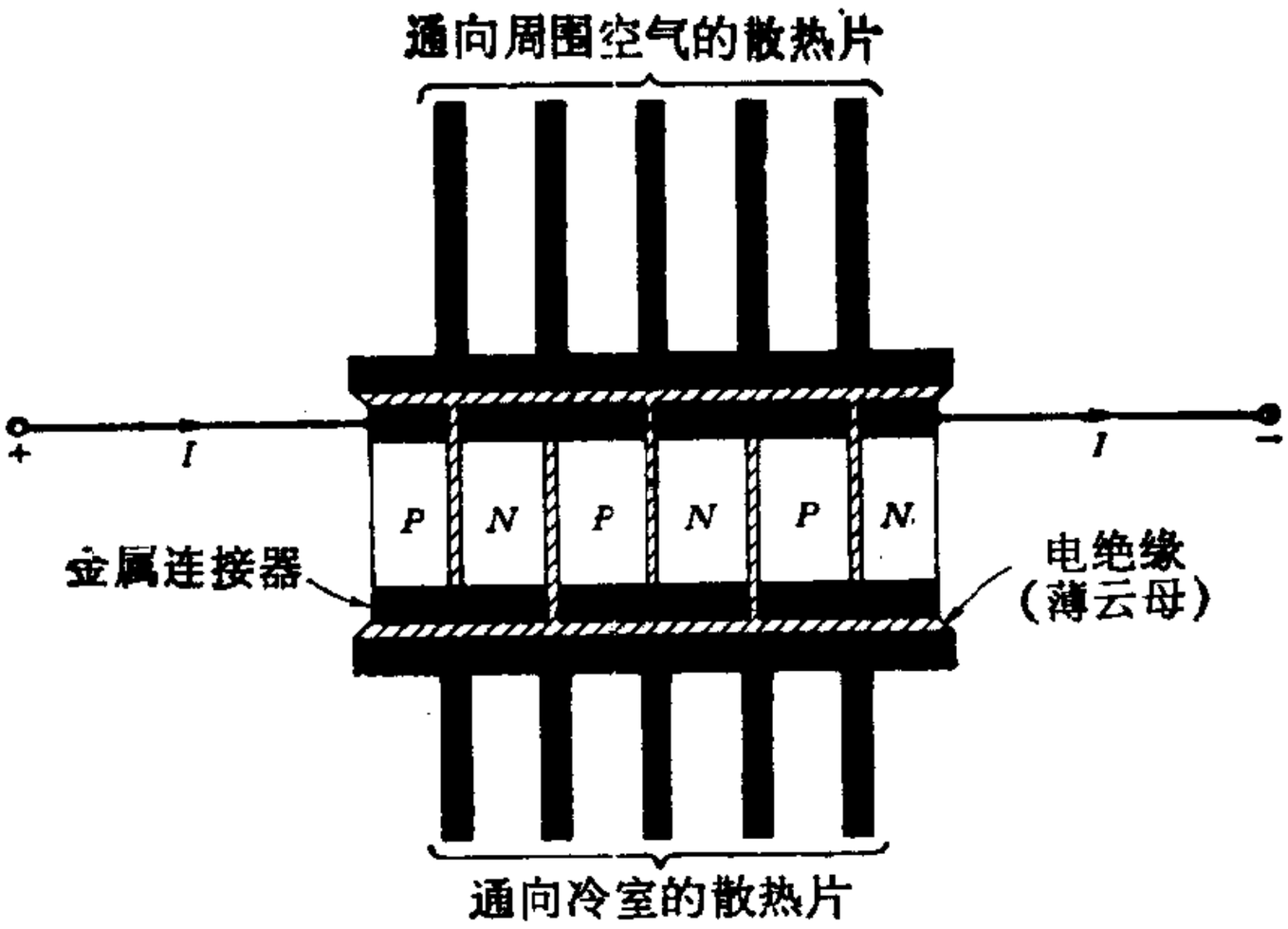


图 17-7　温差电致冷器的示意图

没有出现商业的珀耳帖致冷机。当发现半导体的组合具有很大的塞贝克系数、良好的电导率以及弱的热导率时，出现了重要的突破。由 P 型 $Si_{0.78}Ge_{0.22}$ 与 n 型 $Si_{0.78}Ge_{0.22}$ 连接而成的温差电偶，它的 $\varepsilon_A - \varepsilon_B$ 值等于 646 微伏/开，因此在 270 开把 10 个耦合起来，用 20 安培的电流就会产生 35 瓦的珀耳帖热流。这些数值使得珀耳帖致冷器经济可行。这样一个致冷器的示意图如图 17-7 所示。从 1821 年以来，珀耳帖致冷的进展如表 17-4 所示。

表 17-4　珀耳帖致冷

温　差　接　头	T 开	I 安培	耦合数	$\varepsilon_A - \varepsilon_B$ 微伏/开	珀耳帖加热率 瓦特
Fe-Cu (1821)	270	20	10	13.7	0.74
Sb-Bi (1838)	270	20	10	109	5.9
$Bi_2Fe_3(p)$-$Bi_2Te_3(n)$ (1963)	270	20	10	423	23
$Si_{0.78}Ge_{0.22}(p)$-$Si_{0.78}Ge_{0.22}(n)$ (1978)	270	20	10	646	35

17-11 光子体系的性质

与一抽空的空腔内壁达到平衡的电磁辐射称为黑体辐射. 如果壁的温度均匀，则频率分布以及每一个频带的能量都与壁的性质无关，而只取决于温度和体积. 空腔内辐射的量子图象，是具有许多不同频率，但全都以恒定速率 c 运动，并且是彼此完全独立的光子体系. 所有具有相同频率的光子构成一组粒子，它们比任何分子体系或电子体系更好地满足不可分辨性和独立性(无相互作用)的条件.

光子体系最引人注目的特性是，一切频率的光子的总数不守恒. 当趋于平衡时，有些光子被原子吸收，而或许另一些不同频率的光子重新发射出来. 因此，在趋于平衡期间，虽则光子的总能量可以保持不变，但总数并非如此.

与气体分子平动能相联系的量子态数远远大于可能占据这些状态的分子数. 这些可达的状态几乎没有同时被占据的；并且当一个态被占据时，它包含的分子极不可能多于一个. 然而，对于电子，量子态数和电子数是可相比拟的. 因此，泡利不相容原理(它限制每一态至多为两个电子)的作用，是使直到所谓费密能级的全部低能态完全充满了电子. 光子的情形不同. 由于光子的总数不恒定，所以频率为 ν 的光子数与这些光子可以利用的量子态数 g_ν 之间不存在确定的关系. 泡利原理对光子不成立. 因此，在同一能态上可以有任意数目的光子.

在边长为 L 的立方盒内运动的分子或电子的平动能，由同样的表达式 (11-1) 式给出，

$$\varepsilon = \frac{h^2}{8mL^2}(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2),$$

式中各 n 是大的整数. 如果取各 n 为直角坐标，则在此空间，

相应于某一个能量值 ε_i 的全部点的轨迹是球面，

$$n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = \frac{8mL^2\varepsilon_i}{h^2},$$

其半径为 $r = 2L(2m\varepsilon_i)^{\frac{1}{2}}/h$。由于各 n 是整数，在此空间每单位体积包括一个量子态。相应于能量在 ε_i 和 $\varepsilon_i + d\varepsilon_i$ 之间的量子态数 $g_i d\varepsilon_i$ 是半径为 r 的球壳体积的 1/8，即

$$\begin{aligned} g_i d\varepsilon_i &= \frac{1}{8} \cdot 4\pi r^2 dr \\ &= \frac{1}{8} \cdot 4\pi \frac{4L^2}{h^2} 2m\varepsilon_i \frac{2L}{h} (2m)^{\frac{1}{2}} \frac{1}{2} \varepsilon_i^{-\frac{1}{2}} d\varepsilon_i \\ &= 2\pi L^3 \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \varepsilon_i^{\frac{1}{2}} d\varepsilon_i. \end{aligned}$$

这个结果在讨论金属中自由电子的 (12-22) 式中出现过。

这个方程对光子也成立，但由于光子具有零静止质量，它不是一种适当的形式。为了把它用于光子，让我们用动量 p 改写它，其中 $\varepsilon = p^2/2m$。令 $g_p dp$ 表示相应于动量在 p 和 $p + dp$ 之间的量子态数，则由于 $L^3 = V$，得

$$\begin{aligned} g_p dp &= 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{p}{(2m)^{\frac{1}{2}}} \frac{1}{2m} 2p dp \\ &= \frac{4\pi V}{h^3} p^2 dp. \end{aligned}$$

摆脱了 m，现在应用下述德布罗意方程，把我们的结果用频率 ν 表示，

$$p = \frac{h}{\lambda} = \frac{h\nu}{c}.$$

令 $g_\nu d\nu$ 为 ν 和 $\nu + d\nu$ 之间的量子态数。则

$$g_\nu d\nu = \frac{4\pi V}{h^3} \frac{h^2\nu^2}{c^2} \frac{h}{c} d\nu.$$

最后，把这个结果加倍，以便包括两类不同偏振的光子，

$$\boxed{g_\nu d\nu = \frac{8\pi V}{c^3}\nu^2 d\nu.} \qquad (17\text{-}22)$$

17-12 适用于光子的玻色-爱因斯坦统计

考虑具有完全反射壁的抽空的空腔，总共包括N个光子，其中频率为ν的光子有N_ν个。假设在空腔内有一热容量可以忽略的煤屑。当煤屑吸收和重新发射光子时，由此引起的任何能量变化是如此之小，以致辐射的总能量可以看作是不变的。我们需要一个表达式，它表示N_ν个光子分布在g_ν个量子态中间的可能方式数，并且在任何一个态上的光子数不加限制.让我们用符号×××表示相同的不可分辨的光子；而用垂直线之间的空间表示量子态，×××|×|××。于是在这些态之间光子的一种典型的分布是，

×××|×|××|××××××|××|×××。

这个符号体系表示在第一态有三个光子，第二态有一个，第三态有二个，依此类推。注意，为了表示六个态只需要五根垂直线。因此，表示N_ν个光子和g_ν个态所需的总符号数为$N_\nu+g_\nu-1$个。$N_\nu+g_\nu-1$个符号的总排列数为$(N_\nu+g_\nu-1)!$，但这个表达式过于巨大了。务必注意光子是不可分辨的这一事实，应除以$N_\nu!$；并且，为了表明代表划分的那些线是不可分辨的，应除以$(g_\nu-1)!$。以g_ν代替$(g_\nu-1)$所导致的误差极小。因此，对全部频率求和，热力学几率变为

$$\Omega_{BE}=\prod^{\nu}\frac{(N_\nu+g_\nu)!}{N_\nu!\,g_\nu!}. \qquad (17\text{-}23)$$

这是适合于玻色-爱因斯坦统计的几率。

为了求出平衡时在各频率之间的光子分布，我们在唯一的限制，即$\sum N_\nu h\nu = U =$常数的条件下，给出$\ln\Omega_{BE}$的极

大值。于是有

$$\ln \Omega_{BE} = \sum \ln (N_\nu + g_\nu)! - \sum \ln N_\nu! - \sum \ln g_\nu!;$$

应用斯特令近似法，$\ln x! = x \ln x - x$，得出

$$\ln \Omega_{BE} = \sum (N_\nu + g_\nu) \ln (N_\nu + g_\nu) - \sum (N_\nu + g_\nu)$$
$$- \sum N_\nu \ln N_\nu + \sum N_\nu - \sum g_\nu \ln g_\nu + \sum g_\nu.$$

消去一些项之后，得出

$$\ln \Omega_{BE} = \sum (N_\nu + g_\nu) \ln (N_\nu + g_\nu) - \sum N_\nu \ln N_\nu$$
$$- \sum g_\nu \ln g_\nu$$

和

$$U = \sum N_\nu h\nu.$$

应用拉格朗日乘子法，令

$$d \ln \Omega_{BE} = \sum [1 + \ln (N_\nu + g_\nu)] dN_\nu$$
$$- \sum (1 + \ln N_\nu) dN_\nu = 0,$$

或

$$d \ln \Omega_{BE} = \sum \ln \frac{N_\nu + g_\nu}{N_\nu} dN_\nu = 0. \qquad (17\text{-}24)$$

有一个限制，即

$$dU = \sum h\nu dN_\nu = 0.$$

把上式乘以 $-\beta$，并与 (17-24) 式相加，得出

$$\ln \left(1 + \frac{g_\nu}{N_\nu}\right) - \beta h\nu = 0, \qquad (17\text{-}25)$$

$$1 + \frac{g_\nu}{N_\nu} = e^{\beta h\nu},$$

和

$$\boxed{N_\nu = \frac{g_\nu}{e^{\beta h\nu} - 1}.} \qquad (17\text{-}26)$$

为了揭示 β 的物理意义，把光子体系当作具有熵 $S = k \ln \Omega_{BE}$ 的热力学体系。则由 (17-24) 式，

$$dS = k d\ln Q_{BE} = k \sum \ln\left(1 + \frac{g_\nu}{N_\nu}\right) dN_\nu;$$

而由 (17-25) 式，在平衡时，

$$\ln\left(1 + \frac{g_\nu}{N_\nu}\right) = \beta h\nu.$$

将此代入上式，得出

$$dS = k \sum \beta h\nu dN_\nu.$$

但由于 $U = \sum N_\nu h\nu$ 和 $dU = \sum h\nu dN_\nu$，故

$$dS = k\beta dU.$$

因为体积不变，$dS/dU = 1/T$，从而

$$\beta = \frac{1}{kT},$$

如通常一样。把 g_ν 和 β 的值代入 (17-26) 式，得出

$$N_\nu = \frac{8\pi V}{c^3} \frac{\nu^2}{e^{h\nu/kT} - 1}.$$

如果在频率范围 ν 和 $\nu + d\nu$ 之间的能量表为 $U_\nu d\nu$，则

$$U_\nu d\nu = N_\nu h\nu d\nu$$

$$= \frac{8\pi V h}{c^3} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}.$$

光谱能量密度 u_ν 定义为 U_ν/V，因此，最后得出

$$\boxed{u_\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1},} \qquad (17\text{-}27)$$

这就是普朗克的辐射方程。

17-13 光测高温计

为了测量温差电偶和电阻温度计量程以上的温度，采用光测高温计。如图 17-8 所示，它基本上是由望远镜 T 构成的。在望远镜的镜筒中装着一块红色玻璃的滤波器和一个很

小的电灯泡 L。当高温计对着炉子时，观测者通过望远镜看到以炉子为明亮背景的黑暗灯丝。灯丝与电池组 B 以及变阻器 R 连接。转动变阻器旋钮，灯丝中的电流——以及由此它们的亮度——可以逐渐增大，直到灯丝的亮度刚好与背景的亮度匹配为止。根据先前仪器在已知温度的定标，可以由电路中安培计 A 的标度直接读出未知的温度。由于仪器各部分都无需进入与热物体相接触，所以光测高温计可以在高于许多金属熔点的温度使用。

为了理解光测高温计在高于金点的温度上如何定标，我们重新写出(17-27)式的普朗克方程，并用波长代替频率。设 $u_\lambda d\lambda$ 为 λ 和 $\lambda + d\lambda$ 波长范围内的辐射能量密度，则由于 $\nu = c/\lambda$ 和 $|d\nu| = (c/\lambda^2)|d\lambda|$，得

$$u_\lambda d\lambda = 8\pi hc \frac{\lambda^{-5} d\lambda}{e^{hc/\lambda kT} - 1}. \tag{17-28}$$

假设一光测高温计瞄准着处于金正常熔点，即所谓金点(1337.58 开) 的黑体，假设已经记下使灯丝不出现所需的电流。现在，假设另一个处于更高温度 T 的黑体，瞄准着在同样电流旋钮位置的同一高温计，但是通过一装有扇形开口(其角度 θ 可以任意变化) 的盘来瞄准。当扇形开口的盘迅速旋转时，它把所有波长的辐射都传输了同样的百分数 $\theta/2\pi$，当 θ 做得越来越小时，辐射就越来越暗淡，直到与金点黑体发出的相同为止。在这种情形下，

$$\frac{u_\lambda(T_{Au})}{u_\lambda(T)} = \frac{\theta}{2\pi};$$

应用普朗克方程

$$\frac{e^{c_2/\lambda T} - 1}{e^{c_2/\lambda T_{Au}} - 1} = \frac{\theta}{2\pi}. \tag{17-29}$$

式中 $c_2 = hc/k = 0.014388$ 米/开。经滤波器传输的波长通

常选在红区，其中 $\lambda = 6.5 \times 10^{-7}$ 米；又如前所述，$T_{Au} = 1337.58$ 开。由 (17-29) 式解出 T，即为未知黑体的温度。

如果红色滤波器只传输很窄的波带，并且如果其温度待测的所有未知物体都是黑体，那么一切都很好，无须进一步的物理概念和仪器。然而，情况并非如此。为了考虑到配合视觉所需的有限带宽以及对黑体条件的偏离，必须作精心而困难的修正。但是这些细节都是专家的事。

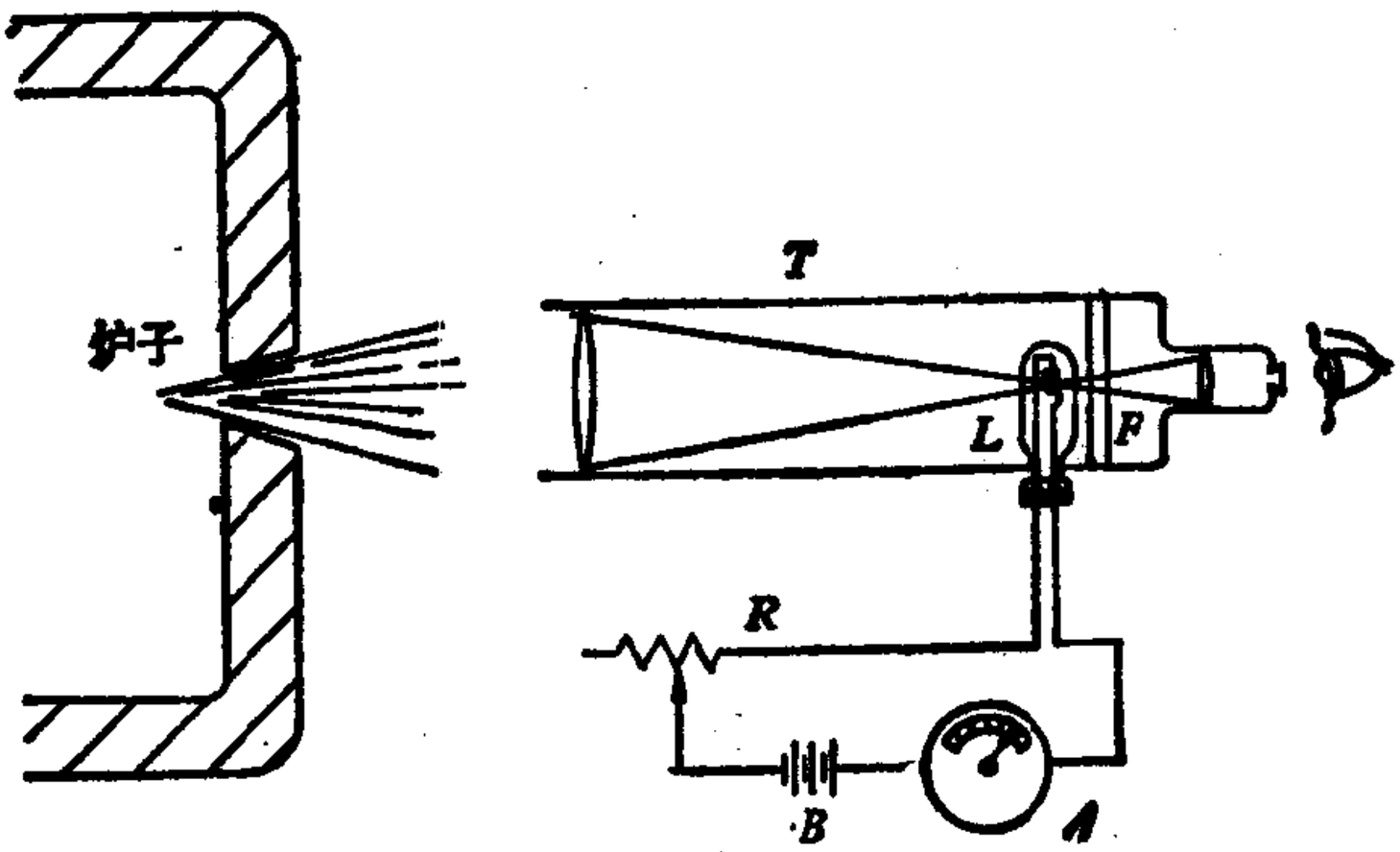


图 17-8　光测高温计的主要特征

17-14　维恩定律和斯忒藩-玻耳兹曼定律

普朗克方程用波长表示的形式为

$$u_\lambda d\lambda = 8\pi hc \frac{\lambda^{-5} d\lambda}{e^{hc/\lambda kT} - 1},$$

此式已对七种不同的温度画在图 17-9 中．由图可见，温度越高，极大能量密度处的波长 λ_m 越小．为了看出 λ_m 怎样取决于 T，注意到当 $\lambda^5(e^{hc/\lambda kT} - 1)$ 为极小时，u_λ 为极大．于是，

$$\frac{d}{d\lambda}[\lambda^5(e^{hc/\lambda kT} - 1)] = 0,$$

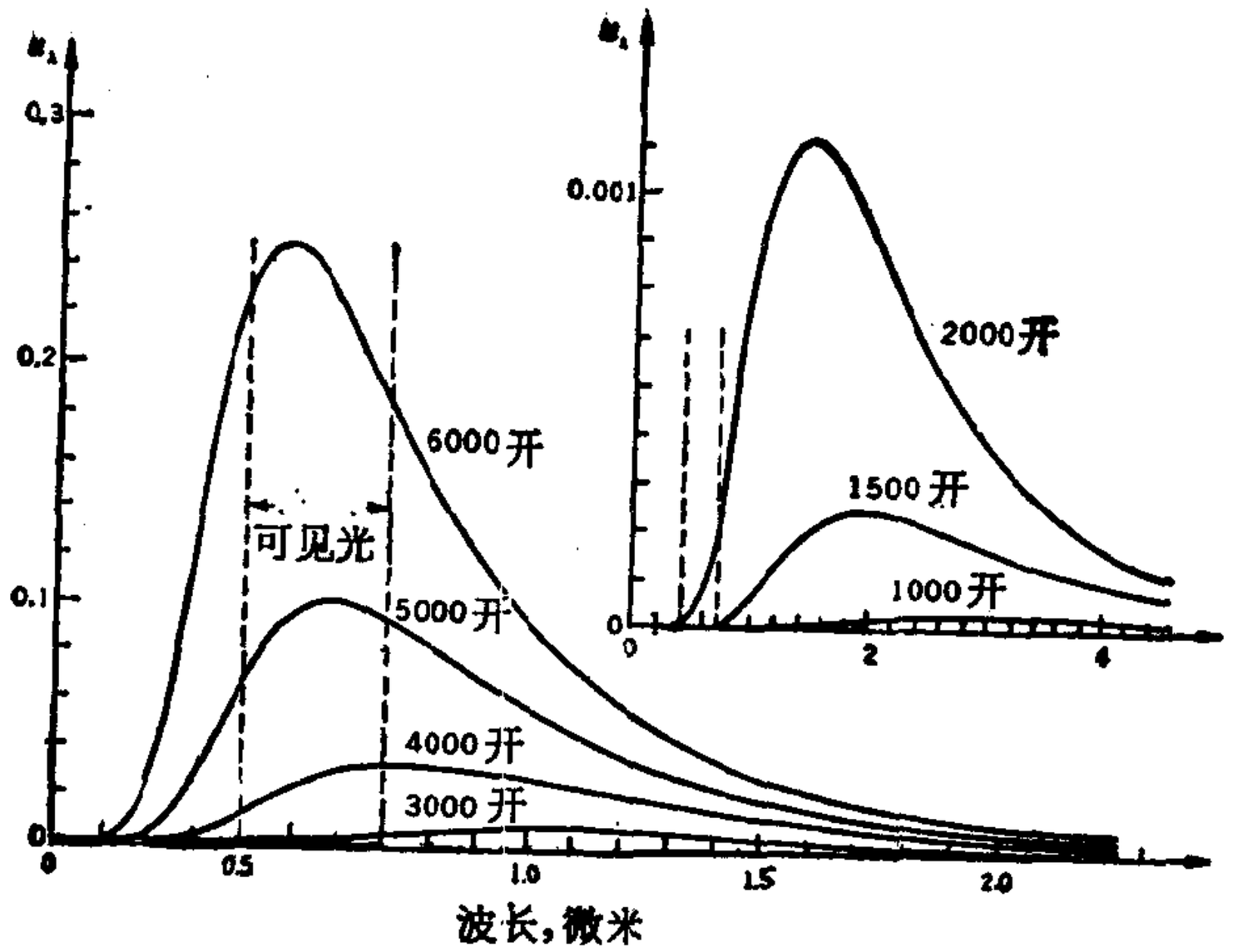


图 17-9　根据普朗克方程，在不同温度下，黑体辐射谱能量密度的变化

或

$$5\lambda^4(e^{hc/\lambda kT}-1)+\lambda^5 e^{hc/\lambda kT}\left(-\frac{hc}{kT}\frac{1}{\lambda^2}\right)=0.$$

因此，λ 的极大值应满足方程

$$1-e^{-hc/\lambda kT}=\frac{1}{5}\frac{hc}{\lambda kT},$$

或

$$1-e^{-x}=\frac{x}{5}.$$

这是一个超越方程，画出两条曲线 $y=1-e^{-x}$ 和 $y=x/5$，并记下交点的值 x_m 就能很简单的得出方程的解．在图 17-10 中这样做了，从图中求出交点为 4.96．因此，

$$x_m=\frac{hc}{\lambda_m kT}=4.96,$$

或

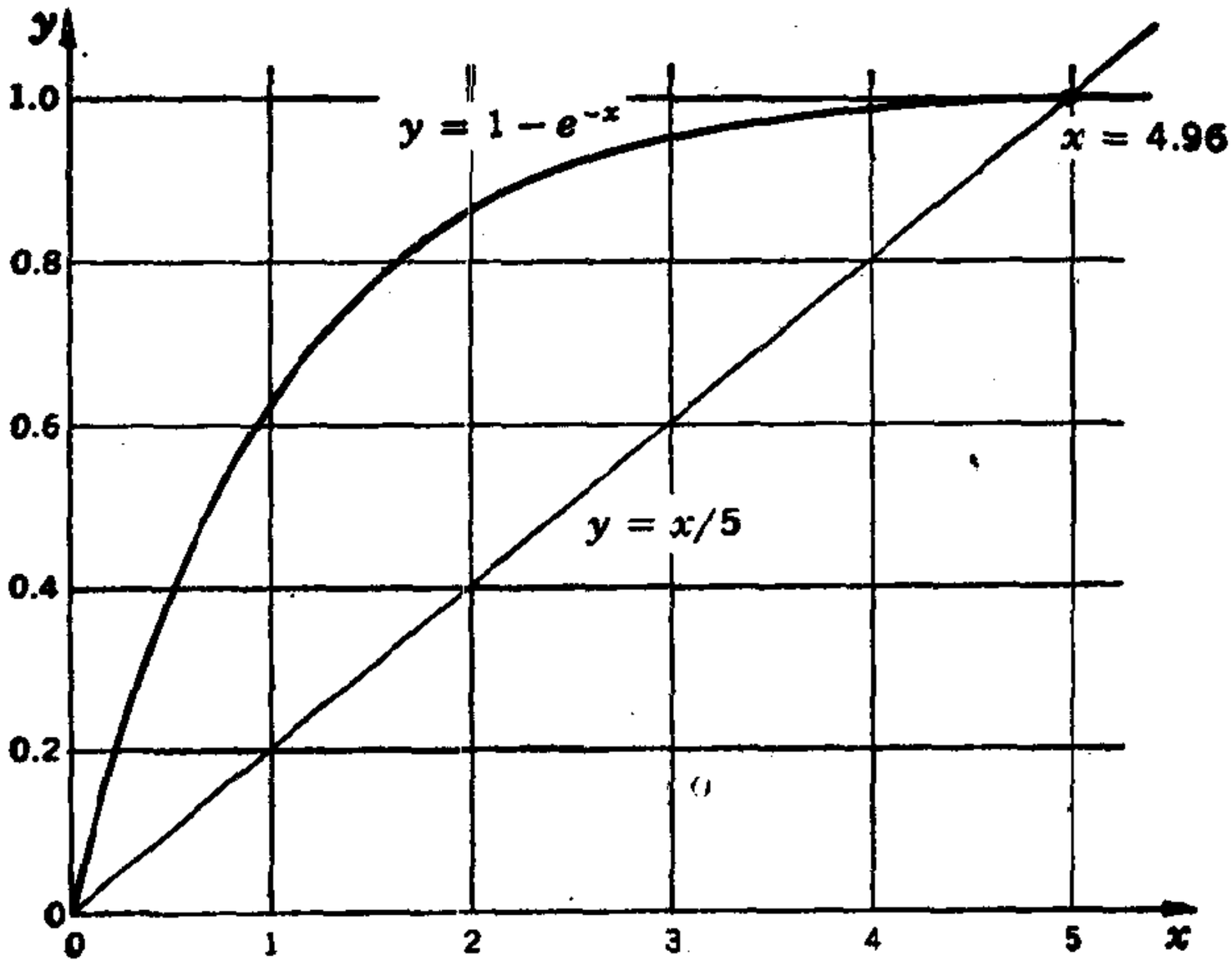


图 17-10　方程 $1 - e^{-x} = x/5$ 的图解

$$\lambda_m T = \frac{hc}{4.96k}$$

$$= \frac{6.63 \times 10^{-34} \text{焦耳} \cdot \text{秒} \times 3 \times 10^{8} \text{米/秒}}{4.96 \times 1.38 \times 10^{-23} \text{焦耳/开}};$$

由此

$$\boxed{\lambda_m T = 2.90 \text{ 毫米} \cdot \text{开}} \qquad (17\text{-}30)$$

上式通称维恩定律.

在 $T = 2000$ 开时，$\lambda_m = 1.45$ 微米;而在 $T = 6000$ 开时，$\lambda_m \approx 0.5$ 微米,如图 17-9 所示.

让我们回到用频率表示的普朗克方程

$$u_\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \frac{\nu^3}{e^{h\nu/kT} - 1}. \qquad (17\text{-}27)$$

总能量密度 u 为

$$u = \int_0^\infty u_\nu d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}.$$

如果令 $x = h\nu/kT$，则

$$u = \frac{8\pi k^4 T^4}{h^3 c^3} \int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1}.$$

在 12-2 节中计算 T 趋于零极限下晶体的热容量时，曾提及

$$\int_0^\infty \frac{x^3 dx}{e^x - 1} = 3!\zeta(4)$$

$$= 6\frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15}.$$

因此，

$$u = \frac{8\pi^5 k^4}{15h^3 c^3} T^4. \tag{17-31}$$

让我们不加证明就接受下述结论：空腔中黑体辐射达到平衡的腔壁的辐射度 $\mathscr{R}_B$ 与总能量密度 u 通过下式联系起来：

$$\mathscr{R}_B = \frac{c}{4} u = \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3 c^2} T^4.$$

这就是在第四章中提到的著名的斯忒藩-玻耳兹曼定律，记为 $\mathscr{R}_B = \sigma T^4$。于是有

$$\sigma = \frac{2\pi^5 k^4}{15h^3 c^2}$$

$$= \frac{2 \times (3.14)^5 \times (1.38)^4 \times 10^{-92} (\text{焦耳/开})^4}{15 \times (6.63)^3 \times 10^{-102} (\text{焦耳} \cdot \text{秒})^3 \times 9 \times 10^{16} (\text{米/秒})^2}$$

$$= 56.3 \text{ 纳瓦/米}^2 \cdot \text{开}^4,$$

它与实验值极为相符。

17-15 辐射压；作为热力学体系的黑体辐射

包壳内辐射的量子图象与气体极为类似。如果体积为

V，假设有许多不同频率的光子，从中挑选出 N_ν 个频率为 ν 的光子作为样品。每一个光子具有能量 $h\nu$ 和恒定的速率 c。光子没有静止质量。它的质量完全归之于它的速率，因此 $mc^2 = h\nu$，或

$$m = \frac{h\nu}{c^2}.$$

在第五章论述的理想气体分子运动论中，N 个分子施与体积为 V 的包壳的压强为[见 (5-21) 式]

$$P = \frac{1}{3}\left(\frac{N}{V}\right) m\langle w^2\rangle,$$

式中 $\langle w^2\rangle$ 是速率平方的平均值。由于全部光子的速率均为 c，得出频率为 ν 的那些光子所贡献的压强 P_ν 的表达式为

$$P_\nu = \frac{1}{3}\frac{N_\nu}{V}\frac{h\nu}{c^2}c^2$$

$$= \frac{1}{3}\frac{N_\nu h\nu}{V} = \frac{1}{3}u_\nu.$$

从而总压强的表达式为

$$P = \frac{1}{3}\Sigma u_\nu,$$

或

$$\boxed{P = \frac{u}{3}.} \tag{17-32}$$

因此，黑体辐射完全由辐射压、辐射体积以及与辐射达到平衡的壁的温度所确定。为了方便，有时把这个温度称为辐射温度。严格地说，它并不是适用于辐射的温度，而是与辐射达到平衡的物质的温度。

由于黑体辐射以坐标 P，V 和 T 描绘，所以它可以当作流体静力学体系来处理，从而第九章中导出的任何一个方程

都适用于它．由能量方程可以得到一个特别重要的结果

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P. \tag{9-18}$$

由于 $U = Vu$ 和 $P = u/3$，其中 u 只是 T 的函数，能量方程变为

$$u = \frac{T}{3}\frac{du}{dT} - \frac{u}{3},$$

简化为

$$\frac{du}{u} = 4\frac{dT}{T}.$$

对上式积分，得出

$$\ln u = \ln T^4 + \ln b,$$

或

$$u = bT^4,$$

与(17-31)式相符．

由于 $P = u/3$ 和 $u = bT^4$，黑体辐射的状态方程取下述有趣的形式：

$$P = \frac{b}{3}T^4, \tag{17-33}$$

和

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{dP}{dT} = \frac{4}{3}bT^3.$$

又，由于 $U = VbT^4$，故

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = 4VbT^3. \tag{17-34}$$

第一 TdS 方程为，

$$TdS = C_V dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV,$$

因此可变为

$$TdS = 4VbT^3dT + \frac{4}{3}bT^4dV, \qquad (17\text{-}35)$$

它可用于两个方面.

1. 体积的可逆等温变化. 如果与空腔壁在温度 T 达到平衡的黑体辐射引起了等温膨胀，则必须向腔壁供给热量以维持温度不变. 从而

$$TdS = \frac{4}{3}bT^4dV,$$

和

$$Q = \frac{4}{3}bT^4(V_f - V_i).$$

2. 体积的可逆绝热变化 假设与一块极小的物质，例如煤屑，达到平衡的黑体辐射，被包在具有完全反射壁的圆筒内. 如果辐射引起了活塞的膨胀，那么因为在壁和辐射之间没有能量交换，膨胀将是绝热的. 对周围所作的功是以煤屑和辐射两者的内能为代价完成的. 如果煤屑的质量极小，则它的热容量与辐射相比可以忽略. 在膨胀期间，辐射总是与煤达到平衡的;但由于辐射能量密度减小了,所以煤的温度也下降了. 在第一 TdS 方程中,令 $dS = 0$, 可以求出煤的最终温度. 于是,

$$\frac{4}{3}bT^4dV = -4VbT^3dT,$$

或

$$\frac{dV}{V} = -3\frac{dT}{T};$$

积分后得出,

$$VT^3 = \text{常数}. \qquad (17\text{-}36)$$

(17-36) 式表明,如果黑体辐射的体积绝热地增大 8 倍，则能够与物质平衡共存的辐射的温度应为原先温度的二分之一。

习　题

17-1　长为 1 米，直径为 1 毫米，温度为 300 开的钢线内的张力可逆等温地从零增为 10^3 牛顿. 假设以下各量保持不变，$\rho = 7.86\times10^3$ 千克/米^3，$\alpha = 12.0\times10^{-6}$ 开$^{-1}$，$Y = 2.00\times10^{11}$ 牛顿/米^2，$C_\mathscr{F} = 0.482$ 焦耳/克·开.

(a) 传递了多少焦耳的热量?

(b) 做了多少焦耳的功?

(c) 内能改变多少?

(d) 如果过程等熵地进行，温度变化了多少?

17-2　理想弹性圆柱体的状态方程为

$$\mathscr{F} = KT\left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2}\right),$$

式中 K 是常数，L_0 是张力为零时的长度，它只是 T 的函数. 如果圆柱体可逆等温地从 $L = L_0$ 伸长到 $L = 2L_0$，试证明

(a) 传递的热量为

$$Q = -KTL_0\left(1 - \frac{5}{2}\,\alpha_0 T\right),$$

式中 α_0 是张力为零时的线膨胀系数，它可表为

$$\alpha_0 = \frac{1}{L_0}\,\frac{dL_0}{dT}.$$

(b) 内能的变化为

$$\Delta U = +\,\frac{5}{2}\,KT^2L_0\alpha_0.$$

17-3　在状态方程由习题 17-2 给出的理想弹性物质情形下，试证明:

(a) $\left(\dfrac{\partial U}{\partial L}\right)_T = AY\alpha_0 T$,

(b) $\left(\dfrac{\partial U}{\partial \mathscr{F}}\right)_T = L\alpha_0 T$.

17-4　一理想弹性圆柱体的状态方程如习题 17-2 给出的那样. 当它的长度等熵地变化时，温度发生了变化. 这称为弹性热效应. 这个效应的大小可以用量 $(\partial T/\partial L)_S$ 表示.

(a) 试导出表达式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial L}\right)_S = \frac{KT}{C_L}\left[\left(\frac{L}{L_0} - \frac{L_0^2}{L^2}\right) - \alpha_0 T\left(\frac{L}{L_0} + \frac{2L_0^2}{L^2}\right)\right].$$

式中 C_L 是整个圆柱体长度不变时的热容量.

(b) 假设某一橡皮样品有以下数据: $T = 300$ 开 (实际上不变), $K = 1.33\times10^{-2}$ 牛顿/开, $\alpha_0 = 5\times10^{-4}$开$^{-1}$, $C_L = 2$ 焦耳/开. 试计算 L/L_0 之值为 1, 1.1, 1.5 和 2 时的 $(\partial T/\partial L)_S$.

17-5 当橡皮未伸长时, X 射线衍射实验表明, 它是非晶的结构. 当它等温伸长时, 发现了晶态结构, 表明大量链式分子已定向.

(a) $(\partial S/\partial \mathscr{F})_T$ 是正的还是负的?

(b) 试证明伸长的橡皮的线膨胀系数为负的.

17-6 一可逆电池, 其电动势只取决于 T, 等温地传递了 jN_F 库仑的电量.

(a) 试证明

$$\Delta S = jN_F\frac{d\mathscr{E}}{dT}.$$

(b) 试证明 $\Delta G = -jN_F\mathscr{E}$.

(c) 如果当 T 趋于零时, 发现 ΔG 和 ΔH 趋于相同值, 则对 $\lim_{T\to 0}\Delta S$ 能得出什么结论?

17-7 当硫酸锌 (2 价) 在 273 开的温度和大气压下与铜发生化学反应时, 反应中释放的热量为 2.31×10^5 焦耳/千摩尔. 丹聂耳电池在 273 开时的电动势为 1.0934 伏特, 并且电动势随温度以 4.533×10^{-4} 伏特/开的速率减小. 试问: 把反应热的计算值与测量值加以比较为多大?

17-8 Zn, $ZnCl_2$, Hg_2Cl_2, Hg 电池的电动势由下式给出

$$\mathscr{E} = 1.0000 + 0.000094(t - 15).$$

试写出反应式, 并计算在 100℃ 的反应热.

17-9

(a) 试证明, 对于电解质,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial E}\right)_T = T\left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_E + E\left(\frac{\partial \pi}{\partial E}\right)_T.$$

(b) 假设状态方程为

$$\pi = \varepsilon_0 XVE,$$

式中磁化率 X 只是 T 的函数，体积 V 不变，试证明单位体积电解质的能量等于

$$\frac{U}{V} = f(T) + \frac{\varepsilon_0 E^2}{2}\left(X + T\frac{dX}{dT}\right),$$

式中 $f(T)$ 是特定的温度函数。

(c) 试证明真空中单位体积电场的能量为

$$\frac{\varepsilon_0 E^2}{2}$$

(d) 试用关系式 $\varepsilon = \varepsilon_0(1 + X)$，证明单位体积的总能量为

$$\frac{U}{V}\text{（电解质加场）} = f(T) + \frac{\varepsilon E^2}{2}\left(1 + \frac{T}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dT}\right).$$

17-10

(a) 试证明，对于电解质，热容量之差为

$$C_E - C_\pi = T\frac{(\partial\pi/\partial T)_E}{(\partial\pi/\partial E)_T}.$$

(b) 如果 $\pi = \varepsilon_0 \chi VE$，试证明

$$\frac{C_E - C_\pi}{V} = \frac{\varepsilon_0 T}{\chi}\left(\frac{d\chi}{dT}\right)^2 E^2.$$

(c) 如果 $\chi = C/T$，试证明

$$\frac{C_E - C_\pi}{V} = \frac{\varepsilon_0 \chi}{T} E^2.$$

17-11 在电解质的状态方程为 $\pi = CVE/T$ 的情形下，试证明：

(a) 在场的可逆等温变化中，传递的热量为

$$Q = -\frac{CV}{2T}(E_f^2 - E_i^2).$$

(b) 伴随着场的可逆绝热变化的微小温度变化为

$$\Delta T = \frac{CV}{2C_E T}(E_f^2 - E_i^2).$$

17-12 已知掺入 Li 离子的 KCl 晶体的热容量等于 AT^3，极化为 $\pi = (N\mu^2/3kT)E$，其中 N 是 Li 离子的浓度，μ 是每一个 Li 离子的电偶极矩，K 是玻耳兹曼常数。如果初始电场 E_i 绝热地减少为零，试证明由

此引起的温度变化 ΔT ($\Delta T \ll T_i$) 由下式给出，

$$\Delta T = \frac{N\mu^2 E_i^2}{6kAT^4}.$$

这个结果称为电热效应，是 1965 年由 G. Lombardo 和 R. O. Pohl 观测到的. 如果 $T = 2$ 开，$N\mu^2/6kA = 1.6\times10^{-12}$ 米^2·开^3/伏^2，试计算 E_i 为 5×10^4 伏/米，1×10^5 伏/米，5×10^5 伏/米 和 1×10^6 伏/米时 ΔT 的值.

17-13 压电晶体具有一个方向，沿该方向张力 $\mathscr{F}$ 的变化会引起长度 L 的变化. 在同一方向上，电场强度 E 的变化伴随着极化 π 的变化. 由第一定律和第二定律得出下式，

$$TdS = dU - \mathscr{F}dL - Ed\pi.$$

取熵为 T，$\mathscr{F}$ 和 E 的函数，可以写出

$$TdS = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathscr{F},E} dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{F}}\right)_{E,T} d\mathscr{F} + T\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{T,\mathscr{F}} dE.$$

定义压电吉布斯函数 G' 为，

$$G' = U - TS - \mathscr{F}L - E\pi,$$

证明

$$dG' = -SdT - Ld\mathscr{F} - \pi dE.$$

证明：

(a) $\mathscr{F}$ 不变时，$\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{T,\mathscr{F}} = \left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_{E,\mathscr{F}}$；

(b) E 不变时，$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{F}}\right)_{T,E} = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\mathscr{F},E}$；

(c) T 不变时，$\left(\frac{\partial L}{\partial E}\right)_{T,\mathscr{F}} = \left(\frac{\partial \pi}{\partial \mathscr{F}}\right)_{T,E}$；

(d) $TdS = C_{\mathscr{F},E}dT + T\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_{\mathscr{F},E} d\mathscr{F} + T\left(\frac{\partial \pi}{\partial T}\right)_{\mathscr{F},E} dE.$

17-14 Bi 和 Pb 的塞贝克系数之差由 −43.7 微伏/开 −(0.47 微伏/开^2) t 给出，其中 t 是摄氏温度.

(a) 试计算 Bi-Pb 温差电偶的温差电动势，其参考接头在 0℃，检测接头在 100℃.

(b) 在 100℃ 时，检测接头的珀耳帖系数是多少？在五分钟内，由

10 安培的电流在该接头传递的珀耳帖热量是多少？ 这些热量是进入还是流出该接头？

(c) 试问温度均为 50℃ 的 Bi 和 Pb 金属线上各点的汤姆孙系数之差是多少？

17-15 Ni-Pb 温差电偶的温差电动势，在参考接头为 0℃ 时，由(19.1 微伏/开) t − (0.030 微伏/开^2) t^2 给出.

(a) 在 127℃ 时，π 是多少？

(b) 在 57℃ 时，$\sigma_{Ni} - \sigma_{Pb}$ 是多少？

17-16

(a) 一温差电偶的 $\sigma_A - \sigma_B = 0$，它有什么特征？

(b) 这个温差电偶可以制成一个好的温度计吗？

17-17 把 (17-19) 式从参考温度 T_R 到任意温度 T 积分，并导出下式，

$$\mathscr{E}_{AB}=(\pi_{AB})_T-(\pi_{AB})_{T_R}+\int_{T_R}^{T}(\sigma_A-\sigma_B)dT.$$

(a) 用一种塞贝克电动势，两种珀耳帖电动势，以及两种汤姆孙电动势解释上式.

(b) 用热力学第一定律解释上式，忽略不可逆效应.

(c) 如果三根不同的金属线 A，B 和 C 串接起来，且所有接头的温度都相同，试证明

$$(\pi_{AB})_T + (\pi_{BC})_T + (\pi_{CA})_T = 0.$$

(d) 两根金属线 A 和 B 在温度 T 形成一接头. A 和 B 的另一端与金属 C 连接，形成了两个接头，温度均为 T_R. 试证明

$$\mathscr{E}_{ABC} = \mathscr{E}_{AB}.$$

这个结果有何重要性？

17-18 图 P17-1 描绘了一个理想的仪器，它类似于用来解释节流过程的装置. 但也有很大的差别. 节流过程是严格绝热的，而流过图 P17-1 中多孔塞的气体在左侧保持恒定的温度和压强，在右侧保持恒定的较高温度. 如果塞中的细孔足够小，则将发现右侧的压强高于左侧. 这个过程称为热泻流或克努曾效应.

假设两活塞同时向右运动，从而在左侧保持恒定压强 P，在右侧保持恒定压强 $P + \Delta P$. 在这些条件下，令在 τ 时间内有 n 摩尔气体

移过. 假设在这段时间内，气体在温度 T 处损失热量 Q，而在温度 $T+\Delta T$ 处获得热量 $Q+\Delta Q$.

(a) 试证明在时间 τ 内产生的熵为

$$\Delta S = Q\frac{\Delta T}{T^2} - \frac{\Delta Q}{T} + n\Delta s.$$

(b) 试用第一定律得出

$$\Delta Q = n\Delta h.$$

(c) 试证明

$$\frac{\Delta S}{\tau} = \frac{Q}{\tau}\frac{\Delta T}{T^2} - \frac{n}{\tau}\frac{v}{T}\Delta P$$

$$= l_S\frac{\Delta T}{T} - l_n v\frac{\Delta P}{T}.$$

(d) 试将 l_S 和 $-l_n$ 表为 $\Delta T/T$ 和 $\Delta P/T$ 的线性函数.

(e) 试证明

$$\frac{L_{12}}{L_{22}} = -\left(\frac{I}{l_n v}\right)_{\Delta T=0}$$

和

$$\frac{L_{21}}{L_{22}} = -\left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_{l_n=0}.$$

(f) 试证明

$$\left(\frac{\Delta P}{\Delta T}\right)_{l_n=0} = \frac{(l_S/l_n)_{\Delta T=0}}{v} = \frac{S^*}{v}.$$

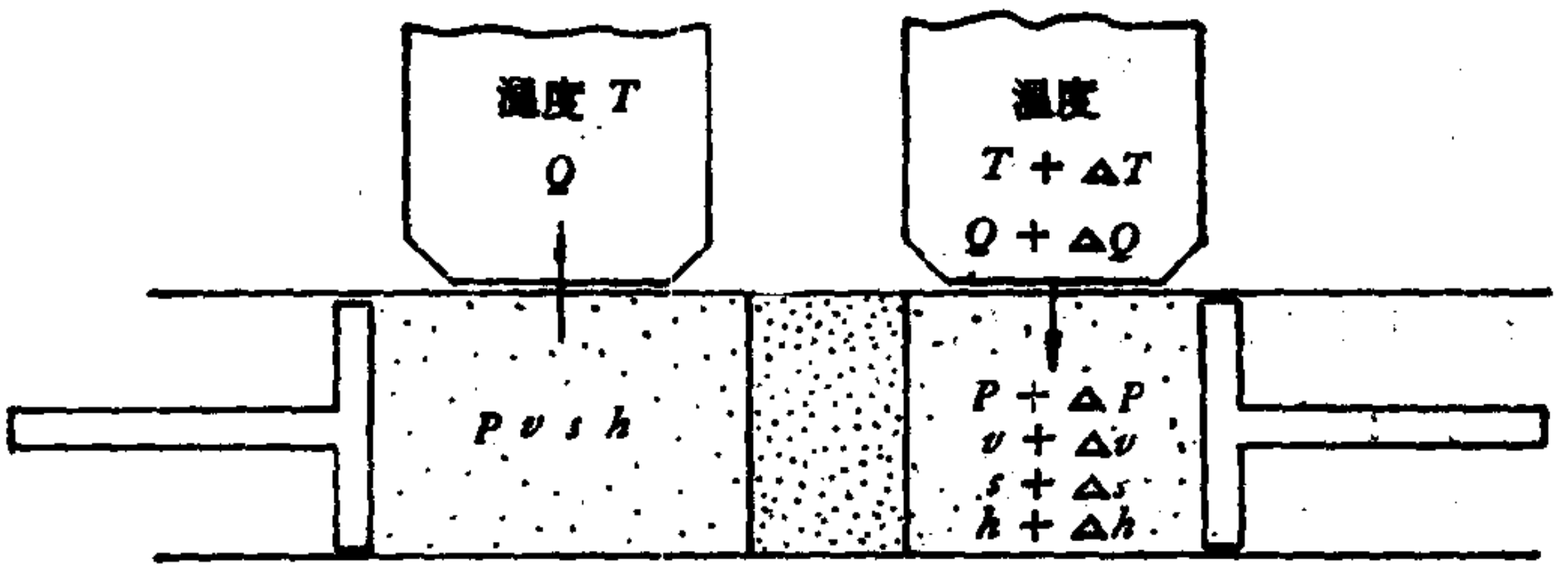


图 P17-1

(g) 量 S^* 是伴随着通过塞输运的 1 摩尔气体的熵。由分子运动论求出它为 $R/2$。试证明

$$\frac{P_1}{P_2}=\sqrt{\frac{T_1}{T_2}},$$

式中下标 1 和 2 指的是塞的两侧。

(h) 试利用习题 11-10*b* 的结果导出上式。

17-19 热力学体系可借助于五个坐标 P, V, T, $\mathscr{Y}$, X 描述，其中

$$TdS=dU+PdV-\mathscr{Y}dX.$$

试证明，如果照常有 $G=U+PV-TS$，则

(a) $dG=-SdT+VdP+\mathscr{Y}dX$,

(b) $-\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_{X,T}=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{X,P}$,

(c) $-\left(\frac{\partial S}{\partial X}\right)_{P,T}=\left(\frac{\partial \mathscr{Y}}{\partial T}\right)_{P,X}$,

(d) $\left(\frac{\partial V}{\partial X}\right)_{T,P}=\left(\frac{\partial y}{\partial P}\right)_{T,X}$.

17-20 利用五个坐标 P, V, T, $\mathscr{E}$, Z 描述一可逆电池，其中可以释放气体，试证明：

(a) $dG=-SdT+VdP+\mathscr{E}dZ$,

(b) $-\left(\frac{\partial S}{\partial Z}\right)_{T,P}=\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial T}\right)_{P,Z}$,

(c) $dH=TdS+VdP+\mathscr{E}dZ$,

(d) $\left(\frac{\partial H}{\partial Z}\right)_{T,P}=\mathscr{E}-T\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial T}\right)_{P,Z}$,

(e) 对于饱和的电池，

$$\Delta H=-\frac{jN_F}{J}\left[\mathscr{E}-T\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial T}\right)_P\right].$$

17-21 利用五个坐标 P, V, T, $\mathscr{S}$, A 描述一表面膜及其伴有的液体，试证明：

(a) $dG=-SdT+VdP+\mathscr{S}dA$,

(b) $\left(\frac{\partial \mathscr{S}}{\partial P}\right)_{T,A}=\left(\frac{\partial V}{\partial A}\right)_{T,P}$.

17-22 填充表中空格：

	理想气体分子	传导电子	抽空的空腔内的光子
N_i 与 g_i 相比是多少?			
g_i 的表达式是什么?			
这些态中有多少百分数是填满的?			
在每一个填满的态上有多少粒子?			
$\Sigma N_i =$ 常数吗?			
何种统计适用?			

17-23

(a) 日光的谱能量曲线在波长为 4.84×10^{-7} 米 处有一极大值. 假设太阳是黑体，试问它的发射表面的温度是多少?

(b) 太阳辐射的能量密度是多少?

(c) 太阳辐射所施予的辐射压强是多少?

17-24 装在腔壁温度为 2000 开的空腔内的黑体辐射的体积从 10 立方厘米可逆等温地增大为 1000 立方厘米.

(a) 传递了多少热量?

(b) 辐射能量改变了多少?

(c) 做了多少功?

(d) 如果作可逆绝热膨胀，辐射的终温度是多少?

17-25 试证明，对于黑体辐射，

(a) 在等熵过程中，$PV^{4/3} =$ 常数.

(b) $\frac{S}{V} = \frac{4}{3} bT^3$.

(c) $C_P = \infty$.

(d) $G = 0$.

第十八章　离子的顺磁性和低温学

18-1　原子的磁性

一个原子或分子，处于它的最低能量状态且不受其近邻或外磁场影响时，由于以下两类电子过程可以具有磁矩：(1)一个或更多电子的轨道运动，以及(2)一个或更多电子的未经补偿的自旋．这两种效应由合成的轨道量子数 L 和净自旋量子数 S 确定．L 和 S 的合成表为 J．通常的情形是，轨道量子数 L 为零．在这种情形下，由于 $J = S$，原子的磁性完全归于电子自旋．

当在气相中的原子或分子自由运动时，气体的磁矩由每一个中性的原子或分子的 L 和 S 值确定．于是，氧气是顺磁的，因为每一个中性氧分子的合成轨道量子数为零，而分子基态的 $S = 1$．在更低的温度下，当原子粒子聚结形成晶体时，占据不同点阵座的原子结构很少是中性的．在氯化钠晶体中，点阵座被正的钠离子和负的氯离子占据．这两种离子的每一种都具有惰性气体的闭合电子壳层组态，其 $L = 0$，$S = 0$ 和 $J = 0$．在晶体中，两个或更多个价电子从一个原子移去，并被另一原子接受，所得到的结构再次具有惰性气体组态，无合成磁矩．

然而，某些原子，例如 Cr 和 Fe，每一个原子具有三个价电子，它们在晶相中以三价离子存在，并因第三电子壳层不完全而不具有惰性气体结构．这些三价离子 Cr^{3+} 和 Fe^{3+} 具有磁矩．轨道运动的效应被相邻离子的场所猝灭，但仍保留净电子自旋 S，因此 $J = S$．其中稀土原子特别重要，当

它们的价电子被移去时，所得离子因未完全充满 $4f$ 电子壳层而不是惰性气体组态．在钆的特殊情形，它在晶态时取三价离子 Gd^{3+} 的形式，基态的 L 值等于零，因此又是 $J = S$.

当一个原子、分子或离子在它的最低能级具有合成磁矩，并且距离其近邻足够远因而只受到近邻磁场的微弱影响，则在它受外加磁场影响时，它将以简单的方式行动．能级分裂为一系列分离的态，每一态用磁量子数 m 表征．m 的允许分立值相应于磁矩矢量相对于外磁场的分立取向．这些 m 值从 $-J$ 到 $+J$ 按整数间隔变化．这样，当 Fe^{3+} 在其最低能级，$J = \frac{5}{2}$，受到磁场 $\mathscr{H}$ 影响时，该能级应分裂为六个不同的能量状态，m 等于

$$-\frac{5}{2},\ -\frac{3}{2},\ -\frac{1}{2},\ +\frac{1}{2},\ +\frac{3}{2},\ +\frac{5}{2}.$$

当 $\mathscr{H} = 0$ 时，这六个态全都具有相同的能量，因此 Fe^{3+} 的最低能级的简并度为 6 或 $2J + 1$．外磁场的效果是除去这种简并性．

如果任意地令最低能级的能量等于零，则离子在任何一个磁态的磁位能等于

$$\varepsilon_i = -g\mu_B\mu_0\mathscr{H}m_i. \tag{18-1}$$

式中 μ_B 是玻尔磁子，

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi mc} = 9.274 \times 10^{-24} \text{焦耳/特斯拉}.$$

μ_0 是真空磁导率．$\mathscr{H}$ 是当晶体样品为平行于 $\mathscr{H}$ 的长圆柱体时的外磁场．量 g 称为朗德劈裂因子．在晶体的内部磁场（由其他磁离子产生）为各向同性的情形下，当 $L = 0$ 时，$g = 2$．(18-1) 式中的负号只是表明，m 的各个正值所相应的磁矩矢量的各种取向都有一个分量在 $\mathscr{H}$ 的方向上，并且这些取向都包含着能量的减小．当离子的各种取向都具有与

磁场反平行的分量时，则m为负的，且离子位能增加．把磁离子看为一个微小的罗盘针．如果使它垂直于磁场，然后让它经历一准静态旋转，直到它的磁矩平行于场为止，则它将对它的周围做功而减少了能量．为了使一罗盘针反平行的指向磁场，在把它对着反向力矩扭转时，必须对罗盘针做功，因此它的位能应增大．

对于Fe^{3+}，正比于外磁场$\mathscr{H}$的磁分裂如图 18-1 所示，在表 18-1 中列出了在晶体点阵内的四种重要的三价磁离子最低能级的某些电子数据．

原子或离子的较高能级也会在外磁场的作用下分裂为一系列分离的磁能态．在强电磁铁的两极之间放置一窄管，其中维持气体放电，在此情形下，处于较高能级的磁能态之一的原子，可以跃迁到较低能级的磁能态，并发射一条光谱线．现在，在没有磁场时的一条单一的谱线变成了一系列的谱线．一

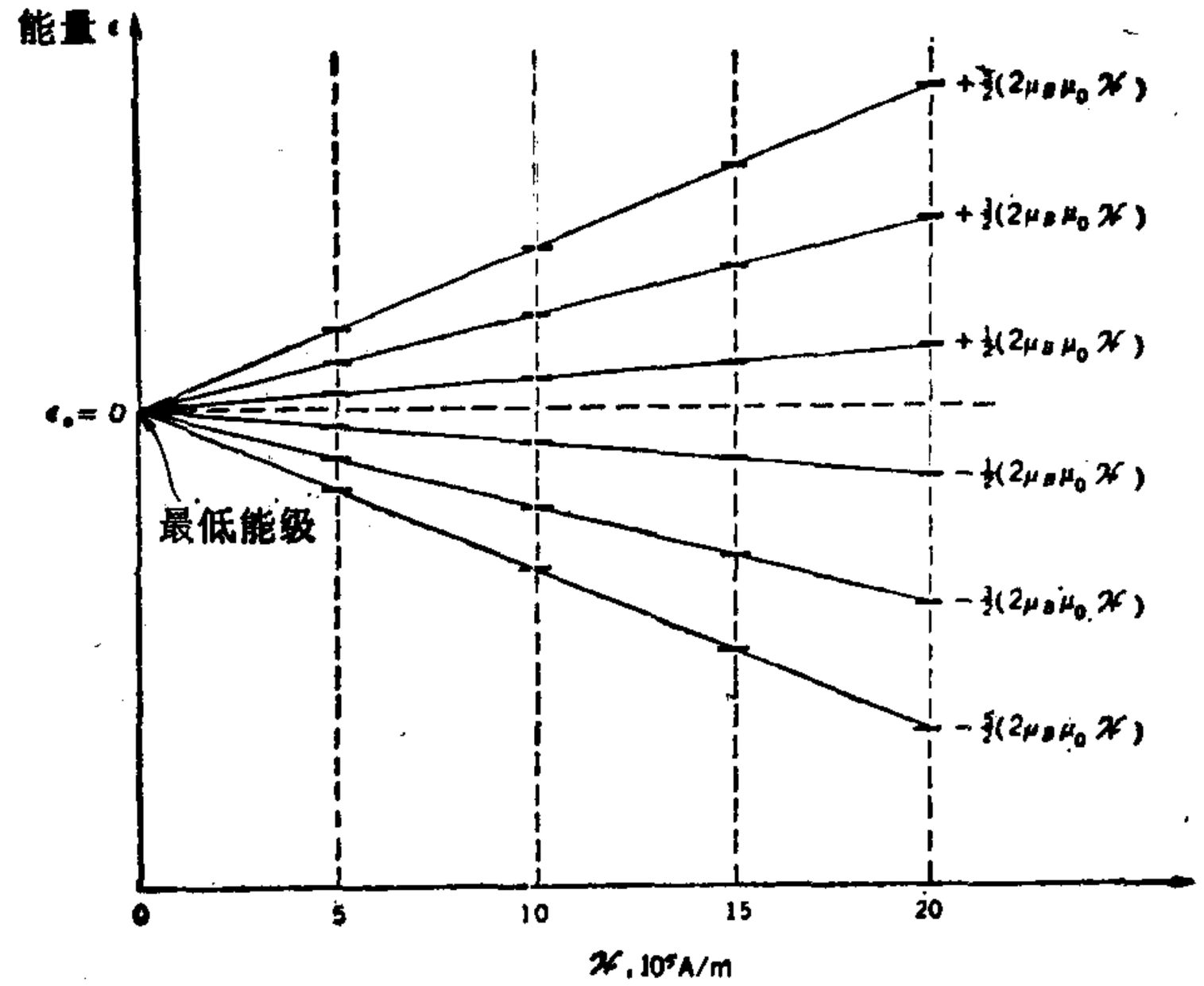


图 18-1　Fe^{3+}离子的最低能级在磁场中分裂为六个分离的能量状态

表 18-1　顺磁盐中的磁离子

顺　磁　盐	磁离子	S	L	J	g
$Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$ (硫酸铬钾)	Cr^{3+}	$\frac{3}{2}$	0 (猝灭)	$\frac{3}{2}$	2
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$ (硫酸铁铵)	Fe^{3+}	$\frac{5}{2}$	0 (猝灭)	$\frac{5}{2}$	2
$Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (硫酸钆)	Gd^{3+}	$\frac{7}{2}$	0	$\frac{7}{2}$	2
$2Ce(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$ (硝酸铈镁，CMN)	Ce^{3+}	$\frac{1}{2}$	3	$\frac{5}{2}$	(⊥)1.84 (∥)0.02

条谱线明显地“分裂”为一组谱线花样称为塞曼效应.

由图 18-1 可见，在很低的 $\mathscr{H}$ 值，六个磁态紧紧地靠在一起. 因此，如果 $\Delta\varepsilon$ 是任意两个相邻态之间的能量差，则 $\Delta\varepsilon$ 是很小的. 如果 $\mathscr{H}$ 为 10^5 安培/米，则

$$\Delta\varepsilon = 2\mu_B\mu_0\mathscr{H} = 2 \times 9.27 \times 10^{-24} \text{焦耳/特斯拉}$$
$$\times 4\pi \times 10^{-7} \text{亨利/米} \times 10^5 \text{安培/米}$$
$$= 0.23 \times 10^{-23} \text{焦耳.}$$

在 1 开的温度下，

$$kT = 1.38 \times 10^{-23} \text{焦耳/开} \times 1 \text{开}$$
$$= 1.38 \times 10^{-23} \text{焦耳.}$$

因此，在 $T = 1$ 开 和 $\mathscr{H} = 10^5$ 安培/米时，

$$\Delta\varepsilon < kT \text{（对于 } \mathscr{H} = 10^5 \text{ 安培/米）.}$$

然而，在大的磁场下，比如 $\mathscr{H} = 2 \times 10^6$ 安培/米，则 $\Delta\varepsilon = 4.66 \times 10^{-23}$ 焦耳，而在 1 开的 kT 仍为 1.38×10^{-23} 焦耳，因此

$$\Delta\varepsilon > kT \text{（对于 } \mathscr{H} = 2 \times 10^6 \text{ 安培/米）.}$$

在表 18-1 所列顺磁晶体中，各磁态之间磁离子的分布由

玻耳兹曼方程给出，

$$N_i \propto e^{-\varepsilon_i/kT}.$$

因此，当 $\Delta\varepsilon < kT$ 时，在弱场中全部六个紧密填塞的态会具有几乎相等的布居. 由于每一个态相应于不同的对外磁场的取向，因而晶体的净磁极化或磁化M极小. 然而，当该场强到足以使 $\Delta\varepsilon > kT$ 时，只有能量为 $-J \cdot 2\mu_B\mu_0\mathscr{H}$ 的最低态才会被布居.由于该态相应于离子与外磁场平行排列，因而磁化M将具有它的最大值，或饱和值 $M_{饱和}$.

18-2 磁离子分系统的统计力学

在典型的晶体如氯化钠中，占据点阵座的离子是定位的(因此是可以分辨的)，并且受到其近邻的巨大影响. 当我们把晶体的振动特征作为一个整体来分析时，发现存在着多达三倍点阵的简正模,并且这 $3N$ 个简正模可以当作 $3N$ 个可以分辨的但是弱相互作用的谐振子来处理. 采用热力学几率的适当表达式(见 12-1 节)完成通常的运算之后,发现玻耳兹曼方程适用.

在实用热力学中最为有用的顺磁晶体，包括被大量非磁粒子包围的顺磁离子,如表 18-1 所示.在 $Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$ 中，每一个铬离子被一个钾原子、二个硫原子、20 个氧原子以及 24 个氢原子——总共 47 个非磁的粒子所包围. 换言之,铬离子是极为稀释和远离的,因此其间的磁相互作用很弱. 表 18-1 列出的另三种盐中的磁离子也是如此. 在稀释顺磁盐中磁离子的行为与弱相互作用的气体几乎相同，但是离子无疑是可由其位置来分辨的. 因此，我们可采用适合于这些可以分辨的弱相互作用粒子的统计方法.

考虑一块晶体,它包含N个磁离子和约 50 倍之多的非磁粒子. 假设晶体的温度很低(在 1 开附近)，以致除磁离子外

一切东西的振动能和热容量均可不管．N个磁离子构成一个分系统，其中存在着与它自身相联系的温度T，它和晶体其余部分的温度可以相同也可以不同．离子的磁化(或总磁矩)M与晶体的其余部分毫无关系，并且外磁场$\mathscr{H}$对晶体的其余部分也没有影响．换言之，磁离子以其自身的同一性形成了分系统，可以借助于它的坐标$\mathscr{H}$，M和T来加以描述，晶体的其余部分好象是一个容器．任一离子的磁位能ε_i等于$-g\mu_B\mu_0\mathscr{H}m_i$，但这并不是离子所具有的唯一能量．

前已提及，在没有外磁场时，磁离子的最低能级具有$(2J+1)$重简并，这些简并可以被磁场的分裂作用所消除．即使不存在外磁场，内磁场也能使最低能级有某些分裂．当然，其他相对而言较远的磁离子提供了很弱的磁场，但是，与晶体内电场的强得多的影响相比，这些场的影响是小的，有时可以忽略．晶体内的电场起因于点阵中离子的正、负电荷，而原子或离子和电场之间的相互作用称为斯塔克效应，它与塞曼效应类似，能级的电分裂可以使能级简并的一部或全部消除，成为若干个电态．

已经指出，磁场$\mathscr{H}$产生的各磁态之间的分离由$\Delta\varepsilon=2\mu_B\mu_0\mathscr{H}$给出．用温度$T$表示这种"分裂的能量"往往很方便，其中$kT=2\mu_B\mu_0\mathscr{H}$．场(比如$2\times10^6$安培/米)的磁分裂相应的温度为

$$T=\frac{2\mu_B\mu_0\mathscr{H}}{k}=[(2\times9.27\times10^{-24}\text{焦耳/特斯拉}\times4\pi$$

$$\times10^{-7}\text{亨利/米}\times2\times10^6\text{安培/米})/1.38\times10^{-23}\text{焦耳/开}],$$

或

$$T\approx3\text{开}.$$

在绝大多数晶体中，斯塔克效应分裂的量级为十分之一度或百分之一度或更少一些．有时最低能级的全部简并并未完全

被晶体的场所消除，能级仅被分裂为几个电态．在图 18-1 中在 $\mathscr{H}=0$ 点处，这种分裂太微小以致显示不出来．为了简单起见，假设晶体场的效应只是提供两个态，其能量为零和 δ_1，其简并度为 g_0 和 g_1．在零磁场中，在远低于 δ_1/k 的温度下，绝大多数的离子应处于较低的能态；反之，在比 δ_1/k 高得多的温度，这两个态应具有正比于 g_0/g_1 的布居．

为将统计力学严格的用于顺磁晶体，应考虑到 (1) 磁离子分系统在场 $\mathscr{H}$ 中；(2) 当 $\mathscr{H}=0$ 时，它与点阵的磁相互作用和电相互作用；(3) 它与点阵的力学相互作用和热学相互作用，这是一个复杂的问题．然而，通过把这种简单的方法用于讨论定位的弱相互作用粒子，还可以做很多和懂得很多，在第十二章中已经把这种方法用于晶体．

令 ε_i 代表一顺磁离子的总能量，它等于晶体场分裂的能量 δ_i 和有磁场 $\mathscr{H}$ 时的磁位能 $-g\mu_B\mu_0\mathscr{H}m_i$ 之和，即

$$\varepsilon_i = \delta_i - g\mu_B\mu_0\mathscr{H}m_i. \tag{18-2}$$

式中 δ_i 只有两个值，0 和 δ_i，而 m_i 从 $-J$ 按整数的间隔排列到 $+J$．设 $N_1, N_2, \cdots, N_i, \cdots$ 为各能态的瞬时非平衡布居．迄今为止我们已经研究过的体系中，即在理想气体、非金属晶体、金属晶体以及光子气中，发现可以毫不含糊的把 $\sum N_i\varepsilon_i$ 解释为内能 U．然而，磁场中的顺磁离子分系统并不是这种情形，其中

$$\sum N_i\varepsilon_i = \sum N_i\delta_i - \mu_0\mathscr{H}\sum N_i g\mu_B m_i.$$

等式右边第二项中的求和可以看成磁化 M，因此整个第二项，$-\mu_0\mathscr{H}M$，是在场 $\mathscr{H}$ 中磁化为 M 的顺磁体系的磁位能，这是不能包含在内能表达式中的一个量．因此，我们不得不断定，等式右边第一个求和项就是内能，即

$$U = \sum N_i\delta_i.$$

因此，$\sum N_i\varepsilon_i$ 式为，

$$\sum N_i\varepsilon_i = U - \mu_0\mathscr{H}M. \qquad (18\text{-}3)$$

它与焓类似，因此是磁焓 H^*. 如果我们的顺磁离子体系 (1) 绝热地 ($dQ = 0$)，和 (2) 在恒定的场 ($d\mathscr{H} = 0$) 下趋于平衡，则

$$d\sum N_i\varepsilon_i = dU - \mu_0\mathscr{H}dM - M\mu_0 d\mathscr{H}$$
$$= dQ - M\mu_0 d\mathscr{H} = 0,$$

或者说，$\sum N_i\varepsilon_i$ 保持不变.

对于N个定位的、弱相互作用离子的体系，其熵为

$$S = k\ln\frac{N!}{N_1!\ N_2!\ \cdots},$$

式中 $\sum N_i = N$ = 常数. 采用斯特令近似，取微分，便得

$$dS = -k\sum \ln N_i dN_i.$$

如果在 $\mathscr{H}$ 恒定和N恒定时，绝热地趋于平衡，则应满足通常的三个方程：

$$-k\sum \ln N_i dN_i = 0,$$
$$\sum \varepsilon_i dN_i = 0,$$
$$\sum dN_i = 0.$$

应用拉格朗日方法，可得

$$N_i = Ae^{-\beta\varepsilon_i},$$

式中

$$A = \frac{N}{Z}$$

和

$$Z = \sum e^{-\beta\varepsilon_i}.$$

把各个N的平衡值代入 dS 的表达式，不难证明

$$\beta = \frac{1}{kT},$$

因此

$$N_i = \frac{N}{Z} e^{-\varepsilon_i/kT}.$$

把这些N值代入熵的表达式，得出

$$S = Nk\ln Z + \frac{\sum N_i\varepsilon_i}{T}.$$

由于 $\sum N_i\varepsilon_i = U - \mu_0\mathscr{H}M$，得出

$$S = Nk\ln Z + \frac{U - \mu_0\mathscr{H}M}{T},$$

或

$$U - TS - \mu_0\mathscr{H}M = -NkT\ln Z.$$

等式左边的函数类似于吉布斯函数，因此是磁吉布斯函数，为

$$G^* = U - TS - \mu_0\mathscr{H}M, \qquad (18\text{-}4)$$

最后得出

$$\boxed{G^* = -NkT\ln Z.} \qquad (18\text{-}5)$$

现在，

$$dG^* = dU - TdS - \mu_0\mathscr{H}dM - SdT - M\mu_0 d\mathscr{H},$$

并由于

$$TdS = dU - \mu_0\mathscr{H}dM,$$

$$dG^* = -SdT - M\mu_0 d\mathscr{H},$$

因此，

$$M = -\frac{1}{\mu_0}\left(\frac{\partial G^*}{\partial\mathscr{H}}\right)_T;$$

结果，

$$\boxed{M = \frac{NkT}{\mu_0}\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial\mathscr{H}}\right)_T.} \qquad (18\text{-}6)$$

又

$$S = -\left(\frac{\partial G^*}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}},$$

因此

$$\boxed{S = NkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} + Nk\ln Z.} \tag{18-7}$$

最后，

$$\begin{aligned} U &= G^* + TS + \mu_0 \mathscr{H} M \\ &= -NkT\ln Z + NkT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} \\ &\quad + NkT\ln Z + \mu_0 \mathscr{H} M, \end{aligned}$$

和

$$\boxed{U = NkT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} + \mu_0 \mathscr{H} M.} \tag{18-8}$$

一旦有了表为 T 和 $\mathscr{H}$ 函数的配分函数，这四个加框的方程使我们能够求出有关磁离子分系统的全部所需信息。由于 $\varepsilon_i = \delta_i - g\mu_B\mu_0\mathscr{H} m_i$，

则

$$\begin{aligned} Z &= \sum g_i e^{-(\delta_i - g\mu_B\mu_0\mathscr{H} m_i)/kT} \\ &= \sum g_i e^{-\delta_i/kT} \sum e^{g\mu_B\mu_0\mathscr{H} m_i/kT}, \end{aligned}$$

或

$$Z = Z_{内} Z_{\mathscr{H}}. \tag{18-9}$$

假设晶体场的分裂只给出两个态：其一能量为零，简并度为 g_0；另一能量为 δ_1，简并度为 g_1；那么问题就简化了。则，

$$Z_{内} = g_0 + g_1 e^{-\delta_1/kT}, \tag{18-10}$$

它只是 T 的函数。

下一节计算 $Z_{\mathscr{H}}$，将发现它是 $\mathscr{H}/T$ 的函数。

18-3 磁离子分系统的磁矩

磁离子分系统配分函数的磁的部分为

$$Z_{\mathscr{H}} = \sum e^{g\mu_B\mu_0\mathscr{H} m_i/kT}. \tag{18-11}$$

如果令

$$a = \frac{g\mu_B\mu_0\mathscr{H}}{kT}, \tag{18-12}$$

则由于 m_i 可取 $-J, -J+1, \cdots, J-1, J$ 等值，求出

$$Z_{\mathscr{H}} = \sum_{m_i=-J}^{m_i=+J} e^{am_i} = e^{-aJ} + e^{-a(J-1)} + \cdots + e^{aJ}.$$

这是比值为 e^a 的有限几何级数，因此

$$Z_{\mathscr{H}} = \frac{e^{-aJ} - e^{a(J+1)}}{1 - e^a}.$$

分子和分母都乘以 $e^{-a/2}$，便得

$$Z_{\mathscr{H}} = \frac{e^{-a(J+\frac{1}{2})} - e^{a(J+\frac{1}{2})}}{e^{-a/2} - e^{a/2}},$$

或

$$Z_{\mathscr{H}} = \frac{\sinh\left(J+\frac{1}{2}\right)a}{\sinh\frac{1}{2}a}. \tag{18-13}$$

因此，

$$\boxed{\ln Z = \ln\sinh\left(J+\frac{1}{2}\right)a - \ln\sinh\frac{a}{2} + \ln(g_0 + g_1 e^{-\varepsilon_1/kT}).} \tag{18-14}$$

由于 $a = g\mu_B\mu_0\mathscr{H}/kT$，$\ln Z$ 可以看作 $\mathscr{H}$ 和 T 的函数。

现在，借助于 (18-6) 式，能够计算 M.

$$M = \frac{NkT}{\mu_0}\left(\frac{\partial\ln Z}{\partial\mathscr{H}}\right)_T = \frac{NkT}{\mu_0}\left(\frac{\partial\ln Z_{\mathscr{H}}}{\partial\mathscr{H}}\right)_T$$

$$= \frac{NkT}{\mu_0}\left[\frac{d\ln Z_{\mathscr{H}}}{da}\left(\frac{\partial a}{\partial\mathscr{H}}\right)_T\right]$$

$$= \frac{NkT}{\mu_0}\left(\frac{g\mu_B\mu_0}{kT}\frac{d\ln Z_{\mathscr{H}}}{da}\right)$$

$$= Ng\mu_B \frac{d}{da}\left[\ln\sinh\left(J+\frac{1}{2}\right)a - \ln\sinh\frac{a}{2}\right]$$

$$= Ng\mu_B\left[\frac{\left(J+\frac{1}{2}\right)\cosh\left(J+\frac{1}{2}\right)a}{\sinh\left(J+\frac{1}{2}\right)a} - \frac{\frac{1}{2}\cosh\frac{1}{2}a}{\sinh\frac{1}{2}a}\right].$$

最后，

$$M = Ng\mu_B J\left\{\frac{1}{J}\left[\left(J+\frac{1}{2}\right)\coth\left(J+\frac{1}{2}\right)a - \frac{1}{2}\coth\frac{1}{2}a\right]\right\}. \tag{18-15}$$

大括弧中的量称为布里渊函数 $B_J(a)$，这是在布里渊首次把顺磁性的经典理论[归功于郎之万]推广到包括量子概念之后命名的．因此，

$$\boxed{M = Ng\mu_B J B_J(a),} \tag{18-16}$$

式中

$$B_J(a) = \frac{1}{J}\left[\left(J+\frac{1}{2}\right)\coth\left(J+\frac{1}{2}\right)a - \frac{1}{2}\coth\frac{1}{2}a\right]. \tag{18-17}$$

在讨论M的布里渊方程的结果之前，让我们先研究一下布里渊函数的数学性质，已将它对于一系列 J 值画在图 18-2 中．根据定义

$$\coth x = \frac{\cosh x}{\sinh x} = \frac{e^x + e^{-x}}{e^x - e^{-x}},$$

而当 $x \gg 1$ 时，$e^x \gg e^{-x}$，故 $\coth x = 1$．因此，对于很大的 a 值，

$$B_J(a) = \frac{1}{J}\left[\left(J+\frac{1}{2}\right)-\frac{1}{2}\right] = 1 \quad (\text{对于 } a \gg 1).$$

由于 $a = g\mu_B\mu_0\mathscr{H}/kT$，当

$$\frac{g\mu_B\mu_0\mathscr{H}}{kT} \gg 1,$$

或

$$\frac{\mathscr{H}}{T} \gg \frac{k}{g\mu_B\mu_0}$$

$$\gg \frac{1.38\times10^{-23}\text{ 焦耳/开}}{2\times9.27\times10^{-24}\text{ 焦耳/特斯拉}\times 4\pi\times10^{-7}\text{ 亨利/米}},$$

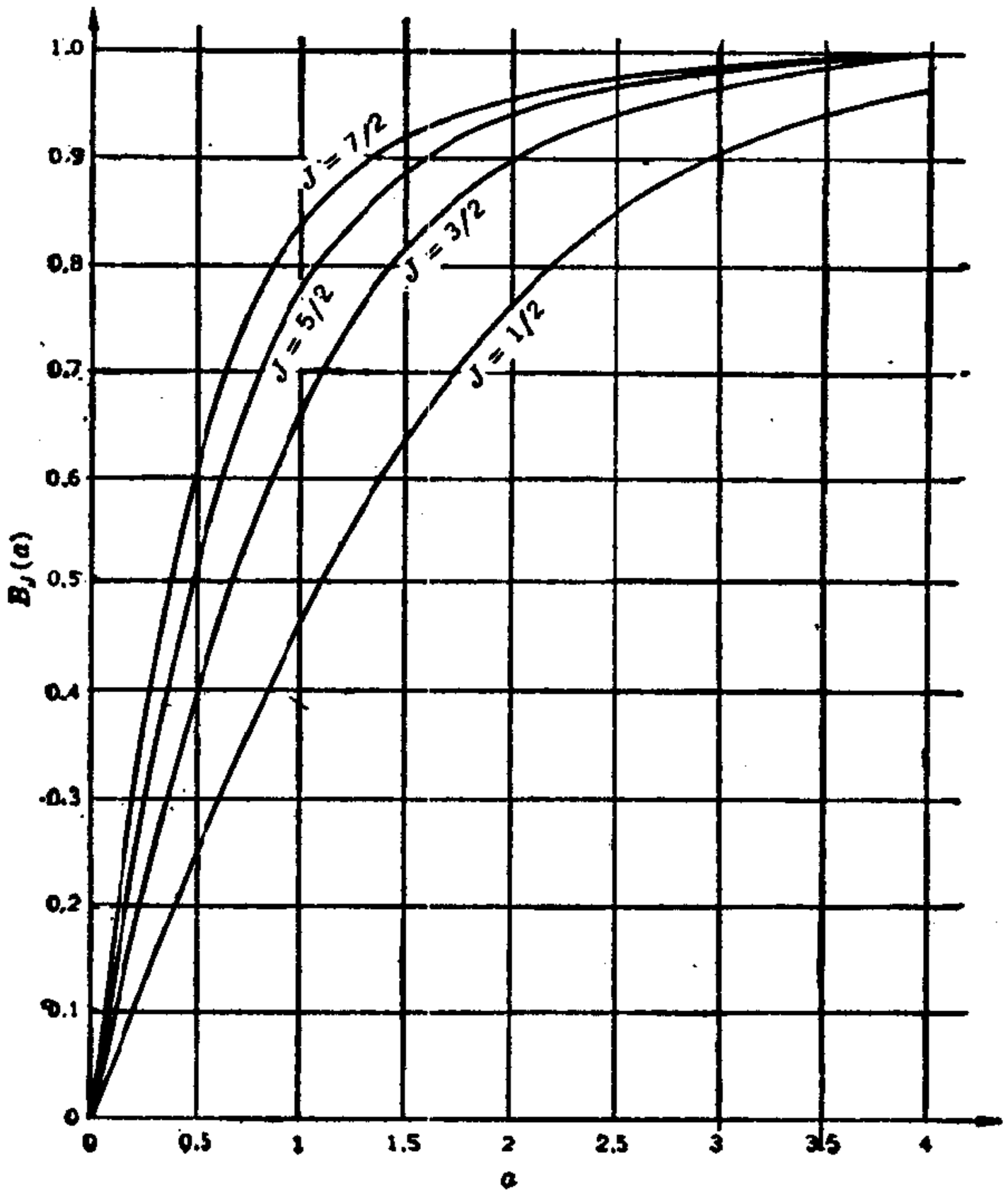


图 18-2　布里渊函数

或

$$\frac{\mathscr{H}}{T} \gg 6 \times 10^5 \text{ 安培/米}$$

时，a 达到很大的值。因 $M = N\mu_B g J B_J(a)$，由此得出，当 $\mathscr{H}/T$ 值大到超过 6×10^5 安培/米/开时，磁化M达到其饱和值 $M_{饱}$，其中 $M_{饱} = Ng\mu_B J$，并且每个磁离子的磁化，以玻尔磁子 $M_{饱}/N\mu_B$ 表示，为

$$\frac{M_{饱}}{N\mu_B} = gJ \quad (\text{对于 } \mathscr{H}/T \gg 6 \times 10^5 \text{ 安培/米/开}).$$

W. E. Henry 曾对表 18-1 中所列的前三种盐检验过这个结论。实验结果画在图 18-3 中，与布里渊方程及 $M/N\mu_B$ 的极限值极为相符。

当 $x \ll 1$ 时，很容易证明

$$\coth x = \frac{1}{x} + \frac{x}{3}.$$

因此，对于很小的 a 值，

$$B_J(a) = \frac{1}{J}\left\{\left(J+\frac{1}{2}\right)\left[\frac{1}{\left(J+\frac{1}{2}\right)a}\right.\right.$$

$$\left. + \frac{1}{3}\left(J+\frac{1}{2}\right)a\right]$$

$$\left. - \frac{1}{2}\left[\frac{2}{a}+\frac{a}{6}\right]\right\}$$

$$= \frac{1}{J}\left\{\frac{1}{3}\left(J+\frac{1}{2}\right)^2 a - \frac{a}{12}\right\}$$

$$= \frac{a}{3J}\left(J^2 + J + \frac{1}{4} - \frac{1}{4}\right),$$

最后，

$$B_J(a) = \frac{J+1}{3}a \quad (\text{对于 } a \ll 1).$$

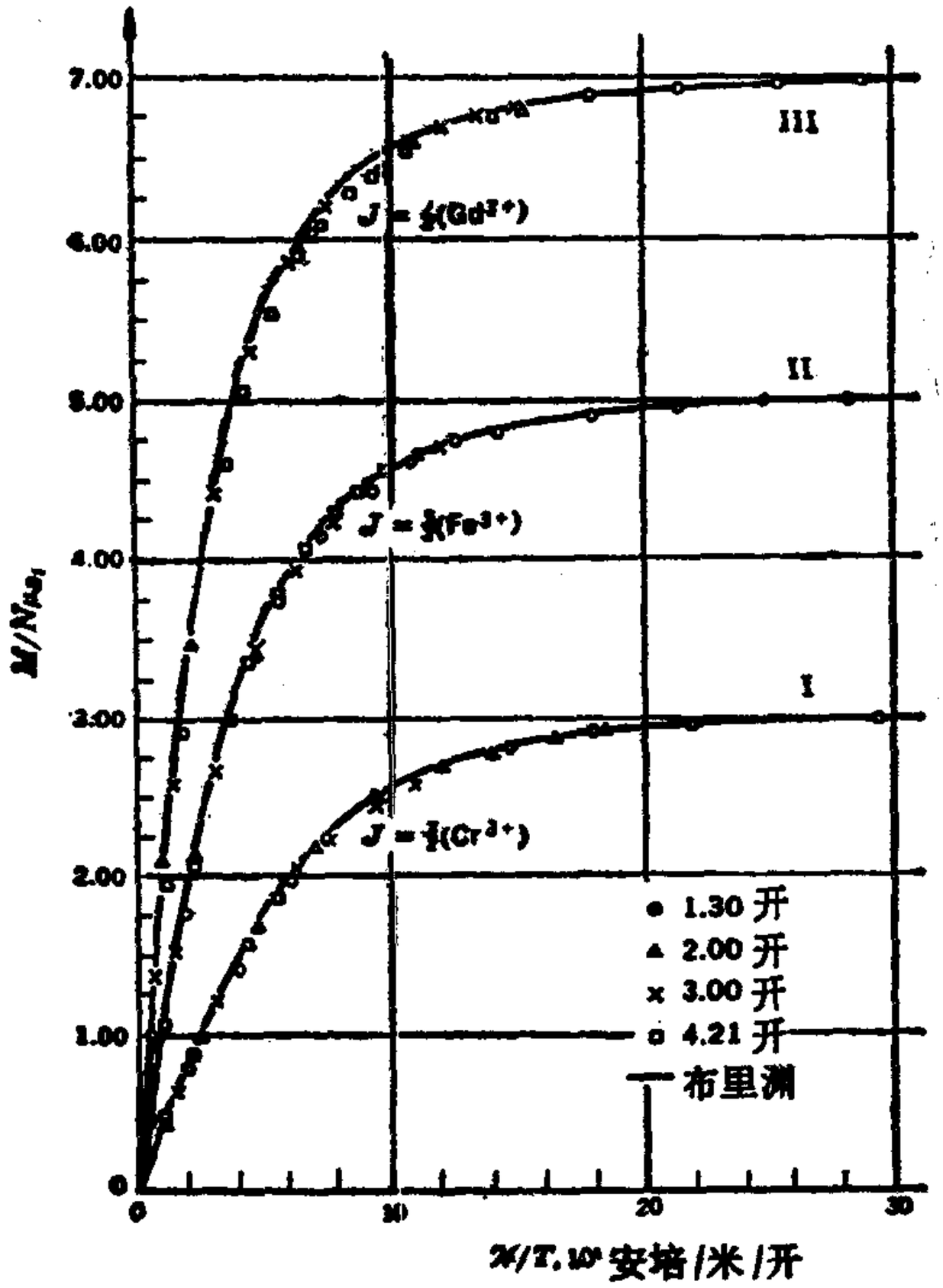


图 18-3　对于 (I) 硫酸铬钾 $\left(J=\frac{3}{2}\right)$, (II) 硫酸铁铵 $\left(J=\frac{5}{2}\right)$, (III) 硫酸钆 $\left(J=\frac{7}{2}\right)$,画出了磁化除以玻尔磁子数对 $\mathscr{H}/T$ 的曲线. (各点是 W. E. Henry (1952) 的实验结果,实线是布里渊方程的曲线)

当

$$\frac{\mathscr{H}}{T} \ll 6 \times 10^5 \text{ 安培/米/开}$$

时,得到很小的 a 值. 在这种情形下,

$$M = Ng\mu_B J \frac{J+1}{3} a$$

$$= \frac{Ng^2\mu_B^2\mu_0 J(J+1)\mathscr{H}}{3kT},$$

或

$$\boxed{M = \frac{N\beta^2\mu_B^2\mu_0 J(J+1)}{3k}\frac{\mathscr{H}}{T}} \tag{18-18}$$

(对于 $\frac{\mathscr{H}}{T} \ll 6 \times 10^5$ 安培/米/开).

这是在 2-12 节中首次提及的居里方程,居里常数

$$\boxed{C_C' = \frac{N\mu_B^2\mu_0 g^2 J(J+1)}{3k}.} \tag{18-19}$$

表 18-2　居里常数和热容量常数

顺磁盐	$\mathscr{M}$ 千克	$J(J+1)$	C_C'(测量值) 10^{-5}米^3·开/摩尔	C_C'(计算值) 10^{-5}米^3·开/摩尔	A/R, 开^2
$Cr_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$	0.499	3.75	2.31	2.36	0.018
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$	0.482	8.75	5.52	5.50	0.013
$Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$	0.373	15.75	9.80	9.89	0.35
$2Ce(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$	0.765		~0(//)		6.1×10^{-4}
			0.398(⊥)		

严格包括 N_A(阿伏伽德罗数)个磁离子的晶体质量称为摩尔质量 $\mathscr{M}$. 表 18-1 所列四种晶体的摩尔质量在表 18-2 中给出. 每摩尔的居里常数

C_C'=[(6.02×10^{23}1/摩尔×(9.27)^2×10^{-48} 焦耳^2/特斯拉^2×4π ×10^{-7} 亨利/米)/3 × 1.38 × 10^{-23} 焦耳/开]×$g^2J(J+1)$,

$$C_C' = 1.57 \times 10^{-6}\,(\text{米}^3 \cdot \text{开}/\text{摩尔}) \times g^2 J(J+1), \quad (18\text{-}20)$$

这个计算值也在表 18-2 中给出，它与测量值极为相符.

18-4 磁离子分系统的热学性质

磁离子分系统的内能由 (18-8) 式给出，即

$$U = NkT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} + \mu_0 \mathscr{H} M.$$

我们有

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} = \frac{d \ln Z_{\mathscr{H}}}{da}\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} + \frac{d \ln Z_{\text{内}}}{dT}$$

$$= JB_J(a)\left(-\frac{g\mu_B\mu_0\mathscr{H}}{kT^2}\right)$$

$$+ \frac{d}{dT}\left[\ln\left(g_0 + g_1 e^{-\delta_1/kT}\right)\right]$$

$$= -\frac{g\mu_B\mu_0\mathscr{H}}{kT^2} JB_J(a)$$

$$+ \frac{(g_1\delta_1/kT^2)e^{-\delta_1/kT}}{g_0 + g_1 e^{-\delta_1/kT}},$$

因此

$$U = -Ng\mu_B\mu_0\mathscr{H} JB_J(a) + \frac{N\delta_1}{1 + (g_0/g_1)e^{\delta_1/kT}} \quad (18\text{-}21)$$

$$+ \mu_0 \mathscr{H} M.$$

根据 (18-16) 式，右侧第一项为 $-\mu_0\mathscr{H}M$，与第三项消去，因此

$$\boxed{U = \frac{N\delta_1}{1 + (g_0/g_1)e^{\delta_1/kT}}.} \quad (18\text{-}22)$$

由于

$$TdS = dU - \mu_0\mathscr{H}\,dM,$$

$$T\frac{dS}{dT} = \frac{dU}{dT} - \mu_0\mathscr{H}\frac{dM}{dT}. \quad (18\text{-}23)$$

M不变时,左侧项变为 C_M. 由于U只是T的函数,故dU/dT也只是T的函数. 因此,

$$C_M = \frac{dU}{dT}. \tag{18-24}$$

再根据(18-22)式的U表达式,得出

$$C_M = \frac{-N\delta_1(g_0/g_1)(-\delta_1/kT^2)e^{\delta_1/kT}}{[1+(g_0/g_1)e^{\delta_1/kT}]^2}.$$

如果 $N = N_A$, 则由于 $N_Ak = R$, 故每摩尔的热容量 c_M 由下式给出

$$\frac{c_M}{R} = \frac{\delta_1^2}{k^2T^2}\frac{(g_0/g_1)e^{\delta_1/kT}}{[1+(g_0/g_1)e^{\delta_1/kT}]^2}. \tag{18-25}$$

这就是通称的肖脱基方程, 它已对三种不同的比值 g_1/g_0 画在图 18-4 中.

为了从数值方面了解肖脱基方程,考虑一磁离子分系统,其中 $\delta_1/k = 0.1$ 开, $g_0/g_1 = 1$. 由图 18-4 中间的曲线可以看出,在 $T = \delta_1/k = 0.1$ 开处, $c_M/R = 0.2$. 由于 $R = 8.3$ 焦耳/摩尔·开,故 $c_M \approx 1700$ 毫焦耳/摩尔·开. 如果晶体

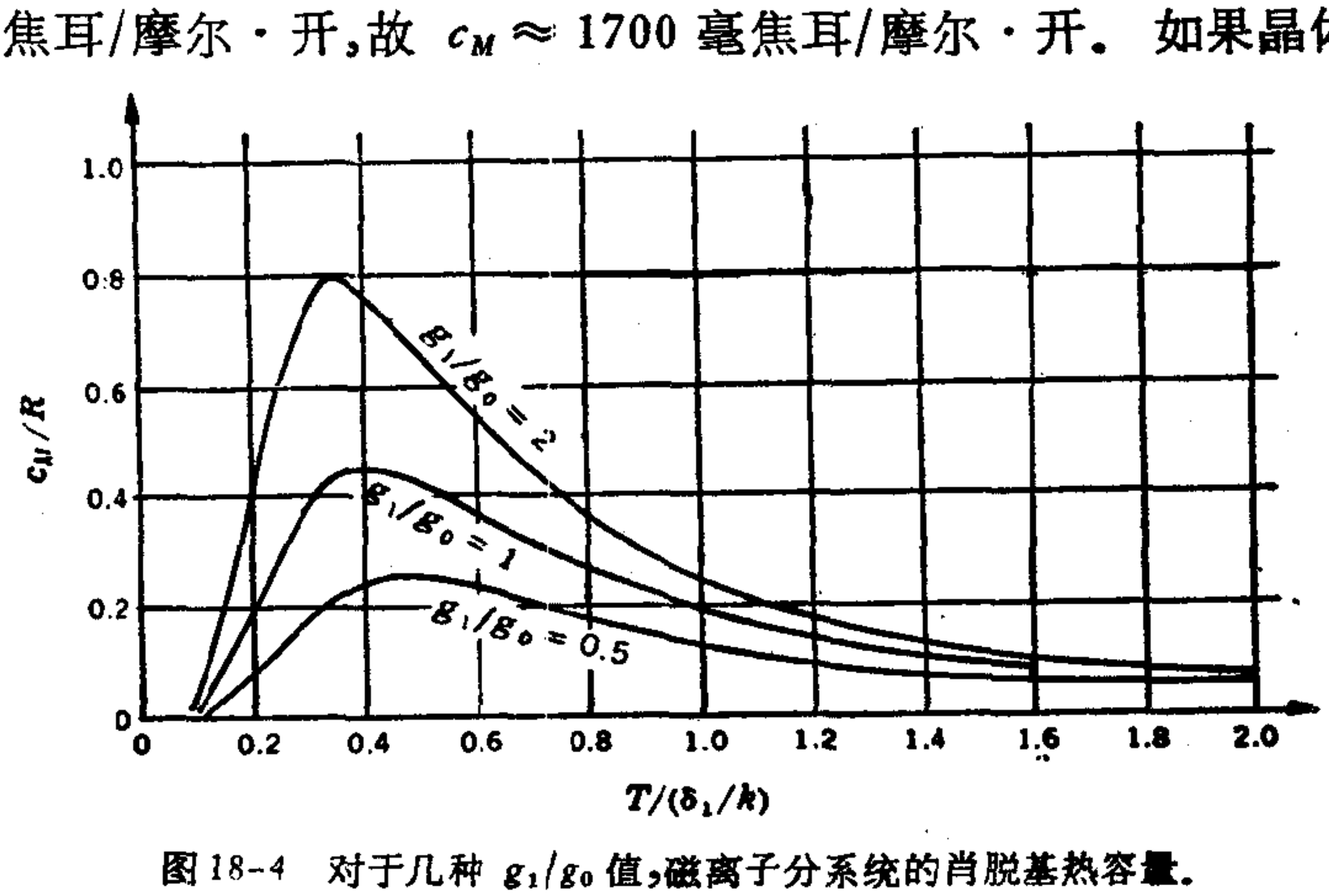


图 18-4 对于几种 g_1/g_0 值,磁离子分系统的肖脱基热容量. 该分系统的最低能级在没有外磁场时,分裂为两个态,其简并度为 g_0 和 g_1

其余部分的德拜温度Θ约为 250 开,比如为许多粒子的 100 倍,则由 (12-21) 式,热容量为

$$c \approx 100\left(\frac{125}{\Theta}\right)^3 T'^3 \approx 100 \times \frac{1}{8} \times (0.1)^3$$

$$\approx 0.013 \text{ 毫焦耳/摩尔·开}.$$

因此，磁离子分系统的热容量比晶体其余部分的热容量大 100,000 倍以上!

许多分系统的 δ_1/k 值低于 0.1 开,但却在温度高于此值时很重要和很有用. 当 $T \gg \delta_1/k$ 时, (18-25) 式简化为

$$\frac{c_M}{R} = \frac{g_0/g_1}{(1+g_0/g_1)^2}\frac{(\delta_1/k)^2}{T^2} = \frac{\text{常数}}{T^2}.$$

因此，肖脱基曲线的"尾"是反平方曲线. 有趣而重要的事实是,不仅当斯塔克效应分裂引起了两个简并能级时,而且当存在任何数目的密近能级时，这种反平方行为在更高的温度也是正确的. 又,当 $\mathscr{H} = 0$ 时,发现其他引起分裂的原因(例如离子间的磁相互作用)也产生 $1/T^2$ 曲线. 因此,当温度在肖脱基极大值以上时，习惯上把顺磁盐的克离子热容量表为下述方程

$$\boxed{\frac{c_M}{R} = \frac{A/R}{T^2}} \tag{18-26}$$

四种顺磁盐的 A/R 值列于表 18-2 的最后一列. 在图 18-5 中,对硫酸铜钾证实了 $1/T^2$ 定律.

列在最后的盐——硝酸铈镁 (缩写为 CMN), 在低温物理学中起着重要的作用. 这是一种复杂的晶体，具有高度各向异性的结构. 平行于对称轴(所谓三角轴)，朗德劈裂因子 g 很小,以致居里常数几乎为零. 然而,垂直于此轴，居里常数具有可观的数值. 如果把单晶放置得使其三角轴平行于外场,则其磁化极为微小. 为了磁化该晶体，简单地旋转 90 度就足够了. 此外,热容量常数 A/R 引人注目地小,表明在没

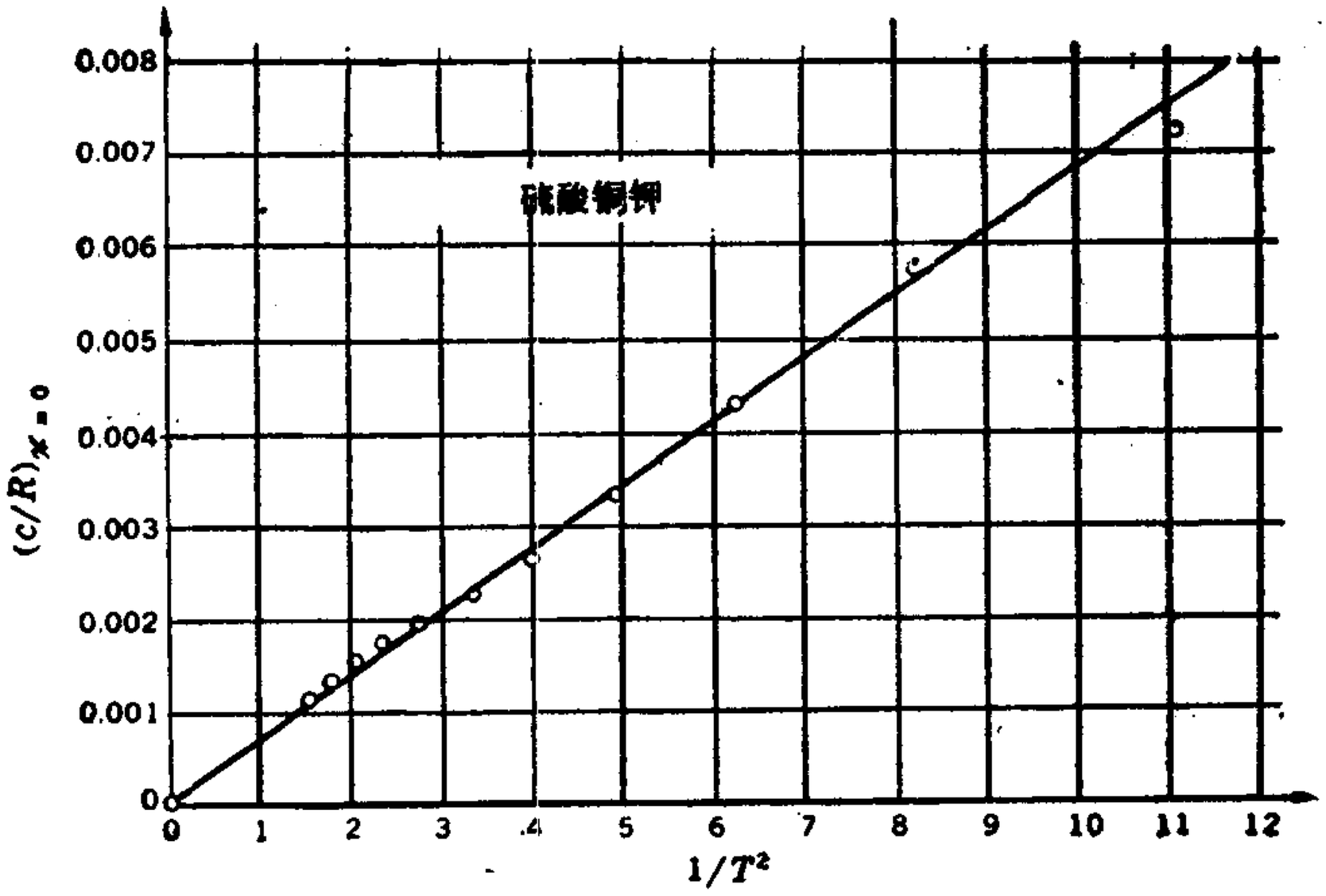


图 18-5　$c/R \propto 1/T^2$ 关系的检验.（Ashmead）

有外磁场时，使铈离子最低能级分裂的各种因素的值都极为微小.据认为,这种分裂与其归因于离子的相互作用，还不如归因于斯塔克效应.

磁离子分系统计的最重要的热学性质是熵. 根据 (18-7) 式，

$$S = NkT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} + Nk\ln Z;$$

而由 (18-14) 式，

$$\ln Z = \ln \sinh\left(J + \frac{1}{2}\right)a - \ln \sinh \frac{a}{2} + \ln\left(g_0 + g_1 e^{-\delta_1/kT}\right).$$

当把 $\ln Z$ 引入 S 的表达式时,得出的方程看上去是很难对付的,但当把温度范围分成以下两部分时,却具有简单的特性:

(1)　$T \gg \delta_1/k$ 和 $S = S_1(\mathscr{H}/T)$;　　(18-27)

(2)　$T \leqslant \delta_1/k$ 和 $S = S_2(T, \mathscr{H})$.

如果在不同的 $\mathscr{H}$ 值,把 S 画成 T 的函数,得出的曲线类

似于图 18-6 中的曲线. $\mathscr{H}=0$ 的 ST 曲线特别重要. 在两垂直虚线的范围之内，$S_{\mathscr{H}=0}$ 为常数，因为这个范围内的温度对于提供非磁粒子的可观的热容量而言是太低了，而对于使晶体场分裂或使离子磁相互作用以显示出可观的效应来说又太高了. 由于包含内能对温度依赖关系的唯一的一项[(18-22)式]，是由离子与晶体场的相互作用或离子彼此间的相互作用提供的，所以在此温度范围内能也是常数. 最后，因 $C_M = TdS/dT = dU/dT$，由此得出在此范围内的 $C_M = 0$.

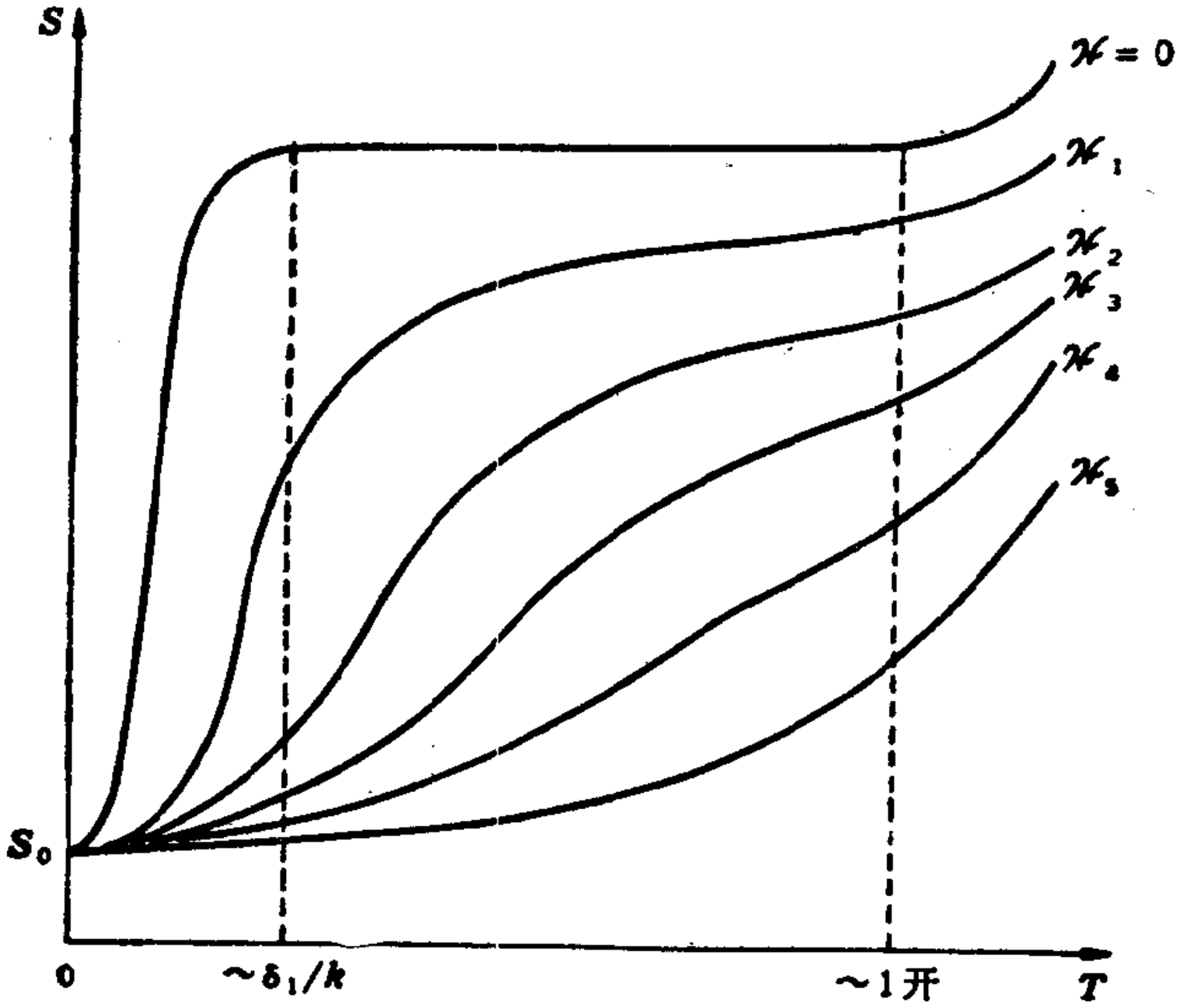


图 18-6　对于不同的磁场值，作为温度函数的磁离子分系统的熵. 在两条虚线之间的范围内，$S_{\mathscr{H}=0}$ 为常数，U = 常数和 $C_M = 0$

18-5　用绝热去磁法产生毫度级温度

在约 20 开以下的温度范围，物质的几乎每一种性质都显示出重要的改变或变化. 通过使 ^4He 迅速蒸发，很容易得出

直到约 1 开的温度．用 ^{3}He 则可能达到约 0.3 开．1926 年，Giauque 和德拜独立地提出，借助于顺磁盐可以达到更低的温度．这种方法的原理如图 18-7 所示．图中，对于两种外磁场值，0 和 $\mathscr{H}_i$，画出了磁离子分系统的熵对温度的曲线．在 1 开附近的温度，非磁粒子的点阵热容量小到可以忽略，顺磁盐在 $k \to i$ 过程等温地磁化．对于这个过程，第二 TdS 方程给出

$$TdS = 0 + \mu_0 T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} d\mathscr{H}.$$

当外场(成序效应)保持不变时，微商 $(\partial M/\partial T)_{\mathscr{H}}$ 量度了伴随着温度升高(无序化效应)磁系统排列的变化．因此，对于本章涉及的各类物质，这个微商为负值．由于 $(\partial M/\partial T)_{\mathscr{H}}$ 为负，在等温磁化期间热量流出．

第二步，$i \to f$ 是 $\mathscr{H}$ 的可逆绝热减小，对此

$$0 = C_{\mathscr{H}} dT + \mu_0 T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} d\mathscr{H}.$$

由于 $(\partial M/\partial T)_{\mathscr{H}}$ 和 $d\mathscr{H}$ 两者均为负，得出 dT 为负．温

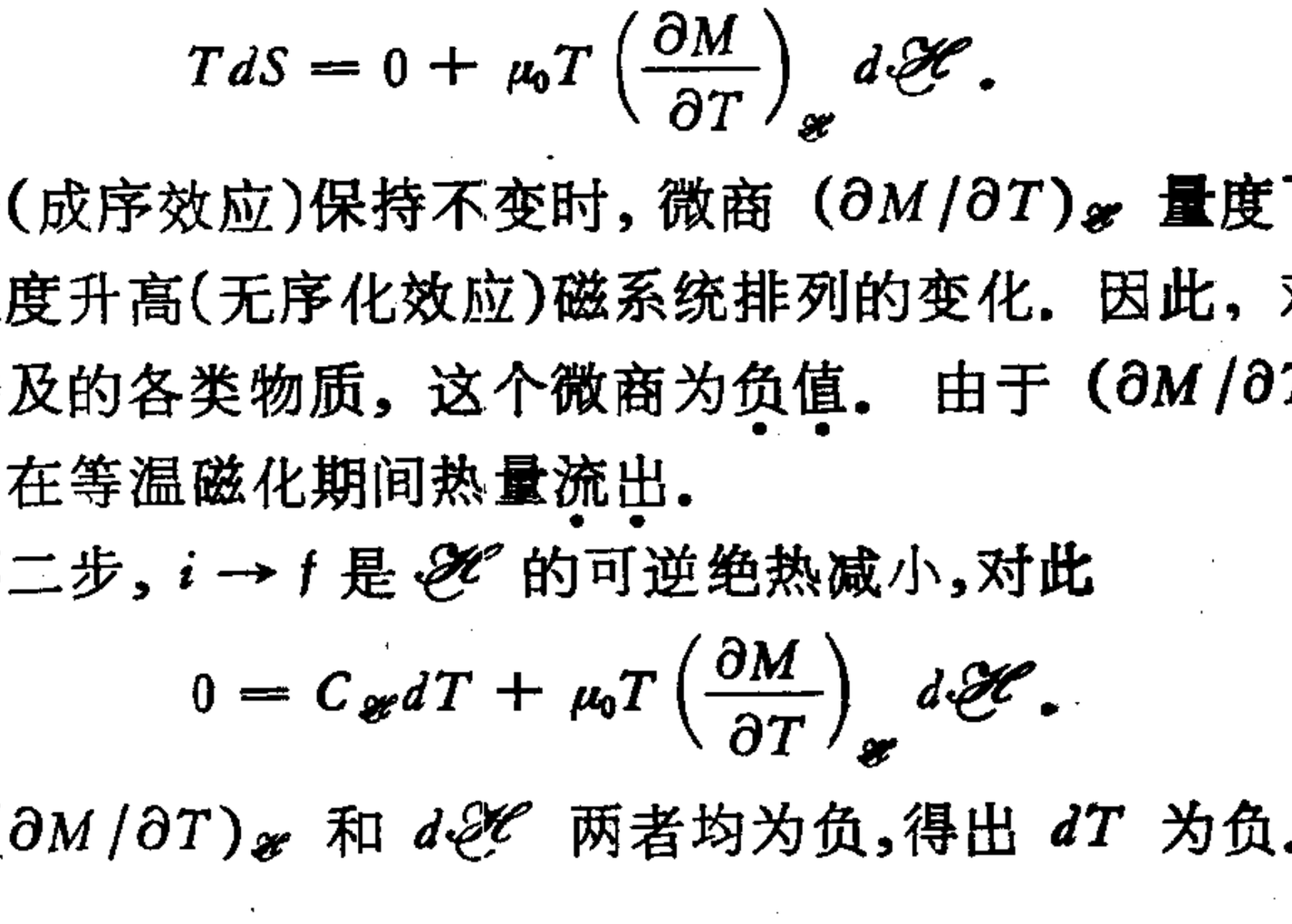


图 18-7　在 $k \to i$ 磁场等温增大时，熵减少．在 $i \to f$ 磁场绝热减小时(直到零场)，温度降低

度的这种变化称为磁热效应. 这类实验是 Giauque 在美国首先实现的，然后由 Kurti 和 Simon 在英国，以及德哈斯(de Haas) 和 Wiersma 在荷兰继续研究. 在这些实验中，借助于液氦把顺磁盐冷却到尽可能低的温度. 然后，应用强磁场，在物体内引起温度升高，随之热量流向周围的氦，因此一些氦蒸发了. 过后，物体既被强烈地磁化又尽可能地冷却了. 这时，物体周围的空间已被抽空. 现在，把磁场减为零，从而顺磁盐的温度下降到一个很小的值.

顺磁盐既可以是单晶体——压缩的粉末，也可以是许多球形、圆柱形或扁球形小晶体的混合物. 置放顺磁盐的空间，在某一时间可以与泵连接，在另一时间可以与气体的补给相连接. 这个空间被液氦包围起来，液氦的压强(从而温度)可以控制. 液氦的周围是液氮，介于其间的空间被抽空. 在磁铁接通之前，氦气能进入装有顺磁盐的空间. 接通磁铁产生温度升高所引起的热流经过氦气进入液氦. 换言之，氦气用作一个传热器，使得顺磁盐能够迅速地达到温度平衡. 因此，称之为交换气体. 刚达到温度平衡，交换气体就被抽出，离开了温度绝缘的顺磁盐. 在以往的许多实验中，场的绝热减小是通过把整个低温恒温器转向磁场之外达到的，磁场是由例如图 18-8 所示的巨大电磁铁产生的. 近年来，螺线管是由几千圈优良的超导金属线制成的，其间可以传送 10 到 100 安培的电流. 只要线圈保持在某一温度，低于此温度金属线是超导电的，则在线圈中就没有功率损耗. 一般的实验装置与更为近代的一个实验装置的大致比较如图 18-9 所示. 用超导磁铁，则 (1) 样品空间可以做得更大；(2) 磁场可以做得更强；(3) 磁铁的成本可能是一般磁铁成本的四分之一；和 (4) 所需动力可以忽略不计.

下一步是估计温度. 为此，在顺磁盐周围采用金属线的

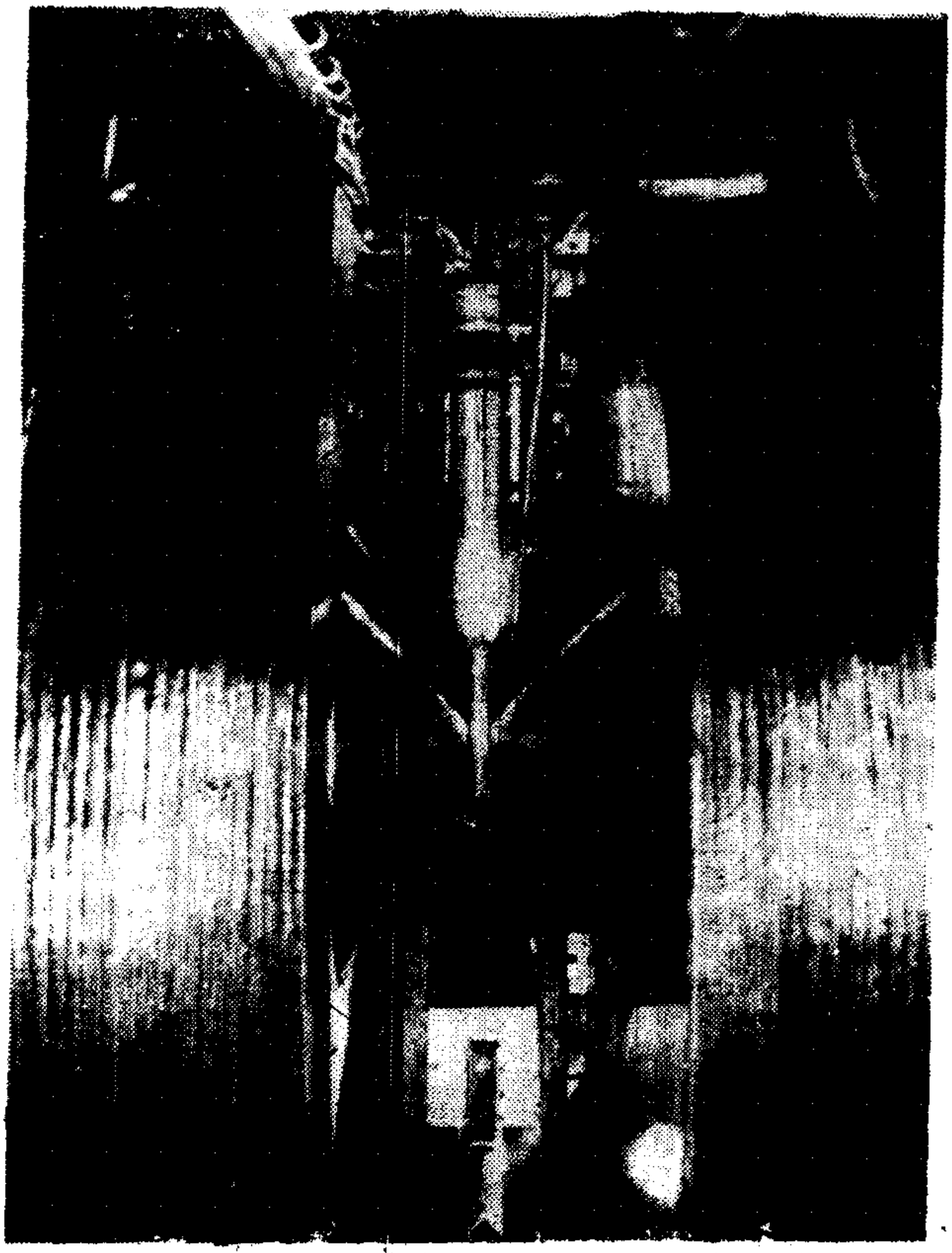


图 18-8 Simon 和 Kurti 在他们最早的一些实验中使用的 Aimé Cotton 实验室的著名电磁铁，安放在巴黎附近的 Bellevue

分离线圈. 顺磁磁化率 $M/\mathscr{H}$ 是温度的函数，它可以通过特殊的桥式电路来测量. 现在，借助于居里方程，定义一个新的温标. 这个新的温度 T^*，称为磁温度，定义为

$$T^* = \frac{\text{居里常数}}{\text{磁化率}} = \frac{C_C\mathscr{H}}{M}.$$

可见，在居里定律成立的范围内，T^* 就是实际的开尔文温度；反之，在绝对零度附近的范围，预期 T^* 与开尔文温度稍

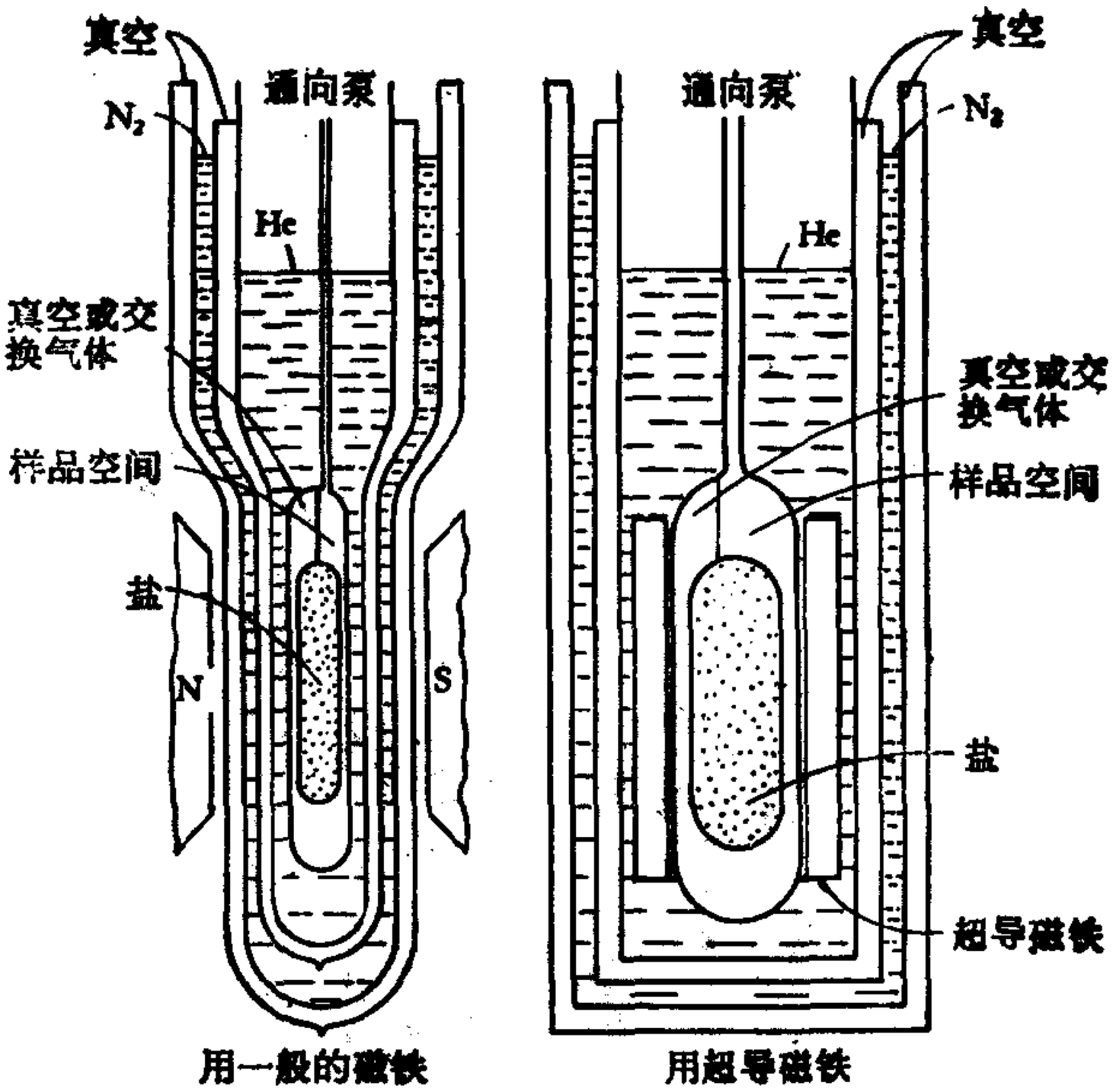


图 18-9　用超导磁铁更容易做磁场绝热减少的实验

有不同。

在这个领域中，伟大的先驱者们的早期结果列于表 18-3（由 Burton，Grayson-Smith 和 Wilhelm 编制）。

有一些条件是在实验室中容易实现的，在这些条件下可以计算绝热去磁后达到的终温度，这些条件是：

1. 初温度低到足以使非磁粒子的贡献可以忽略。

2. 决不得出比肖脱基曲线尾部（其中 $C_M = A/T^2$）更低的温度。

3. $\mathscr{H}/T$ 的值总是小得足以遵从居里定律 $M/\mathscr{H} = C'_C/T$。

4. 外磁场减小到一低值，在该值的磁化为 M_f。可以使 $\mathscr{H}_f$ 和 M_f 两者都等于零。

表 18-3　磁产生低温的先驱

实 验 者	年代	顺磁盐	初场 10^6 安培/米	初温度 开	终磁温度 T^*
Giauque 和 Mac Dougall	1933	硫酸钆	0.64	1.5	0.25
De Haas, Wiersma, 和 Kramers	1933	氟化铈	2.20	1.35	0.13
		硫酸镨乙基	1.55	1.35	0.12
		硫酸铈乙基	2.20	1.35	0.085
De Haas 和 Wiersma	1934	硫酸铬钾	1.96	1.16	0.031
	1935	硫酸铁铵	1.92	1.20	0.018
		铵混合物	1.92	1.29	0.0044
		硫酸铈钛	1.92	1.31	0.0055
Kurti 和 Simon	1935	硫酸钆	0.43	1.15	0.35
		硫酸锰铵	0.64	1.23	0.09
		硫酸铁铵	1.12	1.23	0.038
		硫酸铁铵	0.66	1.23	0.072
		硫酸铁铵	0.39	1.23	0.114

在这些条件下，可以应用第一 TdS 方程如下：

$$TdS = C_M dT - T\mu_0 \left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial T}\right)_M dM .$$

由居里方程，得出

$$\left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial T}\right)_M = \frac{M}{C_C'},$$

还有

$$C_M = \frac{A}{T^2}.$$

把这些值代入第一 TdS 方程，对于绝热去磁可令 $dS = 0$，得出

$$0 = \frac{A}{T^2} dT - T\mu_0 \frac{M}{C_C'} dM ,$$

或

$$A\int_{T_i}^{T_f}\frac{dT}{T^3}=\frac{\mu_0}{C_C}\int_{M_i}^{M_f}MdM,$$

其中物体被去磁到磁化为 M_f. 完成上述积分,得出

$$\frac{A}{2}\left(\frac{1}{T_f^2}-\frac{1}{T_i^2}\right)=\frac{\mu_0}{2C_C'}(M_i^2-M_f^2).$$

利用居里方程,得出

$$\frac{1}{T_f^2}-\frac{1}{T_i^2}=\frac{\mu_0 C_C'}{A}\left(\frac{\mathscr{H}_i^2}{T_i^2}-\frac{\mathscr{H}_f^2}{T_f^2}\right),$$

或

$$\frac{T_f}{T_i}=\sqrt{\frac{\mu_0(C_C'/A)\mathscr{H}_i^2+1}{\mu_0(C_C'/A)\mathscr{H}_i^2+1}}. \tag{18-28}$$

当 $\mathscr{H}_f=0$ 时,

$$\left(\frac{T_i}{T_f}\right)^2=1+\frac{\mu_0 C_C'}{A}\mathscr{H}_i^2. \tag{18-29}$$

它表明,利用 A 很小而 C_C' 很大的盐可以达到最低的温度. 由表 18-2 中的 A/R 和 C_C' 值可见,硝酸铈锰是超过 100 倍的最有利的盐. 图 18-10 中的曲线表明,(18-29) 式得以导出的那些条件,对 CMN 来说,直到 0.01 开都能很好地成立. 曲线的剩余部分(下降到 0.002 开)是 Daniels 和 Robinson; Hudson, Kaeser 和 Radford; 以及 de Klerk 的实验结果, 与 Frankel, Shirley 和 Stone 的实验与理论计算结果的结合. 整个曲线使 CMN 可以用作直到 0.002 开的温度计.

绝大多数磁场的绝热减少的实验都是为了达到尽可能最低的温度. 在这种情形下, 场减少一直进行到 $\mathscr{H}_f=0$ 为止. 如果不减少到零场,而中止在图 18-6 两垂直虚线所标明的场和温度的范围之内(例如 $\mathscr{H}_3\to\mathscr{H}_2$, 或 $\mathscr{H}_3\to\mathscr{H}_1$), 则可得出令人惊讶的结果. 首先, 熵只是 $\mathscr{H}/T$ 的函数. 因此,在 $\mathscr{H}$ 等熵减小(不减小为零)期间, 由于 S 不变, 比值 $\mathscr{H}/T$ 应保持不变,在规定的条件下这应是正确的,这一点已

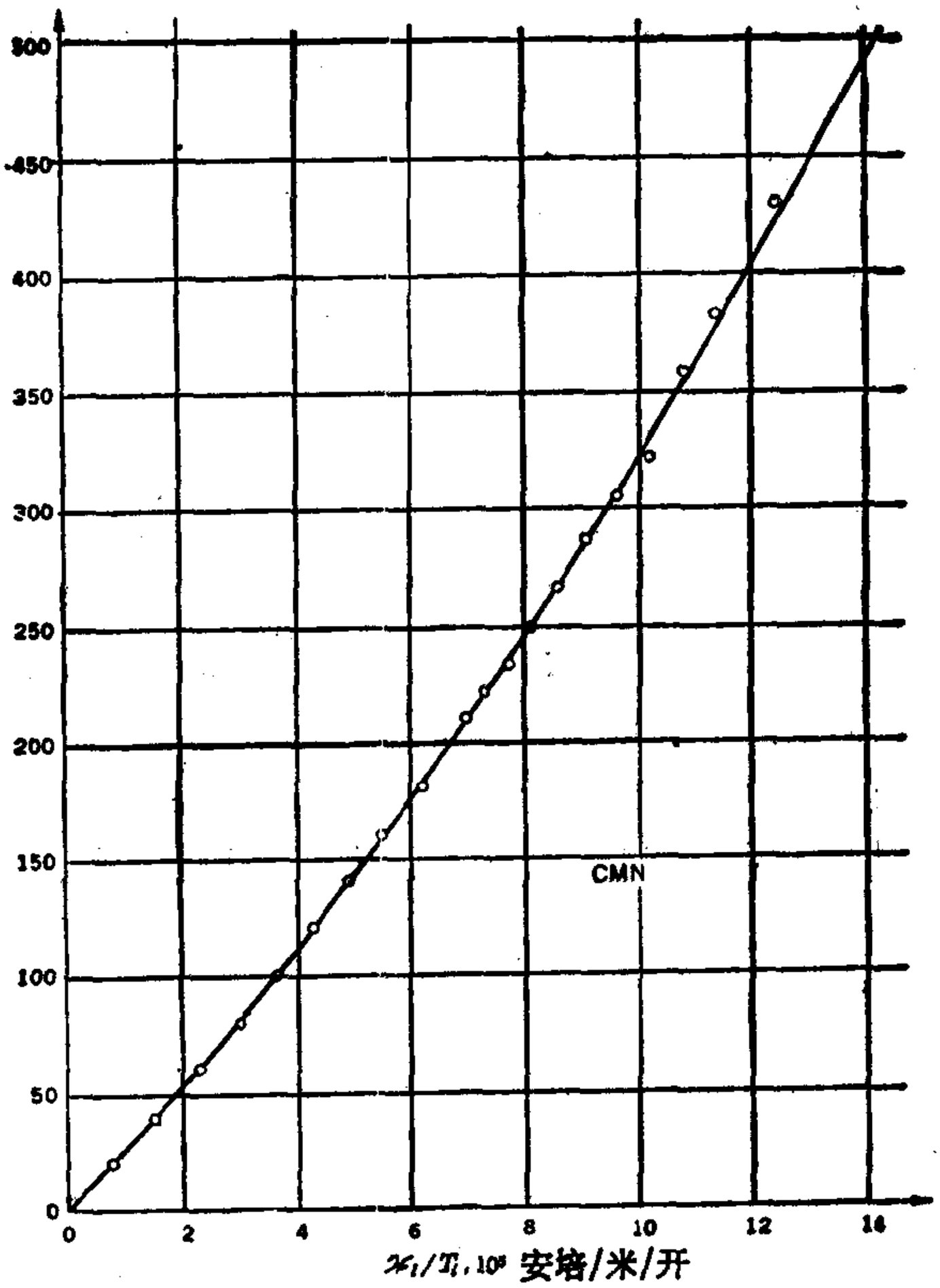


图 18-10　对于硝酸铈锰，磁场绝热的减少为零. (R.B. Frankel, D. A. Shirley, 和 N. J. Stone, 1965)

为 Hill 和 Milner 的实验结果证明，如图 18-11 所示. 其次，如果 $\mathscr{H}/T$ 不变，由于M只是 $\mathscr{H}/T$ 的函数，所以M不变！因此，如果磁化不变，则绝热“去磁”(demagnetization) 的术语用词不当. 从而提出过 “degaussing (去磁)”一词. 由于高斯是一个 cgs 单位，在本书中我们将把错误地命名为绝热“去磁”的过程称作磁场的绝热减少. 如果M不变(这已为 de Haas, Wiersma 和 Casimir 1936 和 1940 的实验所证实)，

则功 $\mu_0 \int \mathscr{H} dM$ 为零. 但在绝热过程中,所作的功等于内能的变化,因此 ΔU 为零. 由于在恒定磁化下的热容量 C_M 等于 $(\partial U/\partial T)_M$, 故 C_M 为零. 如果把第一 TdS 方程用于这个过程,

$$TdS = C_M dT - T\mu_0 \left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial T}\right)_M dM,$$

则得出 dS, C_M, 和 dM 都等于零. 当然,必须懂得这些结果仅当温度不太低和场并未减小为零时才适用. 我们将会发现, 这些条件在有关核磁分系统的某些实验中是很重要的.

令 ε_i 为离子的能量,它在场 $\mathscr{H}$ 中的总量子数为 n_j. 当场改变一小量 $d\mathscr{H}$ 时,能量的变化 $d\varepsilon_i$ 为

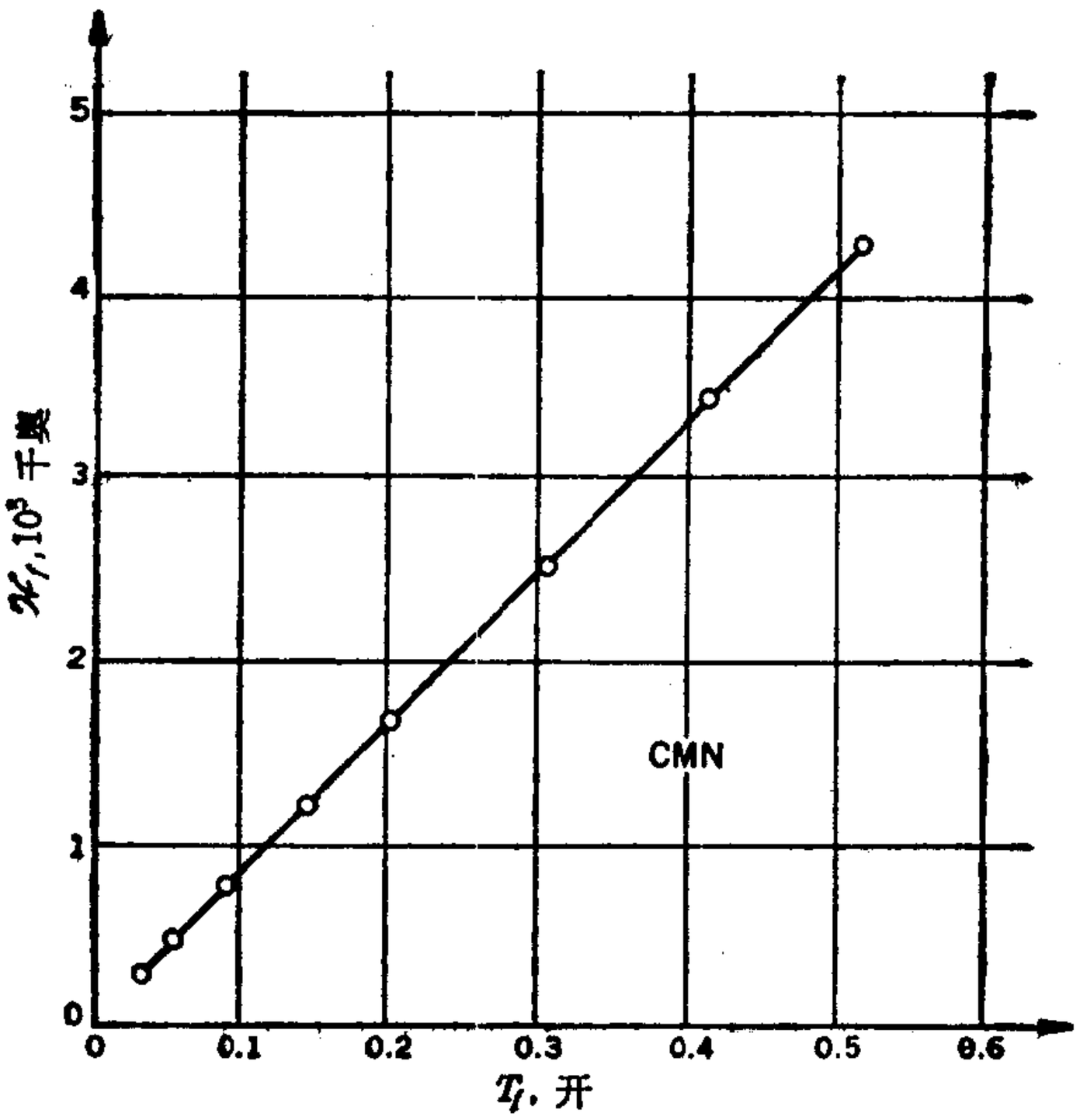


图 18-11 在 CMN 的磁场从 $\mathscr{H}_i$, T_i (总是同样的)绝热减少到 $\mathscr{H}_f$, T_f 期间,比值 $\mathscr{H}_f/T_f$ 的不变性. (J. S. Hill 和 J. H. Milner, 1957)

$$d\varepsilon_i = -g\mu_B\mu_0 m_i d\mathscr{H};$$

如果 N_i 是第 m_i 个态的布居，则

$$\Sigma N_i d\varepsilon_i = -(\Sigma N_i g\mu_B m_i)\mu_0 d\mathscr{H},$$

或

$$\Sigma N_i d\varepsilon_i = -M\mu_0 d\mathscr{H}. \tag{18-30}$$

现在，$\Sigma N_i\varepsilon_i$ 是离子的总能量，即内能 U 和磁位能 $-\mu_0\mathscr{H}M$ 之和．于是

$$\Sigma N_i\varepsilon_i = U - \mu_0\mathscr{H}M,$$

和

$$\Sigma\varepsilon_i dN_i + \Sigma N_i d\varepsilon_i = dU - \mu_0\mathscr{H}dM - M\mu_0 d\mathscr{H}.$$

由于 $\Sigma N_i d\varepsilon_i = -M\mu_0 d\mathscr{H}$，上式简化为

$$\Sigma\varepsilon_i dN_i = dU - \mu_0\mathscr{H}dM,$$

或

$$\boxed{\Sigma\varepsilon_i dN_i = TdS,} \tag{18-31}$$

由此得出，在为了产生低温的任何实验的第一步中，所出现的熵的等温减少应包括 N_i 的变化，即布居的变化．然而，在第二步磁场绝热减小期间，dS 为零，因此各 dN_i 为零，即布居保持不变．

如图 18-12k，磁离子分系统在零场中，因此各磁能态极为紧密地靠在一起；虽然某些简并被内部的电效应和磁效应所消除．由于这些态紧靠在一起，以致它们有相等的布居．由

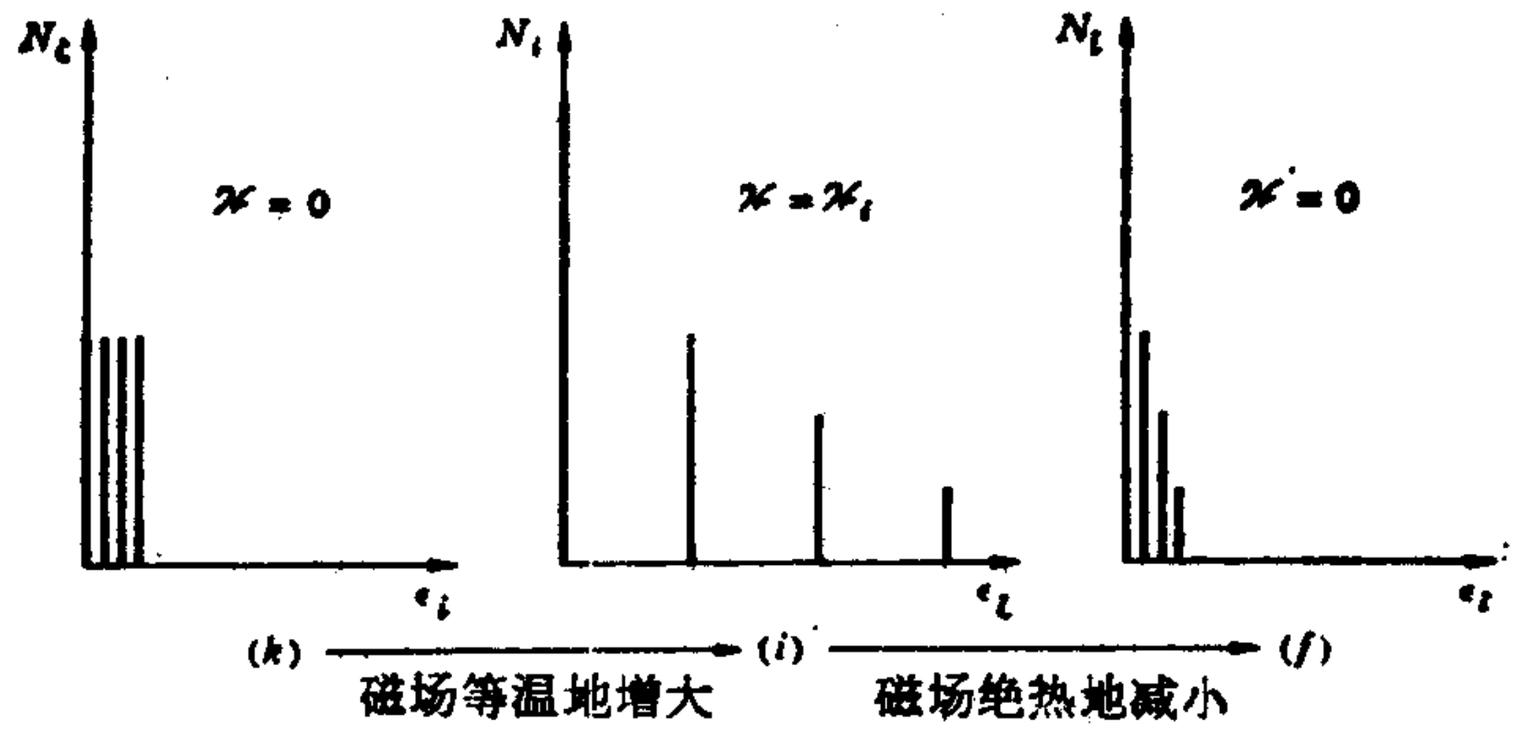


图 18-12　在磁场的等温形成 $k\to i$ 和磁场的绝热减小 $i\to f$ 期间，能态和离子布居的变化

$k \rightarrow i$，布居改变了，因此低能态变成高布居，如图 18-12i 所示．最后一步，$i \rightarrow f$，布居保持不变以维持熵恒定．

18-6 低温测温术

当气体液化时，必须以极大的精度确定正常沸点(或者，在二氧化碳情形，为正常升华点)以及三相点的温度和压强．通常按照第一章讨论的原理用氦气温度计测量温度．气体温度计的泡往往并入液化装置之内．通常用通过高差计望远镜瞄准的汞流体压强计测量压强．一旦测定了这些温度和压强，它们就可以当作固定点，用来为装置更为简单的气体温度计定标． 低温物理学中一些最重要的固定点列于表 18-4 中．

用液 ^{4}He 可以很容易达到的最低温度约为 1 开． 通过尽可能宽的管子，尽可能快地抽去蒸气，就足以达到这个温度． 用特殊的高速泵曾经达到过低达 0.7 开的温度，但这是难得的． 抽去液 ^{4}He 无法达到比 0.7 开更低的温度，这是因为液氦 II 的膜在泵管壁的蠕变、气化以及重新凝聚．

达到重要的低于 1 开温度的原则方法之一是采用 ^{3}He 蒸

表 18-4 低温物理学中有用的固定点

气 体	临界点	正常沸点	三相点	正常升华点
二氧化碳	304 开		216.6 开	194.7 开
	7.4 兆帕		0.518 兆帕	101 千帕
氮	126.26 开	77.35 开	63.14 开	
	3.398 兆帕	101 千帕	12.5 千帕	
氢—正常	33 开	20.39 开	13.96 开	
	1.297 兆帕	101 千帕	7.21 千帕	
氦 4	5.20 开	4.224	2.172 开	
	229 千帕	101 千帕	505 千帕	
氦 3	3.32 开	3.195 开	0.026 开	
	116 千帕	101 千帕	3.4 兆帕	

发低温恒温器. ^4He 液槽上抽气的下限约为 0.7 开的温度，但 ^3He 的下限稍低于 0.3 开. ^3He 性能较好的原因有两个. 首先，在任何温度下 ^3He 的蒸气压高于同一温度 ^4He 的蒸气压. 其次，在这些温度下，与 ^4He 液氦 II 相的情形不同，不存在超流 ^3He 膜在壁上的蠕动. 于是，可以用宽大直径的管来抽 ^3He 槽，而不必依赖狭窄的结构抑制膜的蠕动. ^3He 的临界温度为 3.32 开，临界压强为 116 千巴，因此液 ^3He 上的抽气为 ^3He 蒸发低温恒温器提供了从 3.3 到 0.3 开的运转温度范围.

研究物质在低温的性质时，实验仪器通常是用液 ^4He 的槽包围起来的，测量与液槽本身或与分离泡中一些液氦达到平衡的蒸气压. 蒸气压的测量与蒸气压-温度表联系起来，足以确定仪器的温度或确定装在仪器上的任何次级温度计的温度.

气体温度计和蒸气压温度计是精心制作的、精密的、响应慢的仪器. 为了在低温下测量热容量、热导率以及若干其他重要的物理量，必须快速而精确地测量许多微小的温度变化. 为了这些目的，必须采用次级温度计.

首先使用的一种是碳制成的电阻温度计. 通过有胶体悬浮的涂料，制成淀积着碳的纸片或者窄的碳条，它们有两个优点. 它们有极小的热容量，因此能够跟得上温度的快速变化，并且它们的电阻随着温度减小迅速增大，电阻对于存在的磁场不敏感. 这些温度计的主要缺点是缺乏复现性. 每次使用时必须重新定标.

1951 年 Clement 和 Quinell 发现，由 Allen-Bradley 制造的额定值为 $\frac{1}{2}$ 到 1 瓦的碳成分辐射阻抗器具有低温次级温度计最需要的全部性质，即高灵敏度、复现性和对磁场不敏感. 从 1951 年以来，对于需要这些性质的原因并不理解，但

认为这些温度计是使低温物理学所做的许多工作得以精确的原因．采用微小的辐射阻抗器作为温度计时，首先去掉了塑料敷层，而代之以薄的漆．然后把温度计附在实验装置上，或者放在为此所钻的孔内． 在一系列已知的温度上测量电阻，这些温度是由氦蒸气压的测量得知的．J. R. Clement 曾经做过极大量的这种测量，他尝试用几种经验方程来表示电阻 R' 和 T 之间的关系．最满意的方程之一是

$$\sqrt{\log R'/T} = a + b\log R', \qquad (18\text{-}32)$$

它与实验结果在几个毫度内相吻合．如果碳电阻温度计在液氦的范围内定标，然后保持在 20 开以下，则它将无限期地保持它的定标 然而，在升到室温之后，再把它回到氦的温度时，必须重新定标．

借助于 Kunzler, Geballe 和 Hull 在贝尔电话实验室研制的锗电阻温度计，可以得到更高的复现性．锗被“掺入”过量的砷原子，然后密封在充满氦的盒内．把若干个这种半导体温度计与辐射阻抗器温度计一起分析时，Lindenfeld 得出，相应于给定的电阻，温度变化的上限为 ±0.4 毫开． 这比碳电阻器可能提供的结果要好些．锗温度计的主要优点是它的复现性．在氦温度和室温之间经过任意次循环之后，它仍能保持其定标．

某些顺磁盐直到 1 开甚至更低的温度，都极为精确地遵循居里定律．如果通过在已知温度的测量，确定了居里常数，则顺磁盐可以用作温度计．在液氦的范围内，所有顺磁盐的磁化的变化都很小． 为了测量温度到 1 毫开，必须借助于 SQUID 磁强计，极为精确地测量磁化．基于超导体中磁通量子化（fluxiod quantization）的概念以及经过两个超导体之间“弱连接”的约瑟夫森隧道概念，超导量子干涉装置（SQUID）可以用作非常灵敏的低温磁强计．磁温度计在低于 1 开的温

度范围内极为重要，在这个温度范围内，微小的温度变化会引起它相当大的磁化变化.

在比居里定律成立的温度区域更低的温度，曾用所谓磁温度 $T^* = C'_C\mathscr{H}/M$ 来表示温度，故必须确定相应的开尔文温度. 为了理解怎样做到这一点，考虑图 18-13 中的许多 ST 曲线，它们表示了一系列磁场的等温增大（1→2, 1→4，或 1→6，等等），以及一系列磁场的绝热减小（2→3, 4→5，或 6→7 等）. 通过在 3, 5, 7 等各点上测量磁化率，并采用已知的居里常数值，可以在这些点得出 T^* 值. 取典型的 $\mathscr{H}$ 等温增大过程 1→2，利用第二 TdS 方程

$$TdS = C_{\mathscr{H}}dT + \mu_0 T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} d\mathscr{H}$$

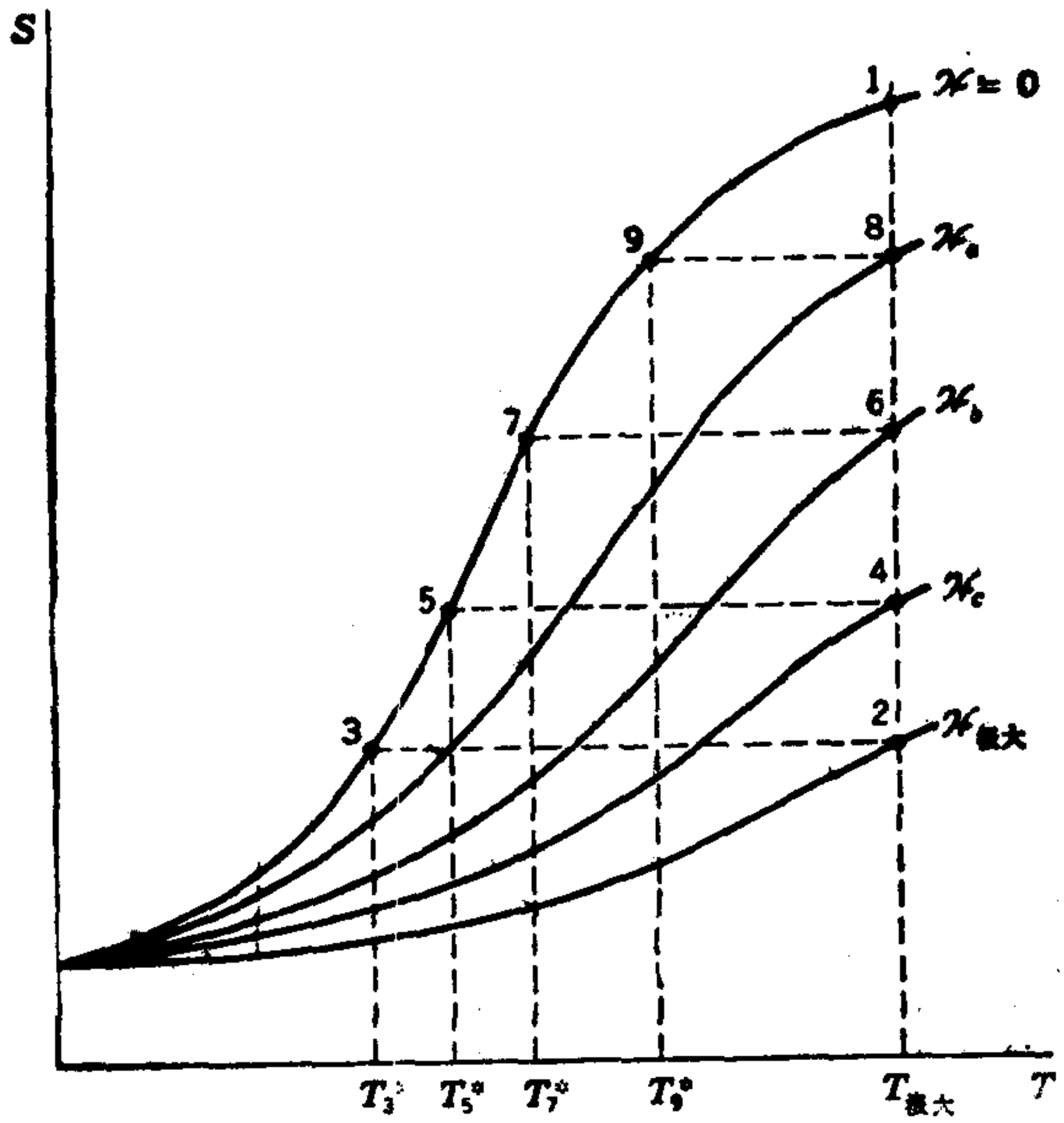


图 18-13　在熵温图上磁场的等温增大和磁场的绝热减小. $T_{最大}$ 以上是开尔文温度，$T_{最大}$ 以下是磁温度

可以计算熵的变化 $S_2 - S_1$. 从 1 到 2 积分,得出

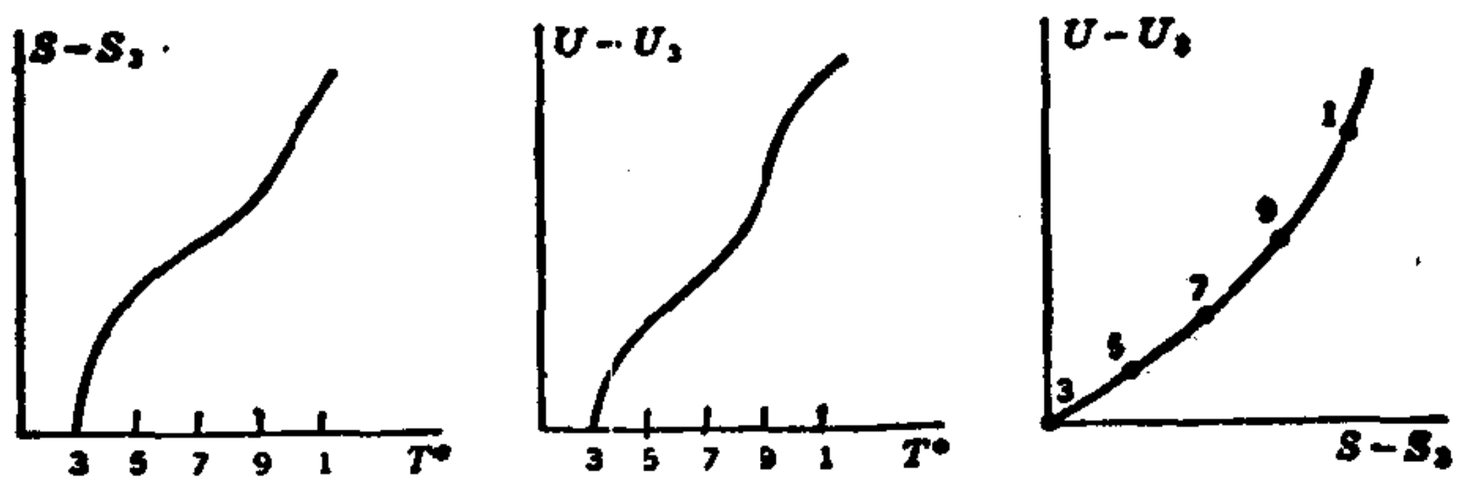
$$S_1 - S_2 = -\mu_0 \int_0^{\mathscr{H}_{\text{极大}}} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} d\mathscr{H}. \qquad (18\text{-}33)$$

由于所述的顺磁盐精确的遵循布里渊方程，右侧的积分可以计算,因此在作了一系列这类计算之后，可以得出 $S_4 - S_2$, $S_6 - S_2$, $S_8 - S_2$ 等. 但是,这些熵的变化等于$S_5 - S_3$, $S_7 - S_3$, $S_9 - S_3$等. 由于在 3, 5, 7 等点的 T^* 值已知，可以画出 $S - S_3$ 对 T^*的曲线,如图 18-14a 所示.

现在,设想已经完成了 2→3 的磁场绝热减小，并且处于由磁温度 T_3^* 所表征的极小温度. 借助于某些适当的加热装置(例如，Giauque 所采用的金加热线圈，Kurti 和 Simon 所采用的 γ 射线吸收，或者 de Klerk 所采用的磁滞现象)，让我们测量在零磁场下，从 3 到 5，从 3 到 7，从 3 到 9 和从 3 到 1 时吸收的热量. 由于这些热量值是在零磁场中测量的,不作功,因此热量等于内能的变化 $U - U_3$. 这些内能变化对 T^* 的曲线画在图 18-14b 中.

把图 (a) 和 (b) 联合起来,得到图 18-14c 的曲线，其中画的是 $U - U_3$ 对 $S - S_3$ 的曲线. 由于点 3 是同样的，U_3 和 S_3 恒定，因此该曲线上任一点的斜率为 $(\partial U/\partial S)_{\mathscr{H}=0}$. 由于 $TdS = dU - \mathscr{H}dM$ 和 $\mathscr{H} = 0$，得出

$$(\partial U/\partial S)_{\mathscr{H}=0} = T.$$



(a) (b) (c)

图 18-14 测量(c)曲线中有标示的各点的斜率,得出了 3, 5, 7 等点的开尔文温度

表 18-5　CMN 球的定标数据

$\mathscr{H}_i/T_i$ 10^5 安培/米·开	S/R (计算值)	$1/T^*$	$1/T$, 开$^{-1}$
0.80	0.691	20	20
1.51	0.686	40	40
2.31	0.678	60	60
3.02	0.667	80	80
3.70	0.654	100	100
4.30	0.640	120	120
4.93	0.625	140	140
5.49	0.610	160	160
6.21	0.590	180	181
6.96	0.567	200	210
8.11	0.529	230	249
9.63	0.477	260	305
11.30	0.420	290	383
12.33	0.384	300	430
14.32	0.321	310	500

一旦完成了这些程序，就得到了如表 18-5 的 T^* 和 T 值。其他的温度计，例如辐射阻抗器、锗晶体或其他顺磁盐，

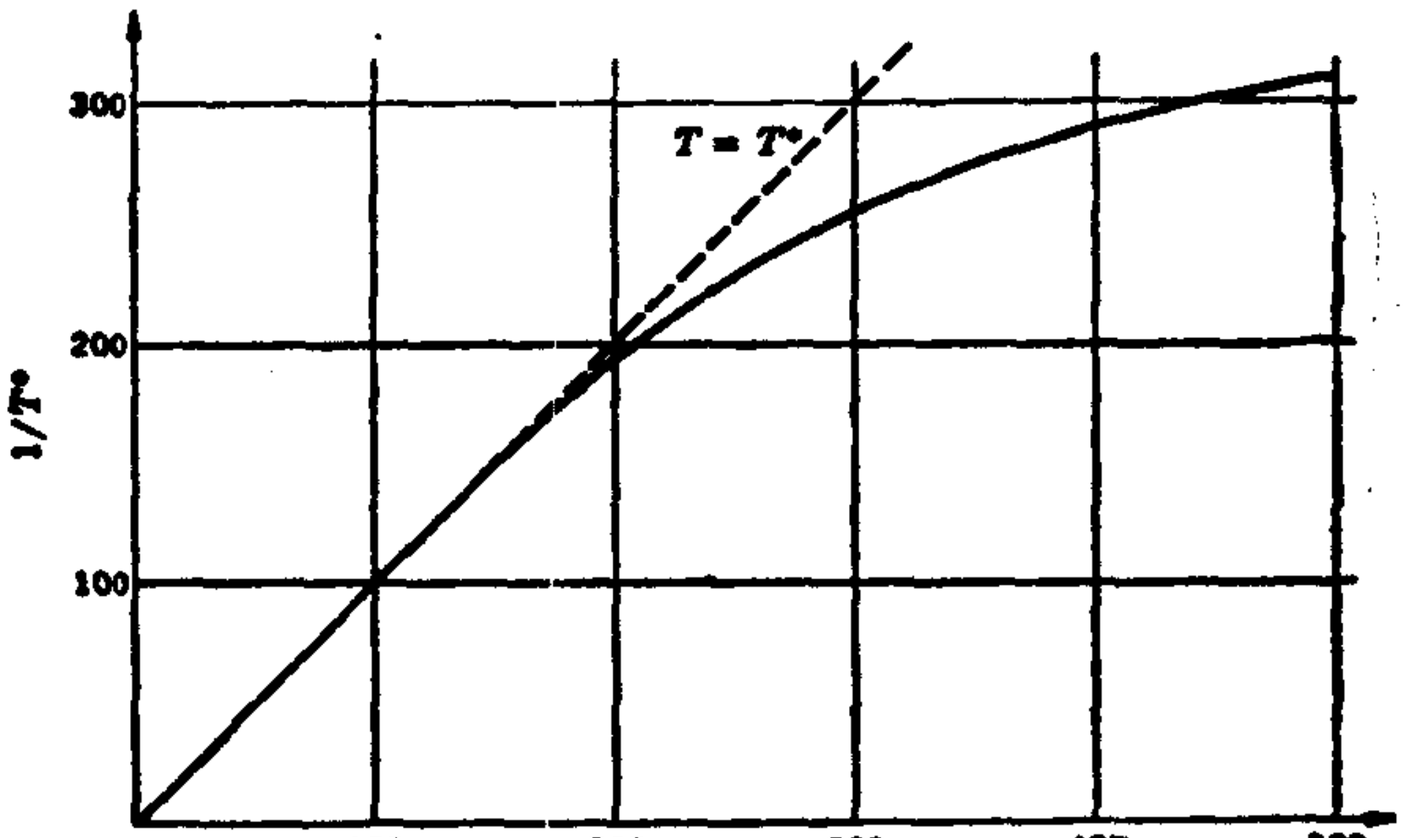


图 18-15　CMN 球的 T^* 和 T 之间的关系．(Frankel, Shirley 和 Stone, 1965)

都可以定标. 最广泛运用的测温盐是切成球状的 CMN 单晶. T^* 和 T 之间的定标曲线如图 18-15 所示，它是许多物理学家的联合成果，最后为 Frankel, Shirley 和 Stone 所校正,他们利用了放射性,定向的铈离子的温度是通过 γ 射线发射的不对称性测出的.

18-7 $^3He/^4He$ 稀释致冷器

稀释致冷器的原理是 London 在 1951 年首先提出来的，并在 1965 年由 Das, De Bruyn Ouboter 和 Taconis 建成. 到 1978 年,稀释致冷器能够在连续的运转中保持 2 毫开的温度,因而在很多研究领域中,取代了基于在离子顺磁盐中磁场绝热减少的致冷器.

稀释致冷器的运转是基于在 ^4He 的 λ 点之下的 ^3He 和 ^4He 液态混合物的性质. 图 18-16 画出了在饱和蒸气压的相

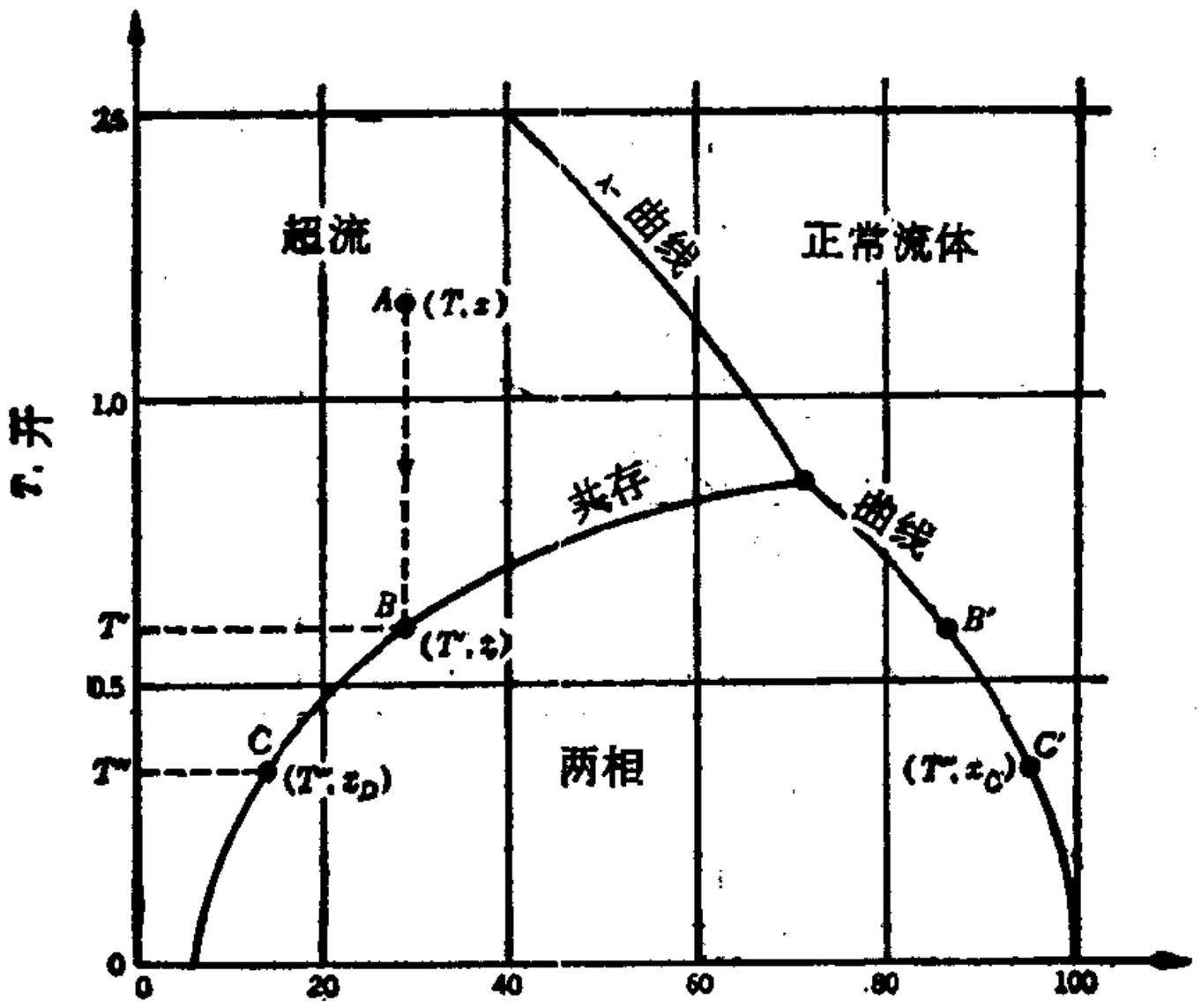


图 18-16 $^3He/^4He$ 混合物的相图

图，图中 $x = n_3/(n_3 + n_4)$ 是 ^3He 的浓度，n_3 和 n_4 分别是 ^3He 和 ^4He 的原子数.

考虑单相超流区中的 $A(T, x)$ 点，在该点 ^3He 和 ^4He 是混合的，然后在浓度 x 保持不变时，让温度降低. 在共存曲线上的 $B(T', x)$ 点，混合物自发地分离为两相，其一浓缩为 ^3He（点 B'），另一稀释为 ^3He（点 B）. 由于浓缩的 ^3He 相的密度较低，它浮在稀释 ^3He（浓缩 ^4He）相的顶端. 随着温度进一步从 T' 降低到 T''，在上部的相成为更加浓缩的 ^3He，而下部的相成为更加稀释的 ^3He. 代表浓缩相的点从共存曲线的右侧分支向下移动到 (T'', x_C)，而代表稀释相的点从共存曲线的左侧分支向下移动到 (T'', x_D). 当温度下降到 100 毫开之下时，上部的或浓缩相的浓度 x_C 接近 100%，而下部的或稀释相的浓度 x_D 接近 6.4%. 换句话说，上部的飘浮相几乎是纯 ^3He，而下部的沉降相是 6.3% 的 ^3He 和 93.6% 的 ^4He.

液 ^3He 和液 ^4He 在低温下的热学性质不同，这是因为两种液体的量子统计不同. ^4He 原子具有零自旋，遵循玻色-爱因斯坦统计. 因此，在低于 500 毫开的温度下，液 ^4He 有效地处于它的量子力学基态(所谓“玻色冷凝”(“Bose condensation”)). 极少发射声子，所以液 ^4He 在热力学上是惰性的. 较轻的同位素 ^3He 的核自旋为 $\frac{1}{2}$，遵循费密-狄喇克统计. 它没有明显的玻色冷凝，行为很不相同. 在稀释致冷器的温度范围，^3He 的比热和比熵相对的要大些. 因此，有可能从上部的浓缩相输运大量的 ^3He 到下部的稀释相. 结果，对于活动的 ^3He 原子的“稀释气体”来说，曾经把稀释相中的 ^4He 比作“力学的真空”.

可以把稀释致冷器与普通的蒸发致冷器或低温恒温器相

比较来理解它的运转方式. 上部浓缩相的 ^3He 原子是密集填塞的,类似于蒸发致冷器中的液相.下部稀释相的 ^3He 原子分散在 ^4He 原子之间,类似于蒸发致冷器中的气相.当 ^3He 从浓缩相越过相边界进入稀释相时引起致冷，类似于蒸发致冷器中分子从液相蒸发进入气相所引起的致冷.借助于真空泵,不断地从稀释相中除去 ^3He 原子，从而冷却了稀释致冷器中的系统. 与蒸发致冷器中随着温度减少蒸气压很快地趋于零不同,^3He 越过相边界的输运是不断的,因为甚至在绝对零度的极限下,在 ^4He 中，^3He 仍有 6.4% 的溶度.

图 18-17 是一类稀释致冷器的简化示意图. 先将进入的 ^3He 气体预冷到 4.2 开，然后通过与约为 1.3 开的抽气 ^4He 蒸发器接触,把它浓缩.为了冷凝;借助于通称主流动阻抗(main

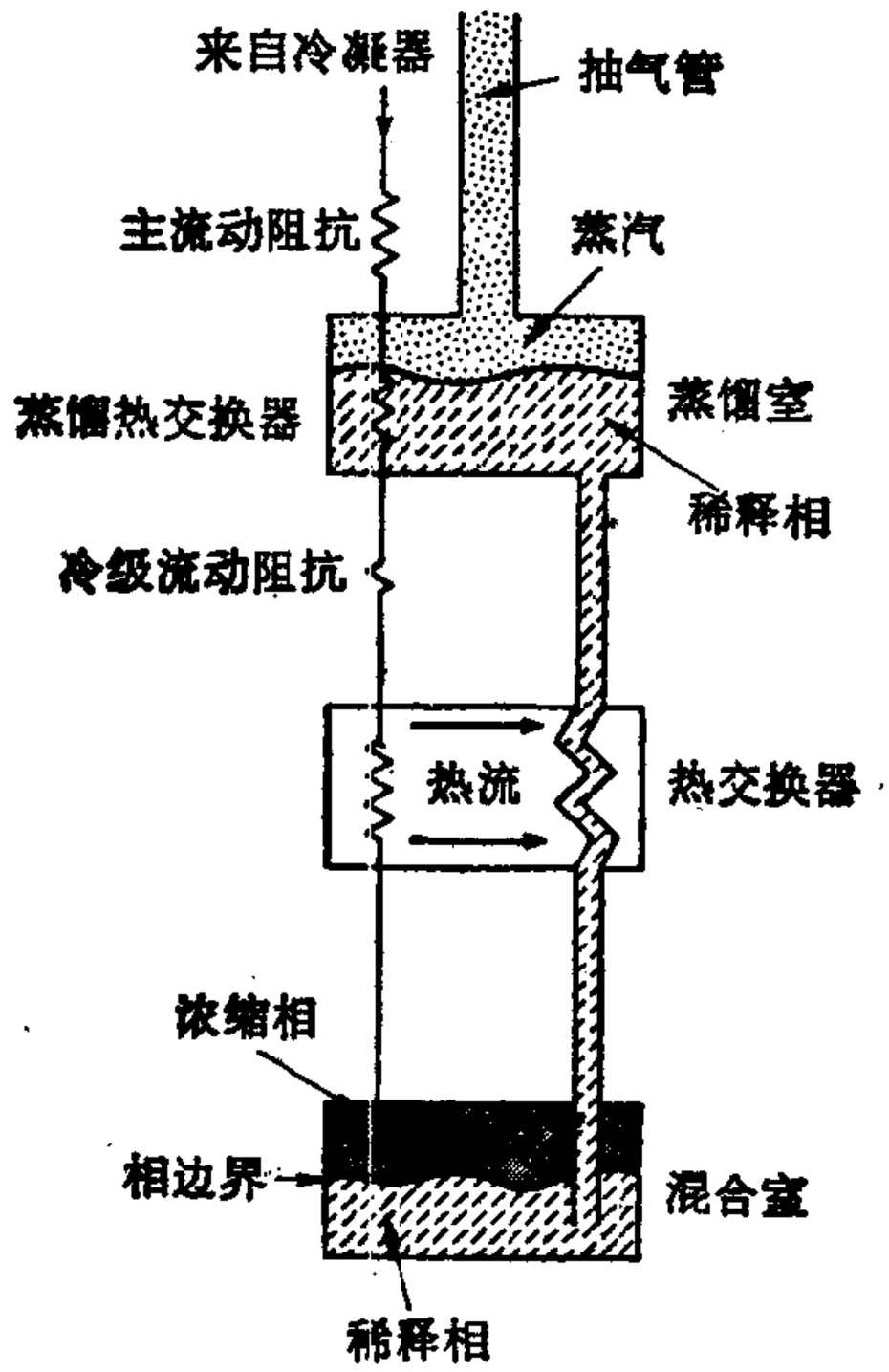


图 18-17 $^3He/^4He$ 稀释致冷器的示意图,应列入低温恒温器之中

flow impedance）的限流阻塞物，保持 ^{3}He 的压强足够高．然后，液体进入蒸馏热交换器，在其中冷却到蒸馏室（still）的温度．下一步，它通过次级流动阻抗器并进入另一个热交换器，在输入的 ^{3}He 进入混合室之前进一步冷却它．

相分离和稀释致冷出现在混合室之中．从混合室顶端浓缩相进入混合室底部稀释相的 ^{3}He 不断溶解，这种连续的运转是通过在系统中循环 ^{3}He 实现的．在越过混合室内的相边界之后，^{3}He 原子因渗透压梯度的驱赶，沿着管道引回蒸馏室．蒸馏室内的加热丝把温度升高到约 0.5 开，以便蒸发 ^{3}He 使之进入与泵站相连的管道中去．在那里，压缩 ^{3}He，并把它重新循环回到稀释致冷器，从而提供了连续的、封闭回路的运转． 商业的稀释致冷器是由加利福尼亚州圣地亚哥市的 S. H. E. 有限公司制造的．

习　　题

18-1 在磁场 $\mathscr{H}$ 中，一离子的总能量为

$$\varepsilon_i = -g\mu_B\mu_0\mathscr{H}m_i + \delta_i,$$

磁量子数为 m_i 的离子数 N_i 由玻耳兹曼方程给出．总磁化 M 为

$$M = \Sigma N_i g\mu_B\mu_0 m_i,$$

试证明

$$M = \frac{NkT}{\mu_0}\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \mathscr{H}}\right)_T.$$

18-2

(a) 直接从关系式 $U = \Sigma N_i\delta_i$ 和玻耳兹曼方程导出 (18-22) 式．

(b) 试证明，当 $J = \frac{1}{2}$ 时，

$$B_J(a) = \tanh\frac{a}{2}.$$

18-3 试证明，在晶体场使最低能级的分裂可以忽略时，

(a) $\frac{S}{R} = \ln \frac{e^{(J+\frac{1}{2})a} - e^{-(J+\frac{1}{2})a}}{e^{\frac{1}{2}a} - e^{-\frac{1}{2}a}} - JaBJ(a)$.

(b) 当 $a \ll 1$ 时，

$$\frac{S}{R} = \ln(2J+1) - \frac{J(J+1)a^2}{3}$$

$$= \ln(2J+1) - \frac{C'_C}{R}\frac{\mathscr{H}^2}{T^2},$$

式中 C'_C 为居里常数.

18-4 把第二能量方程（第九章）转换成适合于坐标 $\mathscr{H}$，M 和 T 的形式. 试证明，由于 $M = f(\mathscr{H}/T)$，故磁离子分系统的 U 应只是 T 的函数.

18-5 对于遵循布里渊方程的顺磁盐，试证明

(a) $C_{\mathscr{H}} - C_M = -\mu_0 \mathscr{H}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}$.

(b) 当在恒定 $\mathscr{H}$ 下 $T \to 0$ 时，$C_{\mathscr{H}} \to C_M$.

(c) $\left(\frac{\partial H^*}{\partial \mathscr{H}}\right)_T = T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} - M$.

18-6 在绝对零度和居里点 T_C 之间，一反铁磁氧化物的磁化率大略地正比于温度，即

$$\frac{M}{\mathscr{H}} = C''_C T.$$

试证明（a）磁焓只是温度的函数，和（b）在恒定场中的热容量只是温度的函数.

18-7

(a) 试证明，对于顺磁气体，

$$TdS = C_{V,M}dT + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{V,M} + T\mu_0\left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial T}\right)_{V,M} dM.$$

(b) 如果该气体是理想的，并遵循居里定律，试证明

$$TdS = C_{V,M}dT + nRT\frac{dV}{V} - \frac{T}{C_C}MdM.$$

(c) 假设 $C_{V,M}$ 为常数，试在 TVM 图上草绘可逆绝热曲面.

18-8 一顺磁盐遵从居里定律，又 $C_M = A/T^2$. 试证明：

(a) $S = -\frac{1}{2}\frac{A}{T^2} - \frac{M^2}{2C_C}$ + 常数，

(b) $C_{\mathscr{H}} - C_M = C_C \frac{\mathscr{H}^2}{T^2}$，

(c) 绝热方程为

$$M = 常数 \frac{\mathscr{H}}{\sqrt{1 + (C_C/A)\mathscr{H}^2}}.$$

18-9 试画出作为温度 T 函数的硫酸钆的热容量曲线，温度从 1.5 取到 5.0 开，$\mathscr{H}$ 值为 0，1.6×10^5，4×10^5 和 8×10^5 安培/米.

18-10 一遵循居里定律的顺磁固体经过卡诺循环，试证

$$\frac{Q_H}{Q_C} = \frac{T_H}{T_C}.$$

18-11 根据微观观点，顺磁固体的无序度可以按两种方式增大，增加温度和减小场. 试根据这一观点，解释为什么磁场的可逆减小应伴随着温度的减小.

18-12 应用肖脱基方程 (18-25) 式，并令 $\delta_1/kT = x$，

(a) 试证明，当

$$\frac{\frac{x}{2} - 1}{\frac{x}{2} + 1} = \frac{g_1}{g_0} e^{-x}$$

时，热容量为极大值，并求出当 $g_1/g_0 = \frac{3}{2}$ 时，x 的极大值.

(b) 当 $g_1/g_0 = \frac{3}{2}$ 时，C_M/R 的极大值是多少?

18-13 二摩尔遵循居里定律的硫酸钆在 15×10^5 安培/米的磁场中，温度为 15 开. 场可逆等温地减小为零.

(a) 传递了多少热量?

(b) 作了多少功?

(c) 内能改变了多少?

(d) 如果是可逆绝热过程，终温度是多少?

18-14 为了把硫酸铁铵从 8×10^5 安培/米的初场绝热减小到零终场，以产生 0.2 开的终温度，其初温度应是多少?

18-15 原先在 1.5 开的 CMN 从零场等温磁化到 4×10^5 安培/米.

(a) 每摩尔的磁化热是多少?

(b) 把磁场绝热减小到 8×10^4 安培/米的场之后，它的终温度是多少?

18-16 对于下列物质

(a) 硫酸铬钾，

(b) CMN，

为了经绝热减小到零场后，使其温度从 1 减小为 10^{-2} 开，需要多大的初场?

18-17 温度为 T 的固体放在 2.4×10^6 安培/米的外磁场之中.

(a) 如果固体包含弱相互作用的磁离子，其 $J=\frac{1}{2}$ 和 $g=1$，那么，为了使百分之 75 的原子极化到其磁矩与外磁场平行，应将固体冷却到什么温度?

(b) 另一方面，如果固体是拥有许多质子的石蜡(但没有磁离子)，其 $I=\frac{1}{2}$，$g_N=2$，磁矩等于 1.77×10^{-32} 焦耳·米/安培，那么为了使百分之 75 的核极化，应将石蜡的温度降到多少?

18-18 一矿物油样品置于外磁场 $\mathscr{H}$ 之中. 每一个质子的 $I=\frac{1}{2}$，磁矩为 μ. 一实用的射频场可以引起两能态间的跃迁，只要其频率 ν 等于 $2\mu_0\mathscr{H}$ 即可. 从该辐射场吸收的功率正比于在这两能级上的核数目之差. 假设 $kT\gg2\mu_0\mathscr{H}$，试问吸收的功率怎样依赖于 T?

18-19

(a) 一摩尔硫酸铬钾在 1 开和 8×10^5 安培/米. 经磁场绝热减小为零场后，把它浸入 36 摩尔的 4.2 开的液态 ^{4}He 之中，液态 ^{4}He 的比热容等于 2.5 千焦耳/千克·开. 试问: 该混合体的终温度是多少?

(b) 按 (a) 中减小磁场后，如果把硫酸铬钾浸入 36 摩尔的 2 开的液态 ^{4}He 中，其比热容等于 $0.104T^{6.2}$ 千焦耳/千克·开，则该混合体的终温度是多少?

18-20 在单循环稀释致冷器中，低于 40 毫开的致冷率由 $\dot{Q}=84\dot{n}_3T_M^2$ 焦耳/摩尔·开^{2}给出，其中 $\dot{n}_3$ 是 ^{3}He 的摩尔流动速率，T_M 是混合室的温度. 试问: 对于 30 微摩尔/秒的 ^{3}He 流量和 12 毫开的混合室温度，致冷率是多少?

第十九章　核磁性，负温度和热力学第三定律

19-1　磁核的极化

铬、铁和钆离子的磁矩归因于围绕各自核的电子的未经补偿的自旋．当把例如包含铬离子 $\left(J=\frac{3}{2}\right)$ 的顺磁盐，放在 10^6 安培/米量级的磁场和低至约 1 开的温度下时（因此，比值 $\mathscr{H}/T$ 的量级为 10^6 安培/米·开），离子的磁体部分地沿场方向取向．由磁矩M与其极大值或饱和值 $M_{饱}$ 之比，可以方便地量度这种部分取向．当把该比值表为百分数时，通常称之为磁极化．由 (18-16) 式，

$$\frac{M}{M_{饱}}=B_J\left(\frac{g\mu_B\mu_0\mathscr{H}}{kT}\right),$$

在规定的条件下，

$$\frac{g\mu_B\mu_0\mathscr{H}}{kT}\approx\frac{2\times9.3\times10^{-24}\times4\pi\times10^{-7}\times10^6}{1.4\times10^{-23}\times1}$$

$$\approx1.7.$$

在图 18-2 中，$B_{\frac{3}{2}}(1.7)=0.86$，即离子磁体的百分之 86 极化了．

原子核内的粒子也有自旋，这导致核磁性．合成的核自旋以量子数 I 表征，它所起的作用与原子的量子数 J 一样．核磁矩远远小于原子磁矩，后者几乎为前者的 2000 倍．在玻尔磁子的表达式 $\mu_B=eh/4\pi mc$ 中，如果代之以质子的质量，则得出核磁子为

$$\mu_N = \frac{\mu_B}{m_p/m_e} = \frac{9 \times 10^{-24}}{1840}$$

$$\approx 5 \times 10^{-27} \text{ 焦耳/特.}$$

当核磁体受到外磁场作用时，核的最低能级分裂成一系列分离的态，其中每一个态都用一个核磁量子数表征，核磁量子数可以取的分立值与核磁矩相对于外磁场的分立取向相对应．这些值的范围从 $-I$ 按整数间隔取到 $+I$——完全与原子情况一模一样，在原子中 m 按整数间隔从 $-J$ 到 $+J$ 取值．

核磁矩 M_N 的计算完全类似于原子磁矩的计算，因此

$$M_N = N\mu_N g_N I B_I\left(\frac{g_N \mu_N \mu_0 \mathscr{H}}{T}\right), \qquad (19\text{-}1)$$

式中 g_N 是核分裂因子，我们可以取它等于 2．假设核的 $I = \frac{3}{2}$，并希望产生百分之 86 的核极化．于是

$$B_I(g_N \mu_N \mu_0 \mathscr{H}/kT) = 0.86$$

和

$$\frac{g_N \mu_N \mu_0 \mathscr{H}}{kT} = 1.7,$$

或

$$\frac{\mathscr{H}}{T} = \frac{1.7 \times 1.4 \times 10^{-23}}{2 \times 5 \times 10^{-27} \times 4\pi \times 10^{-7}} \approx 2 \times 10^9 \text{ 安培/米·开.}$$

因此，如果采用 2×10^6 安培/米的场，则为了提供百分之 86 的核磁极化，核-自旋体系必须处于 10^{-3} 开的温度．如果我们能安排较小的极化，那么就可以从比如 10^{-2} 开开始．对于物理学家说来，把核沿同一方向排齐是极有价值的过程．如果核是放射性的，发射 α 粒子或 β 粒子或 γ 射线，那么知道发射的这些射气在相对于磁矩的某一方向上的丰度，是否与在另一方向上一样，这是很重要的．如果它们在所有方向上都相等地发射，人们就认为它们是对称的或各向同性的．一个优

先的方向表明不对称或各向异性，它使得核物理学家能够达到以下目的：

1. 检验各种守恒定律，假设这些守恒定律在核蜕变期间是成立的.

2. 得到有关核形状的信息.

3. 得出在核过程理论中所需的某些常数的数值.

采用极低温和极强场曾经完成了核的极化，但是这种所谓凭着蛮力的办法在许多实验室并不适用.

最有成果的核极化方法是 Gorter 和 Rose 首先提出来的，并且涉及了核在由其自身电结构所产生的很强的局域磁场(超过 8×10^6 安培/米) 中的行为.为了理解这些,让我们讨论一下理论推导和实验证实的结果——孤立自旋体系的磁化只是 $\mathscr{H}/T$ 的函数(无论原子的或核的，只要 $\mathscr{H}$ 和 T 都不趋于零)的实质. 例如,如果一特殊的顺磁盐在 1 开的温度和 8×10^5 安培/米的场下达到了百分之 50 的磁饱和，则在 0.01 开只需要 8×10^3 安培/米的场就能产生同样的磁极化. 换言之，如果采用这种适当的物质,从 1 开开始，把 8×10^5 安培/米的场减少到 8×10^3 安培/米 的场，则温度将下降到 ($\mathscr{H}/T$ = 常数)约 0.01 开,但磁极化仍是同样的. 人们还可以去磁到零场,从而达到稍微更低的温度;然后，再把场升到 8×10^3 安培/米，仍有约百分之 50 的极化可以利用. Gorter 和 Rose 认识到，这些极化的离子磁体会在每一个离子的核上产生一个单向局域场，它远远大于实验室中所能实现的任何场(在超导磁铁出现之前)——其量级为 8×10^6 安培/米或更大.

Roberts 及其合作者在 Oak Ridge 实验室多次实现了这个实验. 他们磁化了 Mn 核和 Sm 核,并通过测量它们对来自 Oak Ridge 反应堆的极化慢中子的散射能力,来探测它们

的极化.

当放射性钴核 ^{60}Co 被极化时，在不同方向上以不同强度发射 γ 射线. 将某一方向的强度和垂直于该方向的强度相比较，定义了一个称为各向异性的量. 实验表明，各向异性是温度的敏感函数. 因此，如果根据以往的实验已经确定了该函数，则测量 γ 射线的各向异性可使人们得出温度.

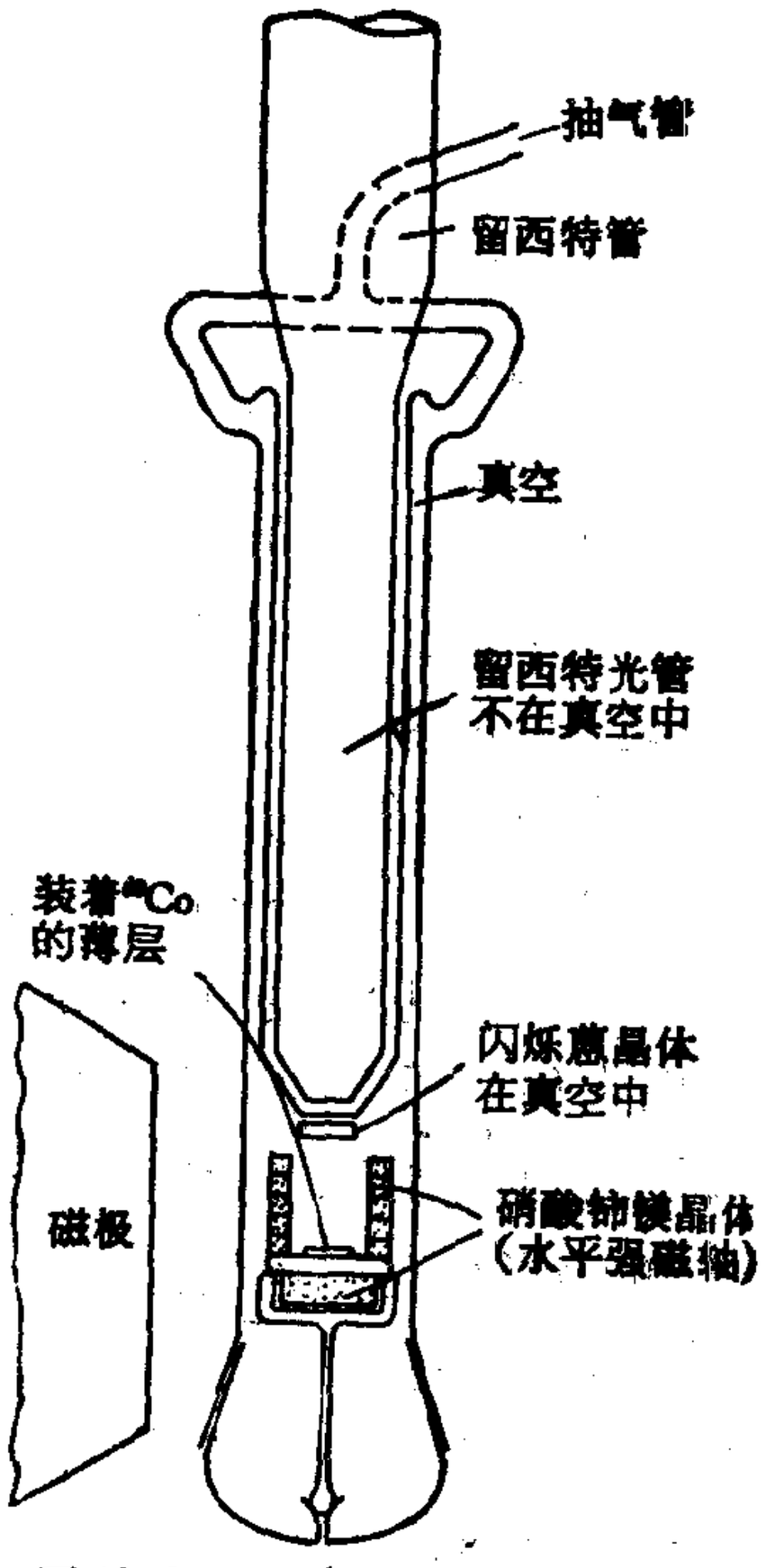


图 19-1 Ambler, Hudson 和吴健雄测量由极化的 ^{60}Co 核发射的 β 粒子的装置. (液 He 和液 N_2 的杜瓦瓶以及 β 射线计数器未画出)

核低温学中最惊人的实验之一是 Ambler, Hudson 和吴健雄 1957 年在美国首都华盛顿的国家标准局完成的. 李政道和杨振宁(他们后来被授予诺贝尔奖金) 提出，^{60}Co 的核在经历放射性衰变时，向一个磁极发射的 β 粒子(电子)会比向另一个磁极发射的 β 粒子多得多. 为了检验这个假设，必须使钴核极化，然后用 β 射线计数器证明，在北极方向和相反的方向上究竟是否有不同的读数，实验装置如图 19-1 所示. 用中子轰击非放射性的 ^{59}Co 得出 ^{60}Co，它被引入硝酸铈镁的点阵座之中，硝酸铈镁以薄层的形式位于该物质杯状罩的底部. ^{60}Co (衰变为 ^{60}Ni) 发射的 β 粒子在闪光越过光管，它是由 4

一很小的蒽晶体中引起闪烁.

英尺*长的留西特杆组成的，杆的上端与光电倍增管和计数器相联。

CMN 晶体的强磁轴是水平的，因此可以用一水平磁场来实现等温磁化并绝热减少到零场。用这种方法，CMN 罩和 ^{60}Co 层应冷却到 0.01 开以下，一螺线管套在外杜瓦瓶上，用约 8×10^3 安培/米的竖直场极化 ^{60}Co 离子，而并未使 CMN 明显地升温。在离子的核处的强局域场极化了 ^{60}Co 核，极化的方向取决于螺线管中电流的方向。因此，北极应制成面向或者背向蒽晶体。

从 ^{60}Co 发出的 β 粒子伴随着 γ 射线的发射。虽然它们并未在图 19-1 中画出，但有两个 γ 射线计数器来探测和测量任何 γ 射线的各向异性。由于 γ 射线的各向异性已作为温度的函数测量过了，所以它可以用作一个方便的温度计。图 19-2

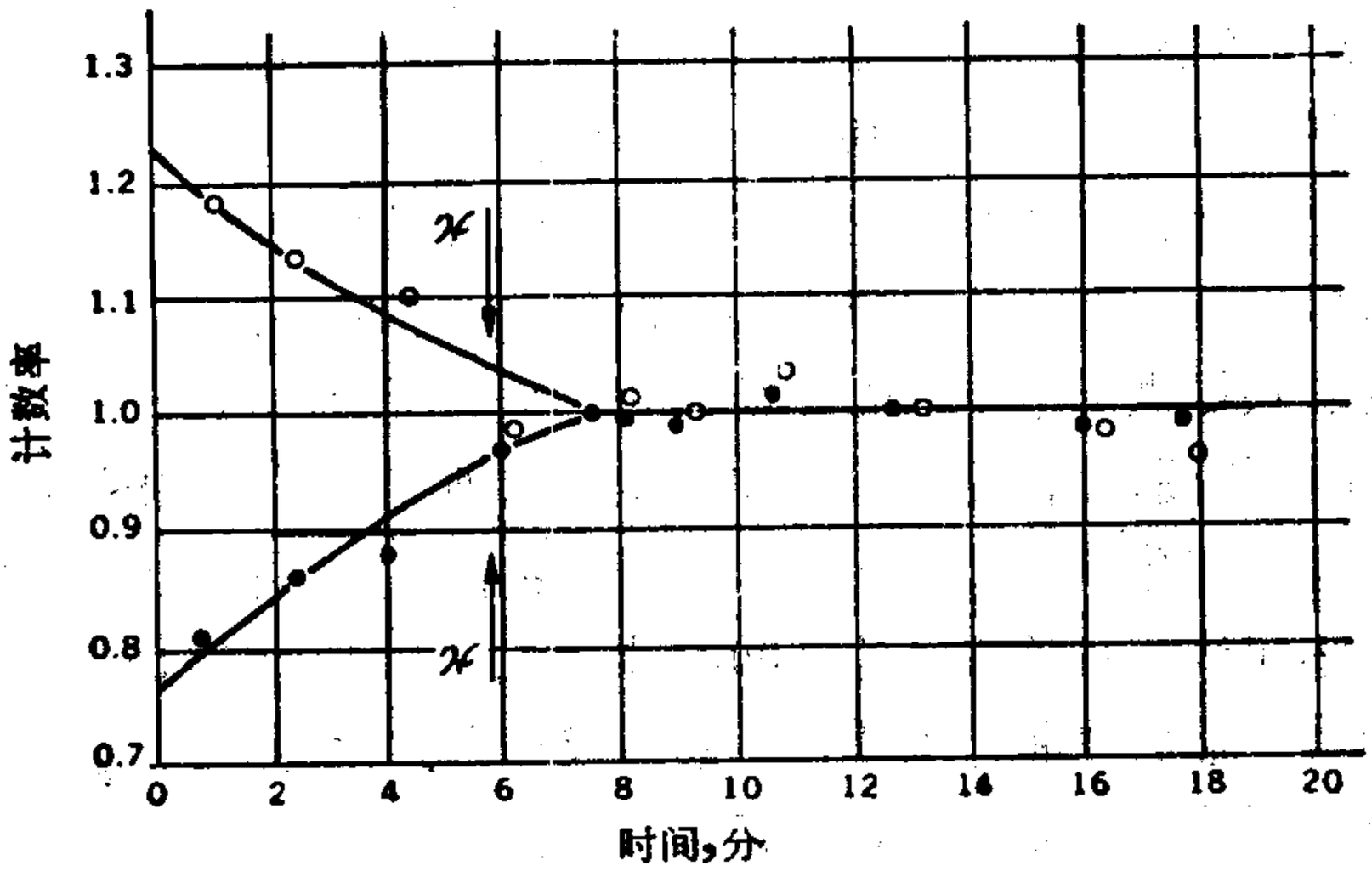


图 19-2　来自极化核的 β 粒子发射中的不对称性，时间的增长表示温度增大．最大的极化是在最低温度处

* 1 英尺=0.3048米．——译者注

的曲线表明，在与螺线管场相反的方向上，有更多的 β 粒子，即 ^{60}Co 核的南极发射的 β 粒子远远多于北极发射的. 这个结果直接与所谓宇称守恒原理的核原理相矛盾.该原理假设，对于核的一种位形及其镜像对称位形，某些核过程应以相同的方式表现. 实验证明，在 β 衰变中宇称不守恒，这对理论物理和实验物理都有深远的影响.

19-2 核磁场减小产生纳度级温度

由于核磁体的强度只有离子磁体的千分之一，所以它的极化所需的温度约为 0.01 开， 场为 4×10^6 到 8×10^6 安培/米，我们已经看到，这样大小的局域场，是怎样由在每一个核外循环的电子的未经补偿的自旋来提供的. 如果能够使这些极化核经过可逆绝热的场减小，则它们将冷却到 10^{-5} 开附近的温度. 然而，由于这些核在一块 0.01 开的大晶体上占了一薄层，所以等温过程中极化的任何损失将远远大于绝热过程.你不能指望以几个核来冷却一大块晶体.

迄今为止，曾经用来达到 10^{-3} 开以下温度的唯一方法包括双重过程，即离子场减小和紧跟着的核场减小. 用两组单独的磁铁提供两个单独的磁场，如图 19-3 所示，这是牛津的 Kurti 画的图，在他的实验室曾经做过这种实验. 在该图四部分的每一部分中，电子台表示一堆硫酸铬钾，其中嵌入 1500 条铜漆包线，每条直径为 0.0003 英寸*. 铜线延续约 8 英寸的距离，然后弯曲并束缚在一起形成核台. 致冷的第一部分是借助于铬离子完成的，第二部分则借助于铜核. 优良的绝缘铜线有三个用处：

1. 在核台和电子台之间提供导热介质.

---

* 1 英寸=0.0254 米.——译者注

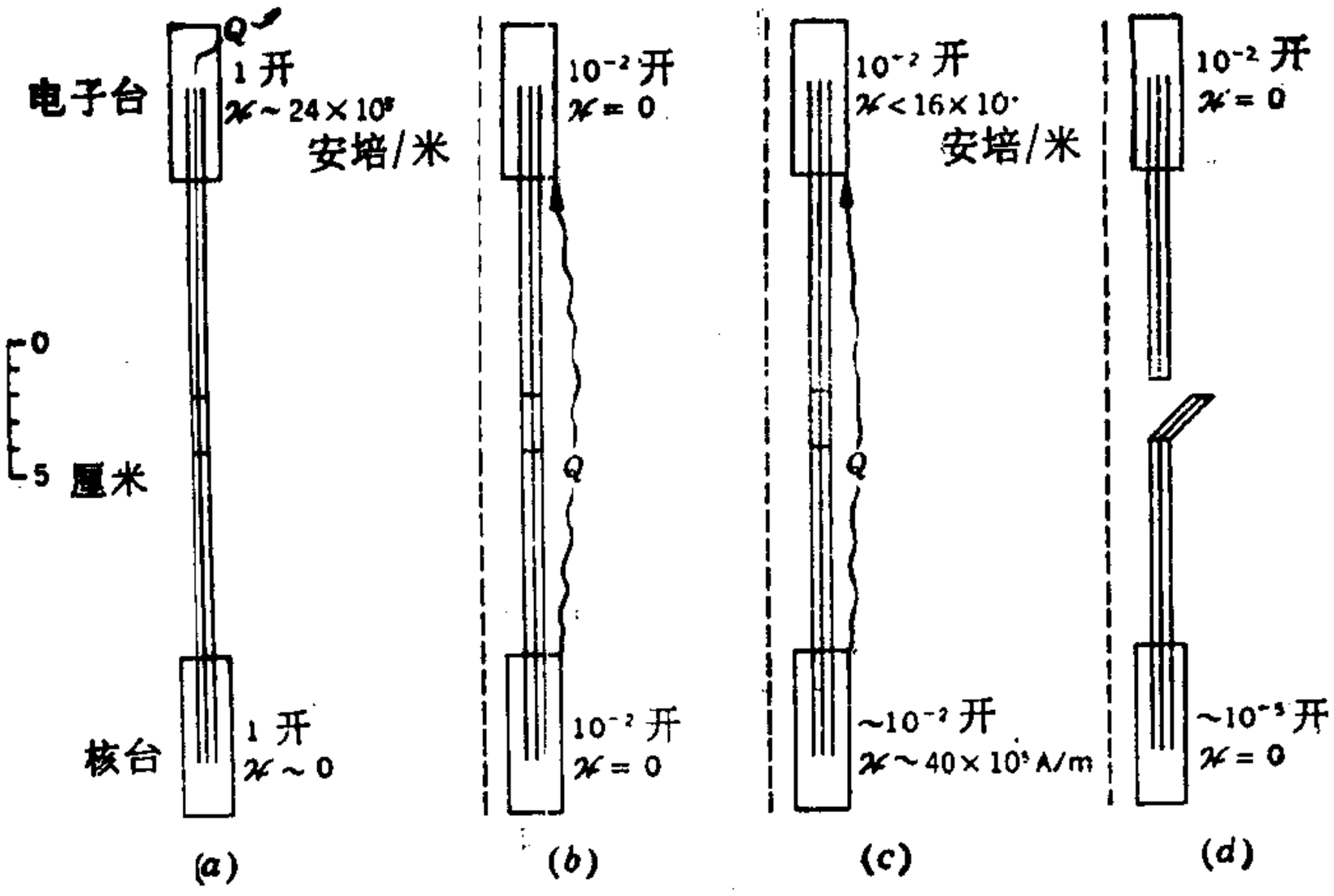


图 19-3　核致冷的四个步骤. (N. Kurti)

2. 通过磁场减小使感生涡流减到最小值。

3. 通过核磁场减小产生低温，

图 19-3 中的四个步骤如下：

(a) 电子台的等温磁化。

(b) 电子台的绝热场减小，并把核台冷却到 10^{-2} 开。

(c) 核台的等温磁化。

(d) 核台的绝热场减小，伴随着温度降到约 10^{-5} 开。

这个实验并不象发表的那样简单。援引 Kurti 的话来说，“应该满足的条件之严厉可以这样说明，即甚至例如由于一根极小的别针下降 $\frac{1}{8}$ 英寸的高度所引起的一点点热量，都将使一个几盎斯*重的庞大样品，从百万分之一度的温度回到初始的百分之一度，从而破坏了实验。”甚至由于磁铁线圈中

---

* 1 盎斯＝28.349523 克.——译者注

电流微弱变化(皱波)所引起的铜线中的感生电流，都必须借助于如图 19-4 所示的金属皱波屏蔽来防止．磁场是由螺线管提供的，其中要保持几千安培的电流．

实验的最大困难之一是克服核台与电子台之间的热传递．在核台的 $\mathscr{H}$ 等温增大期间，这种传递必须良好．而在紧跟着的场减小期间，它又必须不良．在 Kurti 小组的实验中，优良的铜线代表一种折衷方案，它只是较好地适用于这两个目的． 另一个困难是把电子台与核台分开足够大的距离，以便使每一个磁场局限于它本身的顺磁粒子．这两个问题通

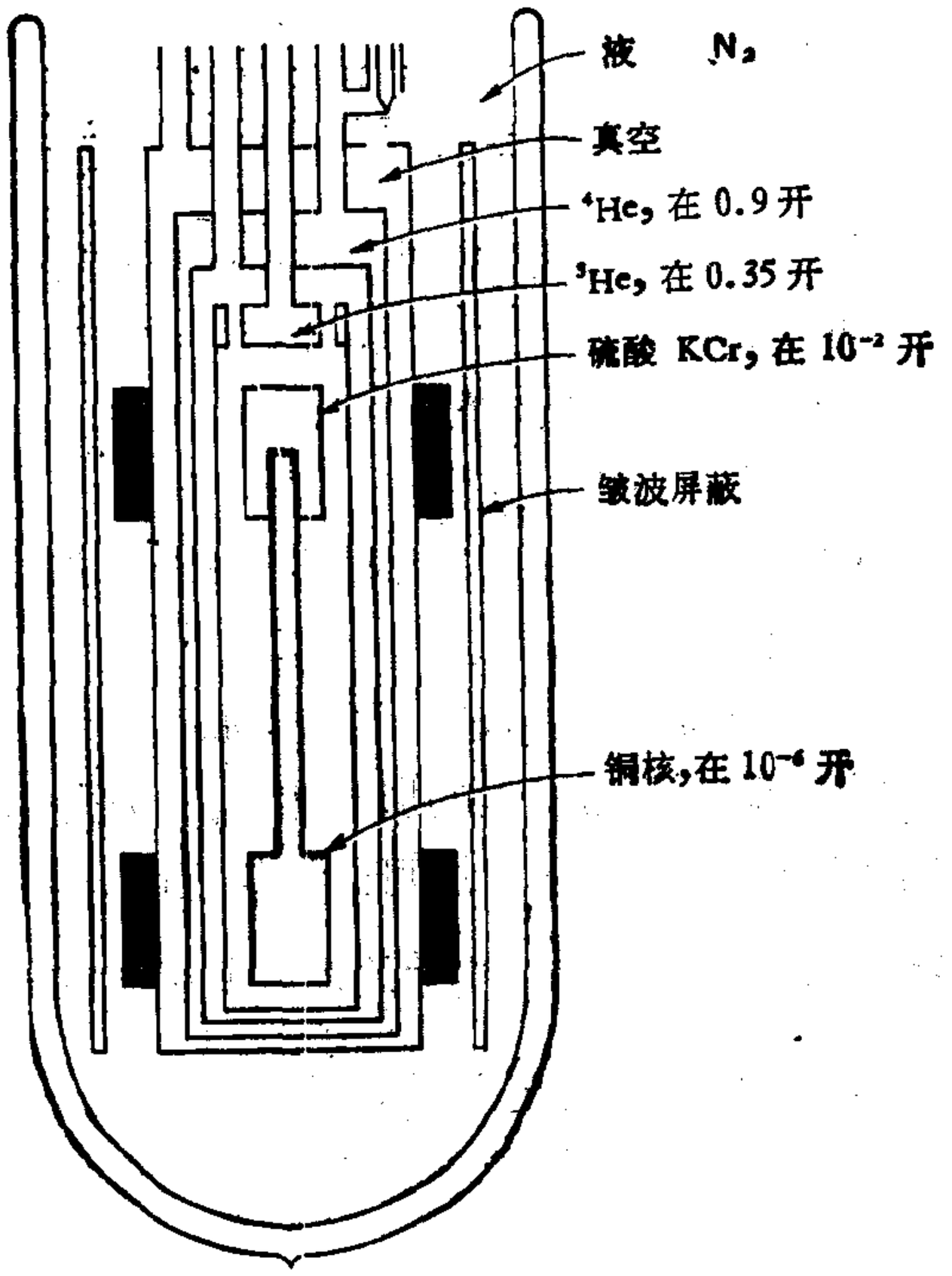


图 19-4　核致冷的低温恒温器(示意图)

过 Blaisse 设想的巧妙办法可以部分地解决。假设核台构成一个核心，它完全被硝酸铈镁的晶体（或一组取向相同的晶体）包围，它的强磁轴指向(比如) x 轴。假设我们完成下列操作：

1. 在 1 开，沿 x 方向等温地磁化。

2. 热绝缘。

3. 把场旋转到 y 方向。由于 CMN 实际上在该方向是非磁的，因此，它经历绝热去磁后，即使场仍在那里，它的温度还是下降了。

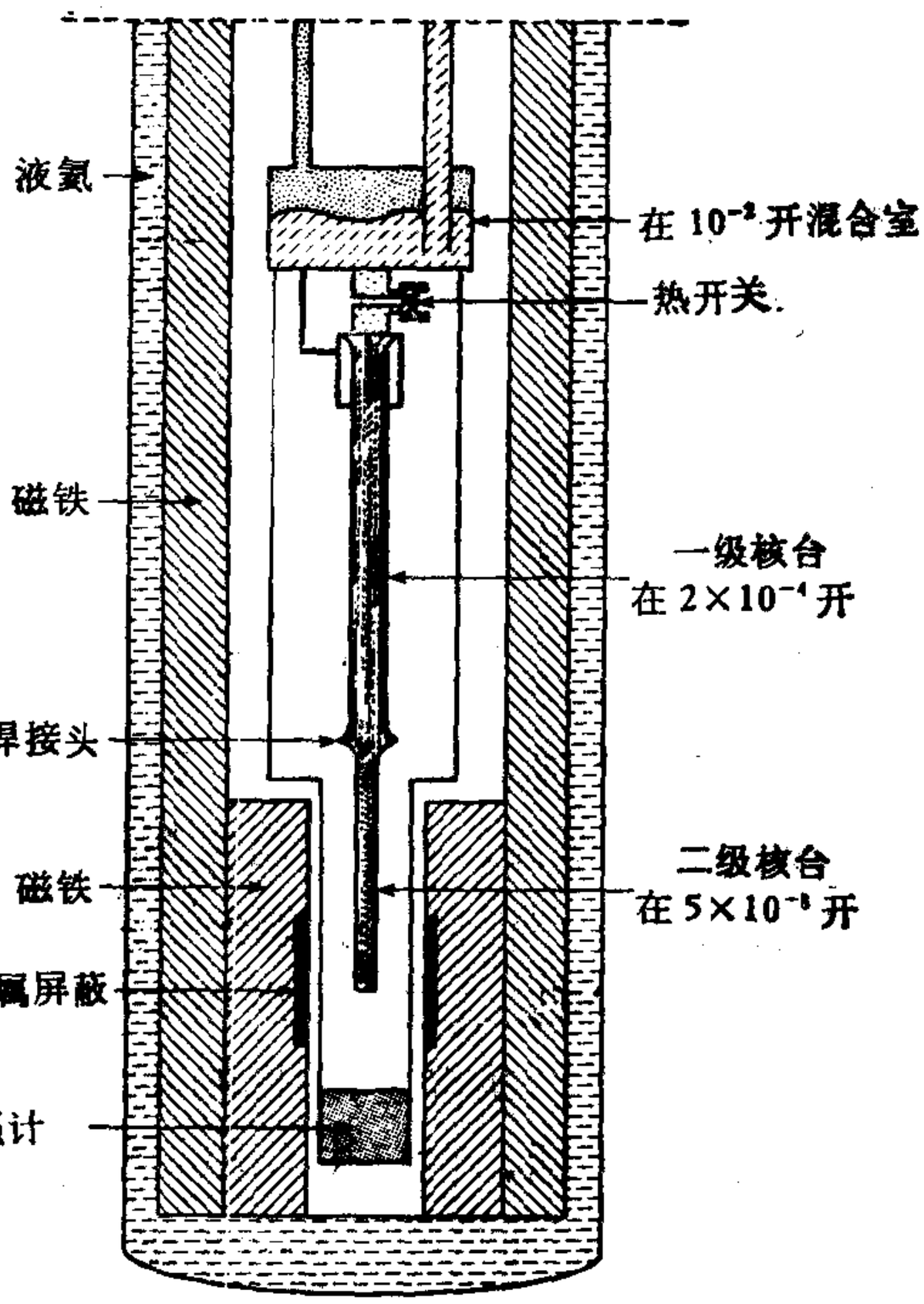


图 19-5　串联的核致冷器的示意图.
(O. V. Lounasmaa)

4. 等待冷的 CMN 已将核的核心致冷后，再把磁场减少为零，从而由核心自身的磁场绝热减小使它致冷。

为了达到甚至更低的温度，两个或更多个核致冷台必须串联起来工作。Ehnholm, Ekström, Jacquinot, Loponen, Lounasmaa 和 Soini 在 Helsinki 技术大学建造了一个低温恒温器，把两个核致冷台与 $^3He/^4He$ 稀释致冷器的混合室相连，如图 19-5 所示。在他们研究铜核的磁性质时，他们达到了 50 毫微开的温度。

无论何处，曾经达到的最低温度是 5×10^{-8} 开（1979 年达到的最低温度）。

19-3 负开尔文温度

让我们回忆一下开尔文温标原来的定义：两个开尔文温度彼此作为在这两个温度进行的两个等温过程期间的热量传递者，只要这两个等温过程终止于同样的绝热面即可。如果 Q 和 Q_s 分别是在温度 T 和 T_s 传递的热量的绝对值，则原先的开尔文定义将给出关系式

$$T = T_s \frac{Q}{Q_s}.$$

如果 T_s 指的是一个任意的标准，则 T_s 数值的选择也是任意的。如果它选为负值，则全部温度都将表为负数。无论 T_s 选为正或负，由于在任何无序途径中 Q 越来越小，所以 Q 的极限值总是零（即可以传递的最少热量是完全不热的）。因此，T 的最低值为零。换言之，最低的温度是绝对零度，如果负温度有任何意义的话，它们并不意味着有比绝对零度更冷的温度！但是，当按照通常的方式定义开尔文温标并取 $T_s=+273.16$ 开时，它的含义是什么呢？

统计热力学中所用的温度表达式

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_v$$

为负开尔文温度的含义提供了一条线索. 最熟悉的热力学体系，例如一摩尔理想气体或一摩尔晶体，具有数目有限的能级. 当温度升高时，越来越多的原子上升到更高的能级. 这需要越来越多的能量，并且随着原子分布在越来越多的能态上，导致越来越无序. 当能量上升时（正的 dU），熵也上升（正的 dS），因此比值 dU/dS 为正. 对于负的 T，能量的增加必定伴随着熵的减少！显然，当一个体系具有无限多能级时，这是不会发生的.

考虑这件事的另一个办法是借助于玻耳兹曼方程，

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-(\epsilon_2-\epsilon_1)/kT}.$$

如果体系具有无限多的能级，则温度增加使较高能级的布居增加了，但是没有一个能级能获得比它低的某一能级更多的布居.因此，比值 N_2/N_1 总是小于 1 的，从而 T 为正. 在 $T=\infty$ 时，N_2 将等于 N_1，但这需要无穷多的能量，因为有无限多个能级！显然，对于负的 T，N_2 必定大于 N_1，即较高能级的布居必定多于较低的某一个能级. 这甚至需要比无限大能量还要多的能量——这真是太荒谬了. 因此，我们断定，在具有无限多能级的普通体系情形，负温度是不合理的.

但是，关于一个只具有有限能级的体系，又将如何呢？为了便于论证，假设一个体系只存在两个能级. 设该体系由 N 个粒子组成，两个能级的能量为 0 和 ϵ，其中 ϵ 是与任何外场都无关的原子常数. 表明熵和内能 U 之间关系的曲线如图 19-6 所示. 在零能量时，全部 N 个原子都处于较低的能级，这是无序值极小或零熵的状态. 当这两个能级相等布居时，体系内能为 $N\epsilon/2$，无序值最大，因而熵最大. 并且当全部 N

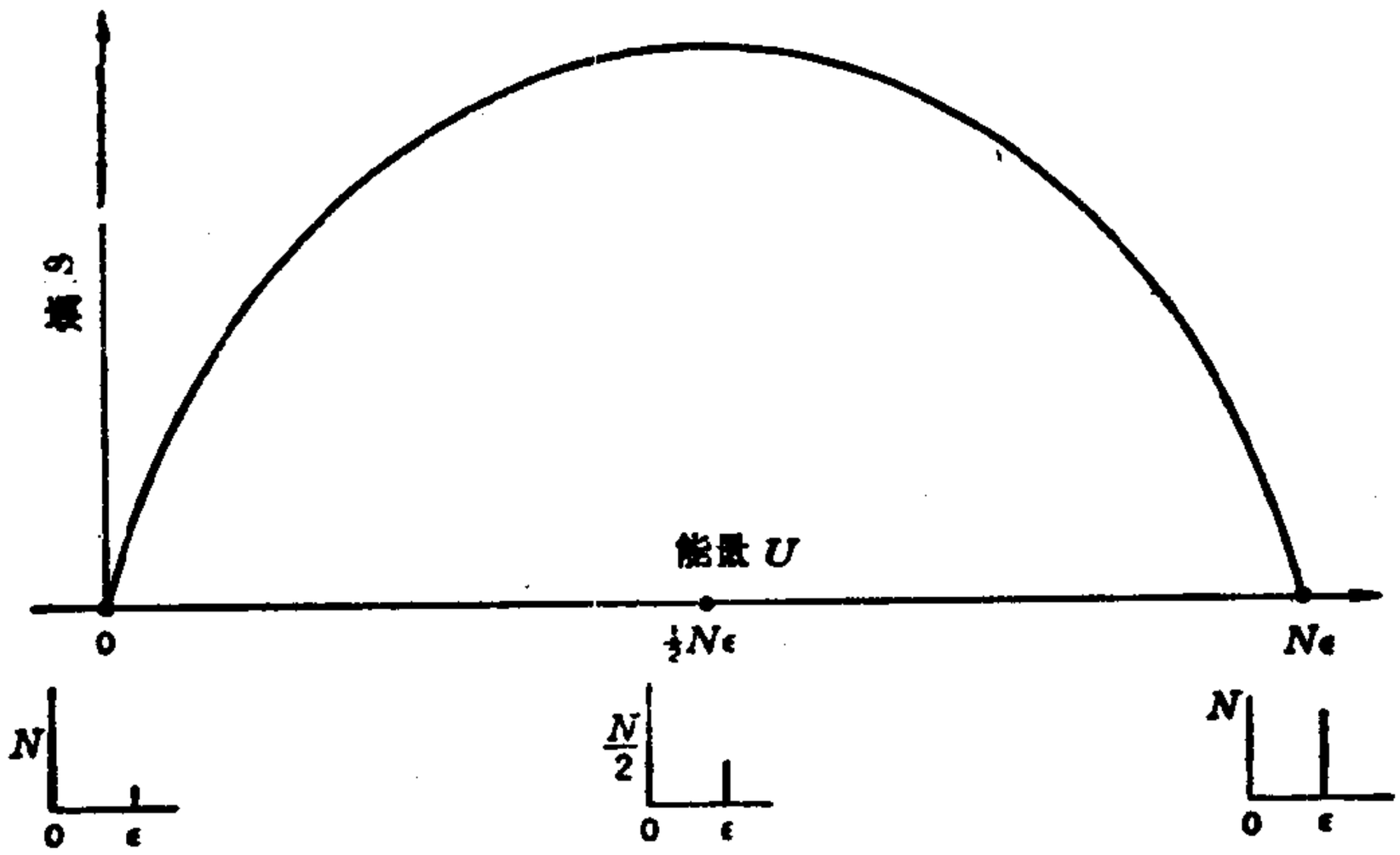


图 19-6　只存在两能级的粒子体系的熵和能量之间的关系

个原子都处在高能级时，则 $U = N\varepsilon$，我们再次得到无序值最小或零熵. 曲线的左半有正的斜率，因此 $(\partial U/\partial S)$ 为正. 曲线的右半有负的斜率，这是负温度的范围.

因此，为了达到负的开尔文温度，我们必须找到一种具有有限能级的体系，并设法成功地产生粒子数反转——即产生一种平衡态(或近似的平衡态)使其中高能态的粒子数多于某一低能态的粒子数.

为了使物质的温度减少到远远低于 1 开，应利用磁分系统(离子的或核的分系统)的磁性质和热性质. 这类实验的目的是冷却整个物质，而不只是分系统. 为了达到这一点，必须满足下列条件:

1. 磁离子之间必须以足够的强度和速率相互作用，使得(象气体分子那样)可以假设是平衡态，并且把确定的温度归于离子分系统.

2. 非磁粒子(为简单起见，例如点阵)在所讨论的低温范围内应实际上无热容量.

3. 磁离子分系统和点阵间的平衡必须令人满意地快速达到.

为了达到负温度,我们必须在下列条件(其中之一与上面刚列出的相同,而另两个则完全不同)下利用核磁分系统的磁性质和热性质:

1. 核磁分系统与它本身很快地达到平衡.

2. 点阵在室温下,热容量很大.

3. 核磁分系统和点阵之间足够缓慢(比如,从二分钟到几小时)地达到平衡,使得在此时间间隔内, 对核分系统的实验能够完成,就好象该分系统是绝缘的.

Pound, Purcell 和 Ramsey 在 1951 年找到了能够满足产生负温度各种条件的体系,它是由 LiF 晶体中锂离子核组成的分系统.发现这些核之间在 10^{-5}秒内达到平衡,而与点阵达到平衡却需要约二分钟或更长时间, 并且每一个核都有一个最低能级,它被外磁场分裂为仅有四个核磁态 $\left(I=\frac{3}{2}\right)$. 这些磁核之间的弱相互作用涉及光子的发射和吸收, 这是由四个态中某些态之间的跃迁产生的. 这就是说, 某一个核从一较高态到一较低态时发射一个光子, 而当核吸收这个光子时, 它将从一较低态到一较高态. 这些相互作用在平衡的完成和保持上所起的作用与气体分子间的碰撞相同.

LiF 核磁分系统实验出现的温度范围和场类似于图 18-6 中两垂直虚线之间的范围. 在这个范围内, S 和 M 两者都只是 $\mathscr{H}/T$ 的函数;因此, 在场绝热减小时, 由于 S 不变, 故 $\mathscr{H}/T$ 和M两者都不变. 内能只是T的函数, 有可观的值, 并且只在远远低于作该实验的温度上才随 T 变化. 在场绝热变化期间, dU 和 dS 两者均为零, 因此温度的表达式 dU/dS 变得不确定了. 前面对负温度的分析已经预先假定能级间距

是原子常数. 然而,对于核(或离子)磁分系统,能级间距 $\Delta\varepsilon$ 取决于 $\mathscr{H}$, 并且磁能 $g\mu\mu_0\mathscr{H}$ 不是内部的位能而是外部的位能. 为了得出有用的和适当的 T 表达式, 采用磁焓 H^*,

$$H^* = U - \mathscr{H}M. \tag{19-2}$$

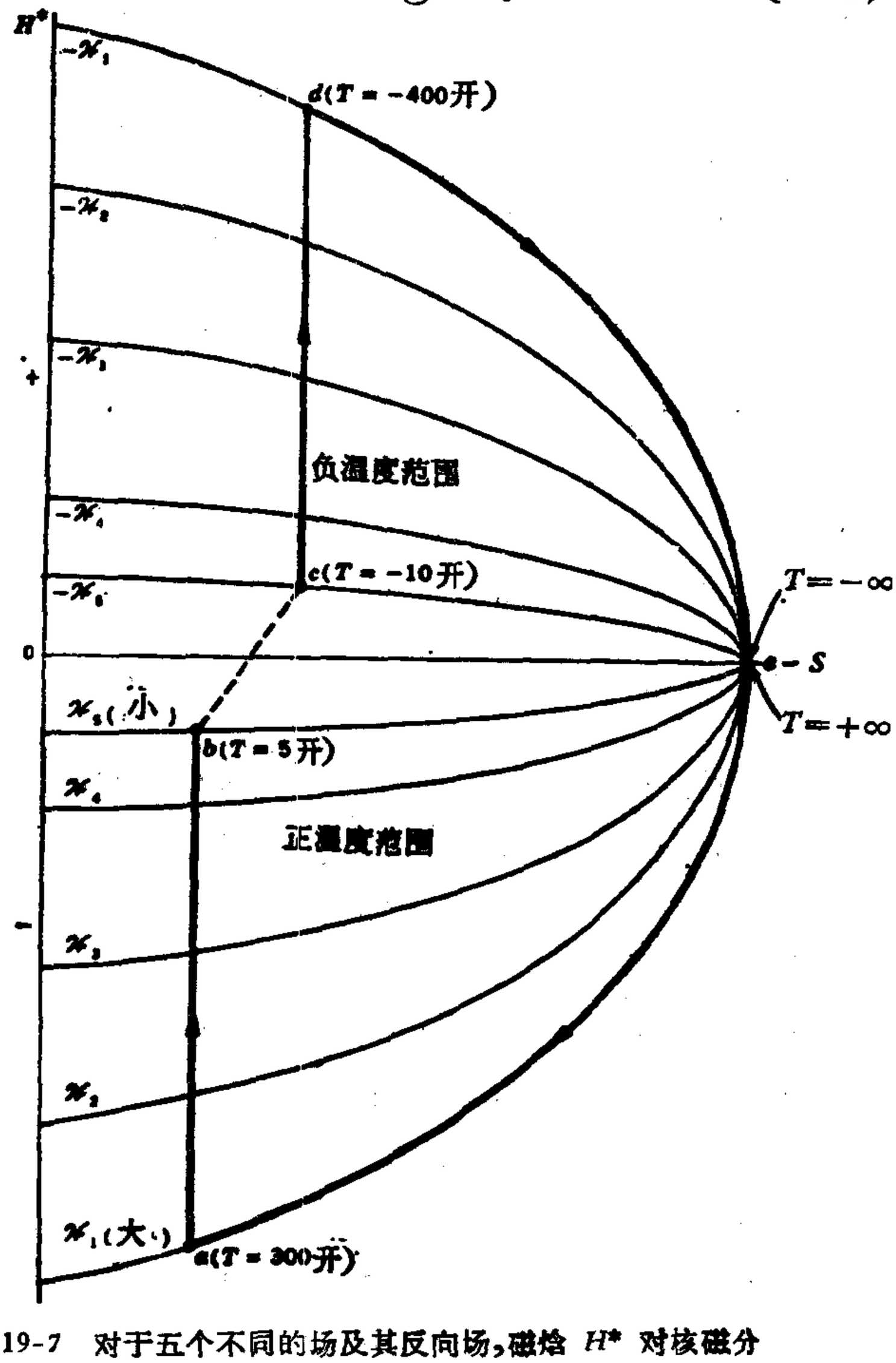


图 19-7 对于五个不同的场及其反向场,磁焓 H^* 对核磁分系统熵 S 的曲线. $a\to b$ 场绝热减小; $b\to c$ 磁场快速反向; $c\to$d 场绝热增大; $d\to e\to a$ 在恒定的大磁场下经过无限大 ($T=-\infty,+\infty$) 而致冷

由于

$$dH^* = dU - \mu_0 \mathscr{H} dM - M \mu_0 d\mathscr{H}$$
$$= TdS - M \mu_0 d\mathscr{H},$$

得出

$$T = \left(\frac{\partial H^*}{\partial S}\right)_{\mathscr{H}}. \tag{19-3}$$

选取U值为零，则 $H^* = -\mu_0 \mathscr{H} M$. 由于$M$和$S$两者都是 $\mathscr{H}/T$ 的函数，故M是S的函数，而$-\mu_0 \mathscr{H} M$ 是S和 $\mathscr{H}$ 两者的函数. 在图 19-7 中，图的下半部分是在五个不同的 $\mathscr{H}$ 值画出$-\mu_0 \mathscr{H} M$ 对S的曲线，其中最低的那条曲线(在 $\mathscr{H}_1$)是最大的场. 注意，任意恒定场曲线的斜率 $(\partial H^*/\partial S)_{\mathscr{H}}$ 就是温度 T，而在恒定的S从 $a \to b$ 的垂直线，代表从较大的场 $\mathscr{H}_1$ 绝热减小到一较小的场 $\mathscr{H}_2$，在此期间 M 和 $\mathscr{H}/T$ 保持不变. 在图 19-7 的上半部分，对于反向场，即对 $\mathscr{H}$ 的负值，画出了$+\mu_0 \mathscr{H} M$ 对S的曲线. 上半部分每一条曲线在每一点的斜率都是负的，$c \to d$ 的过程表示 $\mathscr{H}$ 的绝热增大，在此期间核分系统从 −10 冷却到 −400 开.

19-4 Pound, Purcell 和 Ramsey 实验

在 Pound, Purcell 和 Ramsey 的实验中，晶体放在约 5×10^5 安培/米的磁场中，并使之在室温 300 开达到热平衡. 在这些情况下

$$a = \frac{g_N \mu_N \mu_0 \mathscr{H}}{kT}$$
$$= \frac{2 \times 5 \times 10^{-27} \times 4\pi \times 10^{-7} \times 5 \times 10^5}{1.4 \times 10^{-23} \times 300}$$
$$= 15. \times 10^{-6}.$$

在这样的a值，布里渊函数简化为

$$B_I(a) = \frac{I+1}{3}a,$$

极化分数为

$$\frac{M}{M_{饱}} = \frac{\frac{3}{2}+1}{3} \times 1.5 \times 10^{-6}$$

$$= 1.3 \times 10^{-6}.$$

虽然这是一个极小的值,但核磁共振（nmr）方法仍能有效地指明其磁矩沿场方向的核数目与磁矩沿反方向的核数目之差.晶体放在一个小线圈之内,线圈与可变电容器串联.线圈与电容器在射频振荡器内形成共振电路，振荡器的频率可以通过调整可变电容器来改变．振荡器的输出用一个普通的调幅（AM）接收机观测．如果将振荡器的频率调到 $\nu_{核}$ 值，其中

$$h\nu_{核} = \Delta\varepsilon = g_N \mu_N \mu_0 \mathscr{H},$$

和

$$\nu(\mathscr{H} = 5 \times 10^5 \text{安培/米})$$

$$\approx \frac{2 \times 5 \times 10^{-27} \times 4\pi \times 10^{-7} \times 5 \times 10^5}{6.6 \times 10^{-34}}$$

$$\approx 10^7 \text{赫},$$

则有些其自旋平行于场的Li 核将倒置,因此它们的自旋变成反平行，同时吸收能量，而有些其自旋反平行于场的 Li 核将倒置到平行位置，同时发射能量．但由于这两个过程以相等的几率出现，并且因为其自旋平行于场的核稍多于反平行的，因而有能量的净吸收,它将从振荡器输出振幅的下降,即从调幅接收机输出的下降观察到.对于在 300 开的核分系统，输出的这种下降与一正温度相对应.

下一个步骤，即图 19-7 中 $a \rightarrow b$，是把晶体从 5×10^5 安培/米 的磁场可逆地（缓慢地） 和绝热地移到约 8×10^3 安培/米场的线圈中去,在此期间极化（平行于场）保持不变，

而温度大约降到 5 开；虽然并未试图测量这个核-自旋温度. 在 8×10^3 安培/米的场中，锂核的"磁陀螺"经受着周期约为 1 微秒的进动. 通过电容器向装着 LiF 晶体的线圈放电，磁场在 0.2 微秒的时间内反向到约 -8×10^3 安培/米的值，在这段时间内核磁体不能够跟随着场. (这种场的反向是高度不可逆的.)在图 19-7 的 $b\rightarrow c$ 过程中，在 b 处平行于场的轻微极化 (归因于在较低能态的核磁体比在某一较高能态的少)变成了与场反向的极化(在高能态的核多于在某一较低能

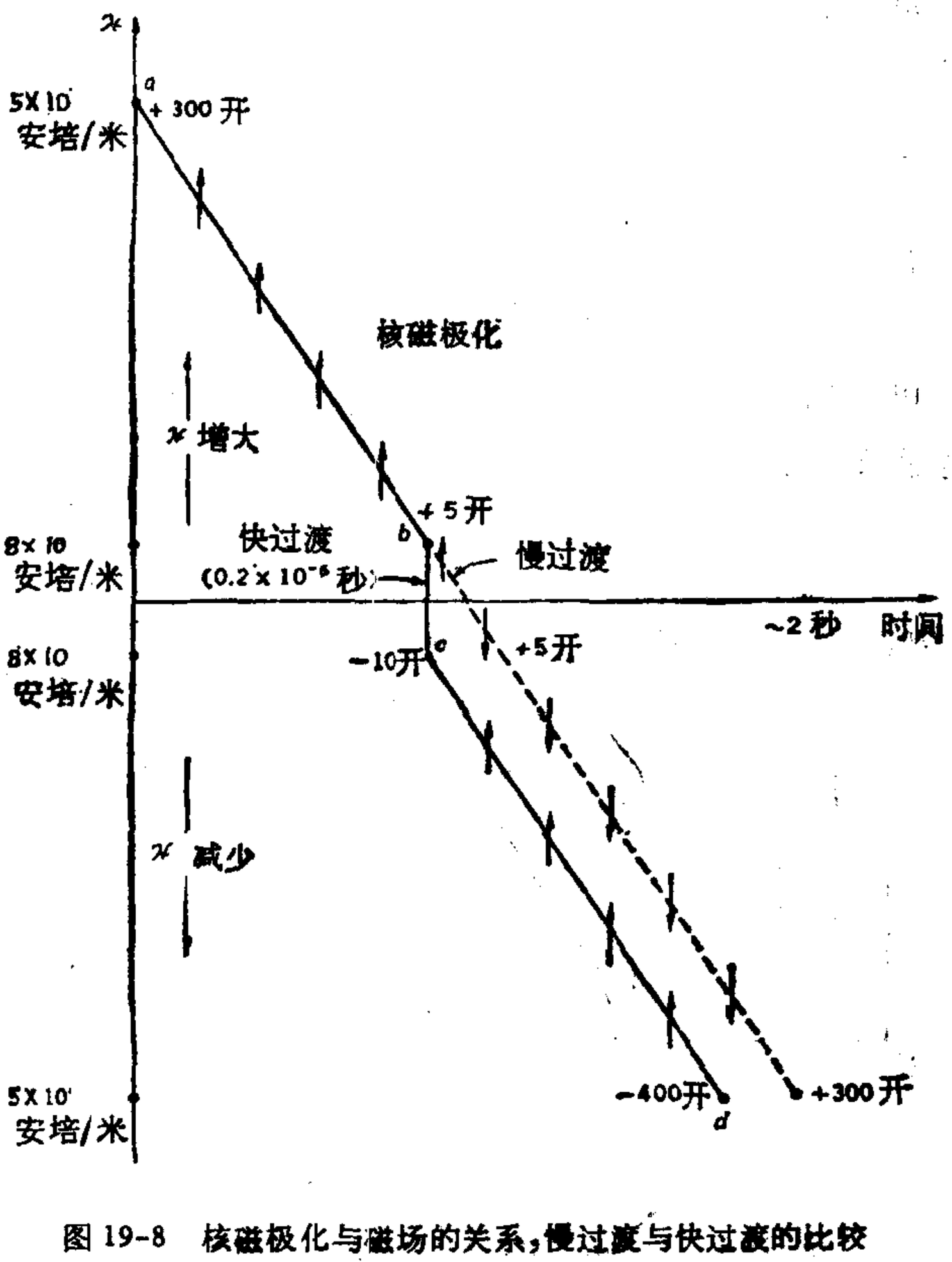


图 19-8 核磁极化与磁场的关系，慢过渡与快过渡的比较

态的)，温度约为 −10 开．下一步 $c \to d$ 代表磁场的绝热增大，这是通过把晶体放回到 5×10^5 安培/米 的反向场中完成的，在此期间温度从 −10 冷却到 −400 开．最后一步，$d \to e \to a$ 由于和点阵相互作用，不可避免地冷却了，其间温度从 −400 开减为 $-\infty$(与 $+\infty$ 相同)，然后再回到 +300 开．

实验的成功取决于能否在小于拉莫尔进动周期的时间内实现场的反向，以及能否在比核分系统与点阵间达到平衡的弛豫时间更短的时间内使晶体恢复它的位置．场与时间的象征图如图 19-8 所示，图中比较了快过渡(负温度)和慢过渡的结果．小箭头指明 Li 核分系统的磁极化．

当核分系统处于负温度的二分钟的周期内，核磁共振装置的调幅接收机指出，ν_{ar} 的信号增大了，这表示来自 Li 核的能量净发射，从而证明了负温度是存在的．

图 19-9 指出，在 Pound, Purcell 和 Ramsey 实验期间，能级间距和布居的变化，按照作者的看法，这个实验应属现代最有意义的实验之列．

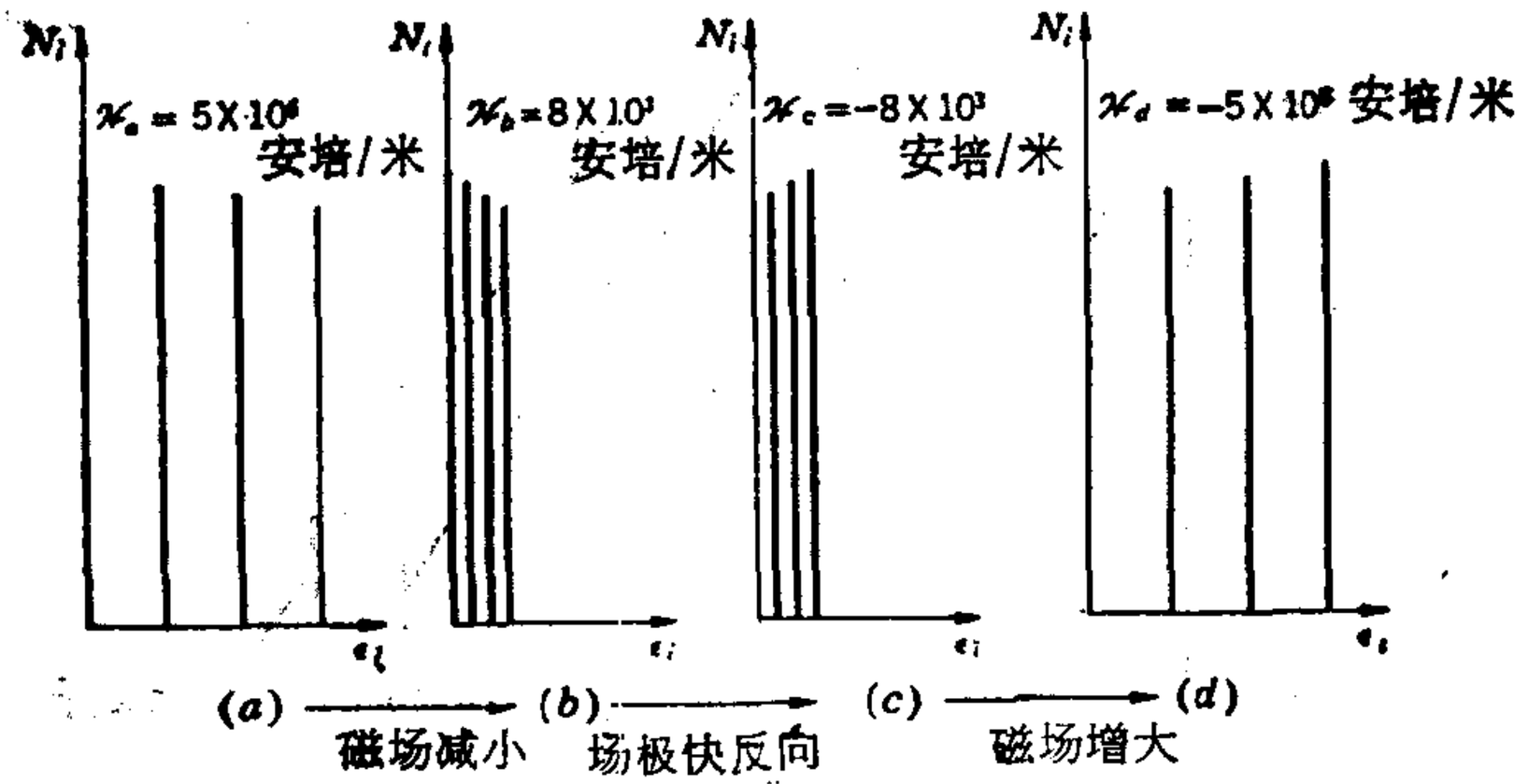


图 19-9 Pound, Purcell 和 Ramsey 实验的步骤

19-5 负温度热力学

经典热力学在负温度时有某些特有的曲解，但大部分和正温度时相同。以熵原理为例，它表明伴随着自然的不可逆过程的全部熵变之和为正。假设如图 19-10*a* 所示，Q 单位热量从比如温度为 -50 开的热库离去，并进入比如温度为 -100 开的冷库。（记住，最热的负温度为 -0，而最冷的负温度为 $-\infty$）由于热量离开热库，熵变为 $-Q/-50$；反之，冷库的熵变为 $+Q/100$。总熵变为

$$\frac{-Q}{-50}+\frac{Q}{-100}=\frac{Q}{100},$$

它是正的，正如在正温度时那样。

在图 19-10*b* 中，试图模仿热机的运转方式，但只是在负温度而已。由于按照开尔文温标的定义

$$\frac{Q_H}{Q_C}=\frac{T_H}{T_C}=\frac{-50}{-100}=\frac{1}{2},$$

所以当 Q_H 单位热量离开热库时，应有两倍之多的热量进入

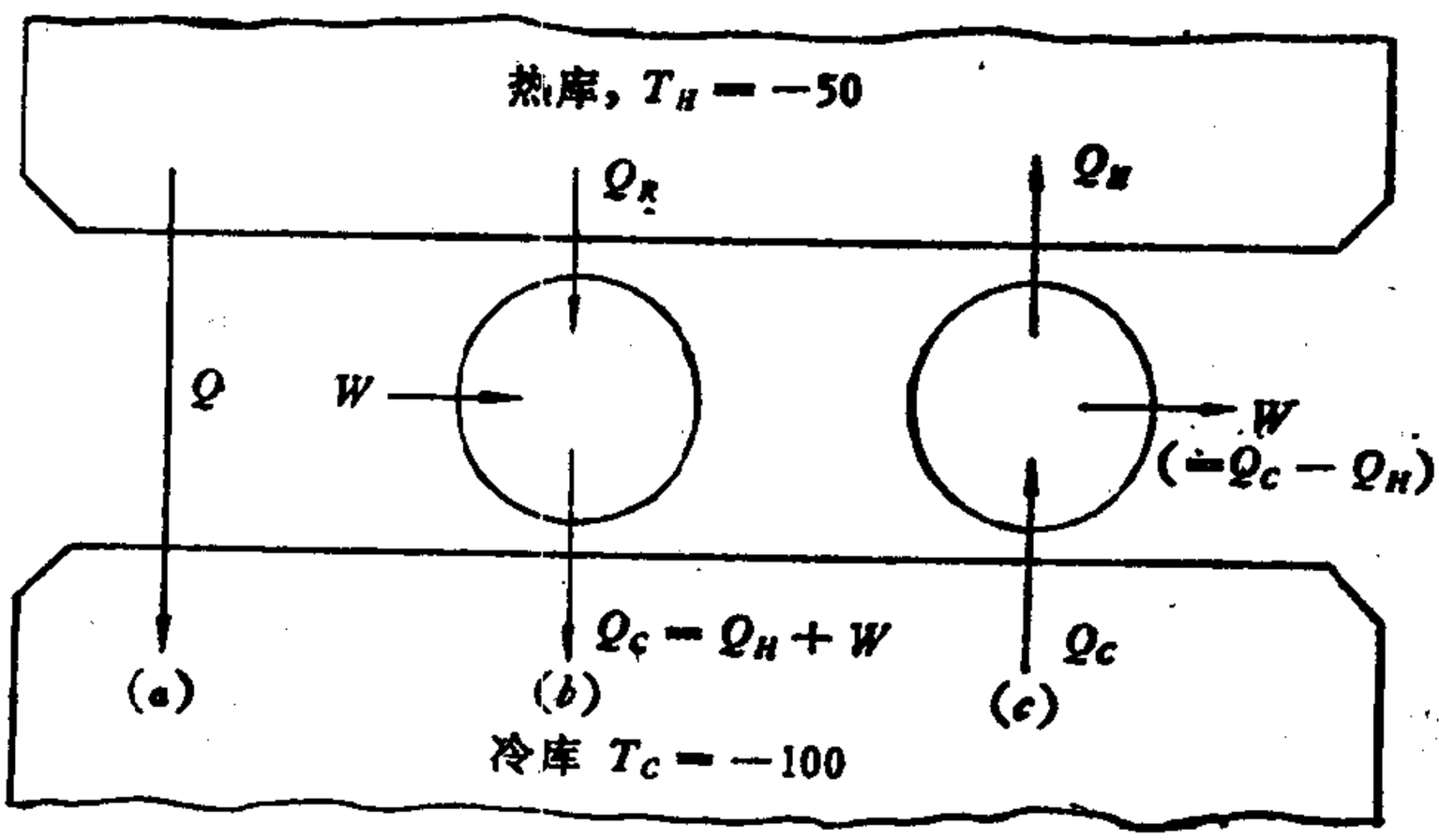


图 19-10 （*a*）在温度减小方向的自发热流。（*b*）一种昂贵的装置，做一些根本无需装置的事情。（*c*）一部热机，把来自冷库的热量 Q_C-Q_H 完全转变为功

冷库.因此,为了不违反能量守恒原理,不是机器作功W,而是必须对机器作功. 但是,图 19-10*b* 中描绘的装置, 对于完成一件根本无需任何装置的工作而言是昂贵的. 因为如果你希望做的一切只是使热量进入冷库,那么只要让 Q_H 自然地从热库流入冷库就足够了.

热机在负温度库之间运转, 为了从热机的输出中得到W单位的功,必须采用如图 19-10*c* 所示的装置,其中从冷库取出 Q_C 单位的热量(好像它是一个致冷机).然后将有较少的热量 Q_H 进人热库,其余的可以用来作功. 但是热库是可以免除的,因为 Q_H 单位的热量会自然地流回冷库.净结果是,从冷库提取了 $Q_C - Q_H$ 单位的热量,并完全转变为功,这违背了第二定律的开尔文-普朗克表述. 这是被负温度体系违反的唯一的经典物理原理——但这是一个重要而有趣的原理.

迄今为止, 负温度体系的唯一实际应用是用于微波激射器和激光器的快速膨胀场. 将来关于热机和致冷机的实验或许会在负温度上完成. 这样, 当一名工程师将真正是令人高兴的事情.

19-6 热力学第三定律

我们已经看到怎样用焦耳-开尔文效应在低于 5 开的温度产生液氦. 然后, 液氦的快速绝热气化使温度进一步降低到约 1 开 (用液 ^4He) 和约 0.3 开 (用液 ^3He). 再用磁热效应把顺磁化合物(磁离子分系统加上点阵)的温度降到约 0.001 开. 从原则上说, 重复地使用磁热效应还有可能使物质达到更低的温度. 于是,在原先的磁场等温增大之后,可以利用磁场的第一次绝热减小使物质中大部分的温度为 T_{f1}, 它们对于下一次物质中少部分的等温磁化来说可以用作热库. 第二次磁场绝热减小会产生更低的温度 T_{f2}, 依此类推. 在这方

面，很自然地会产生一个问题，是否可以用磁热效应使物质冷却到绝对零度.

实验表明，一切致冷过程的基本特点是，达到的温度越低，再要降低就更为困难. 例如，液体越冷，蒸气压越低，从而通过抽出蒸汽实现进一步致冷就更为艰难. 对于磁热效应也是如此：如果某次磁场减小产生的温度 T_{f1}，比如，为原来温度 T_i 的十分之一，则从与原先同样的场中作第二次减小将产生的温度 T_{f2} 也差不多是 T_{f1} 的十分之一. 在这种情形下，为了达到绝对零度需要作无限多次绝热场减小. 概括这些经验，可以表述如下：

不可能通过有限的连续过程达到绝对零度

这就是通常所说的绝对零度不可能达到原理或热力学第三定律的不可能达到表述. 正象热力学第二定律那样，第三定律也有一系列不同的或等价的表述. 第三定律的另一表述是实验的结果，它导致当 T 趋于零时，在可逆等温过程中凝聚体系熵变 ΔS_T 的计算方法. 例如，在可逆等温压缩期间，固体的熵变既可以在不同的温度 T 加以测量，也可以由第二 TdS 方程计算

$$\Delta S_T = S(T, P_1) - S(T, 0)$$

$$= -\int_0^{P_1} \left\{\frac{\partial V}{\partial T}\right\}_P dP.$$

由于 T 减小时 β 减小，故本例中 ΔS_T 因 T 的减小而减小. 顺磁盐在磁场可逆等温增大期间的熵变也因 T 的减小而减小，这是因为

$$\Delta S_T = S(T, \mathscr{H}_1) - S(T, 0)$$

$$= \int_0^{\mathscr{H}_1} \left\{\frac{\partial M}{\partial T}\right\}_{\mathscr{H}} d\mathscr{H},$$

且 $\mu_0(\partial M/\partial T)_{\mathscr{H}}$ 随 T 减小. 实验的证据极为强烈地支持这一观点，即只要体系是固体或液体(即凝聚系)，当 T 减小时，

ΔS_T 也减小．因此，可以接受下述原理：

当温度趋于零时，与一凝聚系的任何等温可逆过程相联系的熵变趋于零．

我们把这个定理称为热力学第三定律的能斯脱-西蒙(Nernst-Simon) 表述．自从 1907 年能斯脱的原始文献发表以来，这个表述和不可能达到表述，两者都经过了漫长的经检验的历程．它经受了三十年的实验研究和理论研究，在一切不同意见得到解决之前，在一致同意这种表述之前，这段期间是很混乱的．作为第三定律的能斯脱原始表述是，在等温过程期间，当温度趋于零时，亥姆霍兹函数变化的温度微商趋于零．他没有想到用熵，此外，他有这样的看法，即这种表述以及不可能达到表述，全可以从第二定律加上一切物质的热容量都随温度趋于零的假设导出．能斯脱还主张，这两种表述对于各类过程都是正确的，无论是可逆过程还是不可逆过程．主要由于 1927 年到 1937 年期间 Simon 的实验和论证，才使第三定律的有效范围精确了．

为了证明能斯脱-西蒙表述与不可能达到表述是等价的，需要导出伴随着等温可逆过程的熵变极限值方程．让我们回到顺磁盐，并考虑磁场的任意等熵减小，即图 19-11 的 $i \to f$．点 $(T=0,\ \mathscr{H}=\mathscr{H}_i)$ 与 i 态之间的熵变为

$$S_i - S(0,\mathscr{H}_i) = \int_0^{T_i} \frac{C_{\mathscr{H}=\mathscr{H}_i}}{T}\,dT,$$

式中 $C_{\mathscr{H}}$ 是在恒定场下的热容量，它对一场 $\mathscr{H}$ 值都是正量．点 $(T=0,\ \mathscr{H}=0)$ 与 f 态之间的熵变为

$$S_f - S(0,0) = \int_0^{T_f} \frac{C_{\mathscr{H}=0}}{T}\,dT.$$

由于 $S_i = S_f$ 和 $S(0,\mathscr{H}_i) - S(0,0) = \lim_{T\to 0}[S(T,\mathscr{H}_i) - S(T,0)]$，于是有

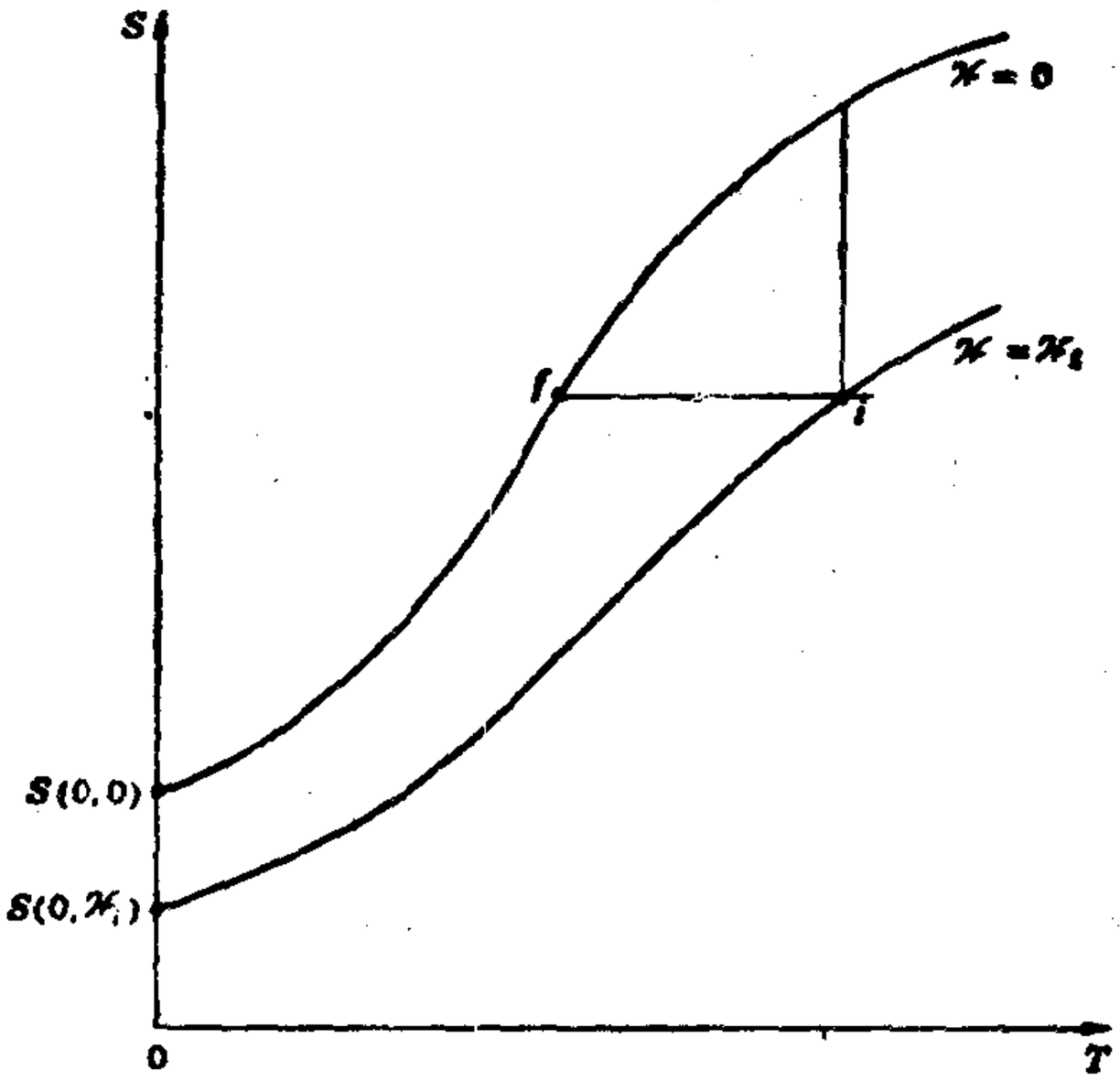


图 19-11　导出 (19-4) 式的图

$$\lim_{T\to 0}[S(T,\mathscr{H}_i)-S(T,0)]=\int_0^{T_f}\frac{C_{\mathscr{H}=0}}{T}dT$$
$$-\int_0^{T_i}\frac{C_{\mathscr{H}=\mathscr{H}_i}}{T}dT. \qquad (19\text{-}4)$$

为了证明第三定律的不可能达到表述与能斯脱-西蒙表述等价，我们按照证明第二定律的开尔文-普朗克表述和克劳修斯表述等价的同样方式着手。

令

U = 不可能达到表述正确，

$-U$ = 不可能达到表述不正确，

N = 能斯脱-西蒙表述正确，

$-N$ = 能斯脱-西蒙表述不正确。

如前，当

$$-U\supset -N \quad 和 \quad -N\supset -U$$

时，

$$U \equiv N.$$

1. 为了证明 $-U \supset -N$，假设有可能找到一个 T_i 值，它使 $T_i = 0$，从而违背了不可能达到表述．于是由 (19-4) 式，左侧应为负，从而违背了能斯脱表述．

2. 为了证明 $-N \supset -U$，假设 (19-4) 式左侧具有任意的负值，从而违背了能斯脱-西蒙表述．于是在 (19-4) 式中就有可能找到一个 T_i 值，它使第二个积分等于该负值．结果，第一个积分变为零，而 T_i 应为零，从而违背了不可能达到表述．

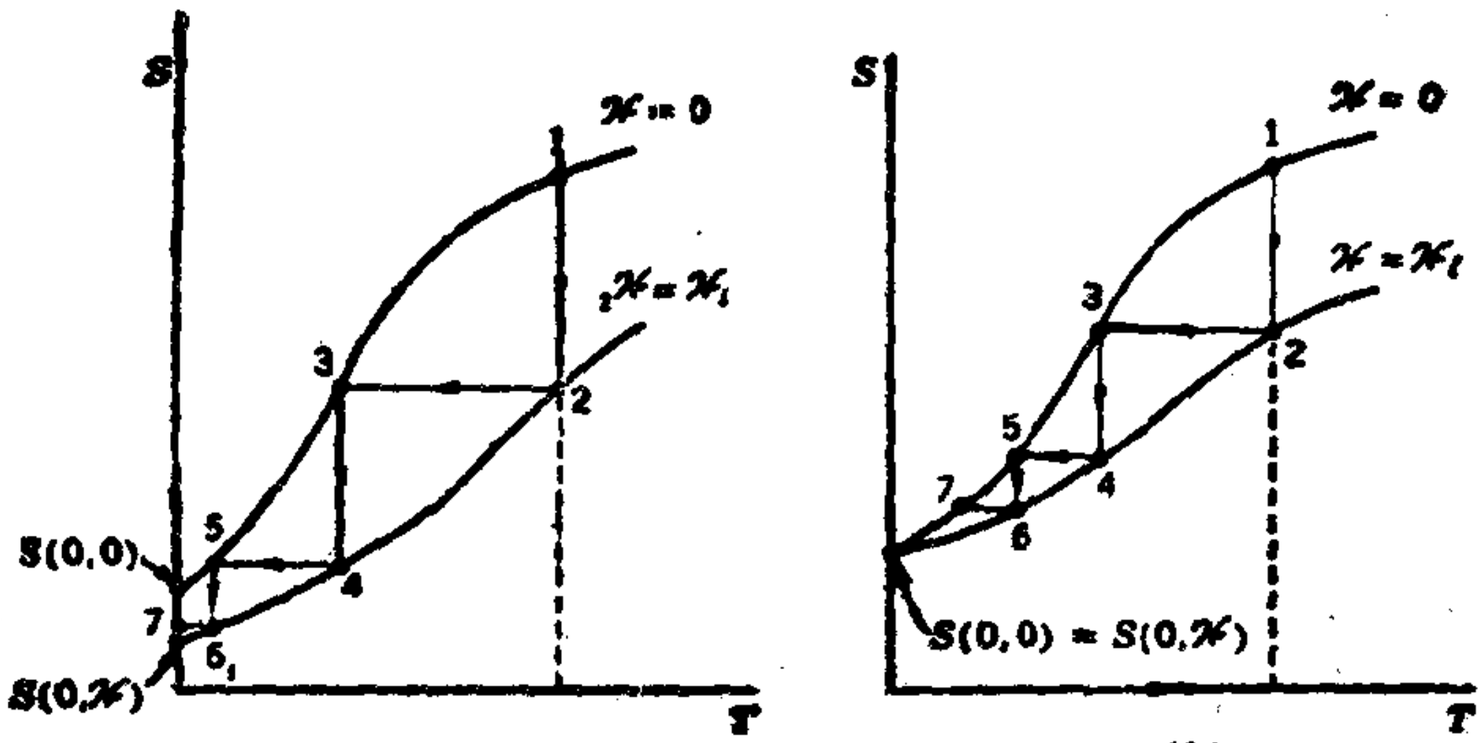
$-N \supset -U$ 的事实也可以很容易的从图 19-12*a* 看出．如果点 $(0, \mathscr{H}_i)$ 位于点 (0, 0) 之下，则绝热去磁 6→7 可用来使体系降到绝对零度．

为了完成第三定律不可能达到表述和能斯脱-西蒙表述等价的证明，人们应该研究一类体系，它在磁场等温减小期间熵减小，在磁场绝热减小期间温度减小，例如处于居间态的超导体．然而，由于证明的进行完全与以往相同，重复这些细节并无所获．

在 U 和 N 等价的证明中，引用顺磁物质只是为了方便和具体．把符号稍加变动，同样的证明适用于任何不管什么样的体系，因为所有体系都有可能在经过等温可逆的熵减少之后，紧接着经过可逆绝热的温度减小．此外，能斯脱-西蒙表述也适用于处在冻结亚稳平衡态的物质，只要所述的等温过程不扰乱这个冻结的平衡态即可．

参看图 19-12*b*，在等温过程 1→2 中熵减少，而在3→4过程中熵又一次减少，依此类推．如果把体系在绝对零度的熵称为零点熵，则第三定律的第三种等价的表述如下：

不可能通过有限的连续过程使体系的熵减少到它的零点值



(a) (b)

图 19-12 (*a*) 如果第三定律的能斯脱-西蒙表述不对，可以利用过程 5→6 和 6→7 来达到绝对零度. (*b*) 表明第三定律三种表述等价的图

第三定律全部三种表述的等价在图 19-12*b* 中显而易见.

有很多物理学和化学的事实证实了第三定律. 例如，把克拉珀龙方程

$$\frac{dP}{dT}=\frac{s^{(f)}-s^{(i)}}{v^{(f)}-v^{(i)}}$$

与低温下发生的相变联系起来，则因为对于一级相变 $v^{(f)}-v^{(i)}$ 不为零，所以表述

$$\lim_{T\to 0}(s^{(f)}-s^{(i)})=0,$$

意味着

$$\lim_{T\to 0}\frac{dP}{dT}=0.$$

这已为图 13-24 到图 13-26 中所示的固氦熔解曲线所证实. Simon 和 Swenson 的实验结果表明，

$$\frac{dP}{dT}=0.425T^7,$$

所以实际上固态 ^{4}He 的 dP/dT 极快地趋于零.

在物理学、化学和统计力学的很多领域中，第三定律还有许多其他的应用. 对于进一步的学习，向读者推荐 Simon 和 Guggenheim 的著作.

对绝对零度不可能达到的事实毋需疑虑。把 5×10^{8} 开的温度表示为室温(300 开)的分数,为

$$\frac{5\times10^{-8}}{3\times10^{2}}\approx10^{-10}.$$

因此,低温学已经使我们达到了室温的百亿分之一. 太阳的温度 6000 开,只是室温的 20 倍,最热的恒星内部的温度约为 3×10^{9} 开,是室温的一千万倍,低温学仍然领先了一千倍.

向更低的温度进军的年表在表 19-1 中给出.

表 19-1 一百年来迈向绝对零度的进程

年	研究者	国籍	进展	温度,开
1860	Kirk	苏格兰	向深度致冷迈出了第一步: 达到了 Hg 凝固点以下的温度.	234.0
1877	Cailletet	法国	首次液化氧: 采用来自压强容器的节流过程,只得到薄薄的雾.	90.2
1884	Wroblewski 和 Olzewski	波兰	首次测量低温性质,使用少量的液 N_2 和液 O_2.	77.3
1898	Dewar	英国	首次液化氢: 用焦耳-开尔文效应和逆流热交换器	20.4
1908	Kamerlingh-Onnes	荷兰	首次液化氦: 采用与 Dewar 同样的方法;此后不久,减小液体上的压强,达到了 1 开.	4.2
1927	Simon	德国和英国	改进了氦液化器: 用来自压强容器的绝热膨胀,以液 H_2 预冷.	4.2
1933	Giauque 和 MacDougall	美国	首次绝热场减小:据根Giauque和Debye在1926年首次提出的原理.	0.25
1934	Kapitza	英国和苏联	用膨胀机改进了氦液化器: 无需经液 H_2 预冷即可液化氦.	4.2
1946	Collins	美国	研制了商业用的氦液化器: 用膨胀机和逆流热交换器.	2.0
1956	Simon 和Kurti	英国	首次核实验: 采用顺磁盐核台的绝热去磁	10^{-3}
1979	Ehnholm 和其他人	芬兰	达到了迄今最低的温度: 串联的核致冷器.	5×10^{-8}

习　　题

19-1 在 $\mathscr{H}M$ 图上草绘卡诺机的循环：

(a) 在正温度；

(b) 在负温度；

(c) 卡诺机为什么不可能在一负温度库和一正温度库之间工作.

19-2 假设顺磁固体的磁化由下式给出，

$$M = M_{饱} f(a),$$

式中 $a = g\mu\mu_0 \mathscr{H}/kT$. 当 $a = 0$ 时，$f(a) = 0$；当 $a \to \infty$ 时，$f(a) \to 1$. 在场从 0 等温可逆地增大到 $\mathscr{H}_i$ 期间，熵变为

$$\Delta S_T = \mu_0 \int_0^{\mathscr{H}_i} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} d\mathscr{H}$$

$$= \mu_0 \int_0^{\mathscr{H}_i} M_{饱} f'(a) \left(\frac{-g\mu\mu_0 \mathscr{H}}{kT^2}\right) \frac{kT}{g\mu\mu_0} da$$

$$= -\frac{M_{饱} k}{g\mu} \int_0^{a_i} a f'(a) da.$$

在以下情形，确定第三定律的能斯脱-西蒙表述是否正确：

(a) 居里方程：$f(a) = a$.

(b) 郎之万方程：$f(a) = \coth a - \frac{1}{a}$.

(c) 布里渊方程，$J = \frac{1}{2}$：$f(a) = \tanh \frac{a}{2}$

(d) 布里渊方程，任意的 J：$f(a) = B_J(a)$.

19-3 试用第三定律的能斯脱-西蒙表述证明：

(a) 对于可逆电池或温差电偶，

$$\lim_{T \to 0} \left(\frac{d\mathscr{E}}{dT}\right) = 0.$$

(b) 对于液态 ^4He 或 $^3H_2$ 的表面膜，

$$\lim_{T \to 0} \left(\frac{d\mathscr{S}}{dT}\right) = 0.$$

19-4

(a) 在 $T = 0$ 时，$(\partial S/\partial V)_{T=0} = 0$，及

$$\frac{\partial}{\partial V}\left[\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right]_{T=0} = 0.$$

根据这个事实，证明

$$\lim_{T\to 0}\left[\frac{\partial(1/\kappa)}{\partial T}\right]_V = 0.$$

式中 κ 是等温压缩系数。

（b）一固体的状态方程为

$$Pv + G(v) = \Gamma u,$$

式中 $G(v)$ 只是体积的函数，Γ 是常数，试证明 c_V 随着 T 趋于零而趋于零。

附录A 物理常数

常　数	符　号	约　整　值
电子的电荷	e	1.602×10^{-19} 库仑
电子的静止质量	m	9.109×10^{-31} 千克
光在真空中的速率	c	2.998×10^{8} 米/秒
真空磁导率	μ_0	1.257×10^{-6} 亨利/米
真空电容率	ε_0	8.854×10^{-12} 法拉/米
普朗克常数	h	6.626×10^{-34} 焦耳·秒
玻耳兹曼常数	k	1.381×10^{-23} 焦耳/开
阿伏伽德罗常数	N_A	6.022×10^{23} 摩尔$^{-1}$
法拉第常数	N_F	9.648×10^{4} 库仑/摩尔
玻尔磁子	μ_B	9.274×10^{-24} 焦耳/特斯拉
核磁子	μ_N	5.051×10^{-27} 焦耳/特斯拉
质子的静止质量	m_P	1.673×10^{-27} 千克
普适气体常数	$R=N_Ak$	8.314 焦耳/摩尔·开
斯忒藩-玻耳兹曼常数	σ	5.670×10^{-8} 瓦/米^2·开^4
—电子伏特	1eV	1.602×10^{-19} 焦耳
—原子质量单位	1u	1.660×10^{-27} 千克
—大气压	1 大气压	1.013×10^{5} 帕
—毫米汞	1 毫米汞	133.3 帕

附录 B　拉格朗日乘子法

为简单计，考虑只有四个变量 y_1，y_2，y_3 和 y_4 的函数 f，在满足约束方程

$$\phi_1(y_1, y_2, y_3, y_4) = 0,$$
$$\phi_2(y_1, y_2, y_3, y_4) = 0$$

的条件下，使 f 为极值．由于有两个约束方程，四个变量中只有两个是独立的．把函数 f 微分，并令它等于零，得

$$\frac{\partial f}{\partial y_1} dy_1 + \frac{\partial f}{\partial y_2} dy_2 + \frac{\partial f}{\partial y_3} dy_3 + \frac{\partial f}{\partial y_4} dy_4 = 0.$$

把两个约束方程微分，得

$$\frac{\partial \phi_1}{\partial y_1} dy_1 + \frac{\partial \phi_1}{\partial y_2} dy_2 + \frac{\partial \phi_1}{\partial y_3} dy_3 + \frac{\partial \phi_1}{\partial y_4} dy_4 = 0,$$

$$\frac{\partial \phi_2}{\partial y_1} dy_1 + \frac{\partial \phi_2}{\partial y_2} dy_2 + \frac{\partial \phi_2}{\partial y_3} dy_3 + \frac{\partial \phi_2}{\partial y_4} dy_4 = 0.$$

用 λ_1 乘这两个方程的第一式，用 λ_2 乘第二式，连同 f 的微分式一起，我们有三个方程：

$$\frac{\partial f}{\partial y_1} dy_1 + \frac{\partial f}{\partial y_2} dy_2 + \frac{\partial f}{\partial y_3} dy_3 + \frac{\partial f}{\partial y_4} dy_4 = 0,$$

$$\lambda_1 \frac{\partial \phi_1}{\partial y_1} dy_1 + \lambda_1 \frac{\partial \phi_1}{\partial y_2} dy_2 + \lambda_1 \frac{\partial \phi_1}{\partial y_3} dy_3 + \lambda_1 \frac{\partial \phi_1}{\partial y_4} dy_4 = 0,$$

$$\lambda_2 \frac{\partial \phi_2}{\partial y_1} dy_1 + \lambda_2 \frac{\partial \phi_2}{\partial y_2} dy_2 + \lambda_2 \frac{\partial \phi_2}{\partial y_3} dy_3 + \lambda_2 \frac{\partial \phi_2}{\partial y_4} dy_4 = 0.$$

式中 λ_1 和 λ_2 是 y_1，y_2，y_3，y_4 的未知任意函数，叫做拉格朗日乘子．把三个方程相加，得

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y_1}+\lambda_1\frac{\partial \psi_1}{\partial y_1}+\lambda_2\frac{\partial \psi_2}{\partial y_1}\right)dy_1+\left(\frac{\partial f}{\partial y_2}+\lambda_1\frac{\partial \psi_1}{\partial y_2}\right.$$
$$\left.+\lambda_2\frac{\partial \psi_2}{\partial y_2}\right)dy_2+\left(\frac{\partial f}{\partial y_3}+\lambda_1\frac{\partial \psi_1}{\partial y_3}+\lambda_2\frac{\partial \psi_2}{\partial y_3}\right)dy_3$$
$$+\left(\frac{\partial f}{\partial y_4}+\lambda_1\frac{\partial \psi_1}{\partial y_4}+\lambda_2\frac{\partial \psi_2}{\partial y_4}\right)dy_4=0.$$

待定乘子 λ_1 和 λ_2 的值可以随意选取. 我们这样选择 λ_1 和 λ_2 的值,使头两个括号是零. 这给出两个方程:

$$\frac{\partial f}{\partial y_1}+\lambda_1\frac{\partial \psi_1}{\partial y_1}+\lambda_2\frac{\partial \psi_2}{\partial y_1}=0,$$
$$\frac{\partial f}{\partial y_2}+\lambda_1\frac{\partial \psi_1}{\partial y_2}+\lambda_2\frac{\partial \psi_2}{\partial y_2}=0.$$

由这两个方程可确定 λ_1 和 λ_2 的值. 于是,剩下的方程为

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y_3}+\lambda_1\frac{\partial \psi_1}{\partial y_3}+\lambda_2\frac{\partial \psi_2}{\partial y_3}\right)dy_3+\left(\frac{\partial f}{\partial y_4}+\lambda_1\frac{\partial \psi_1}{\partial y_4}\right.$$
$$\left.+\lambda_2\frac{\partial \psi_2}{\partial y_4}\right)dy_4=0.$$

因为四个 y 中有两个是独立的,我们把 y_3, y_4 当作独立变量. 于是有

$$\frac{\partial f}{\partial y_3}+\lambda_1\frac{\partial \psi_1}{\partial y_3}+\lambda_2\frac{\partial \psi_2}{\partial y_3}=0,$$
$$\frac{\partial f}{\partial y_4}+\lambda_1\frac{\partial \psi_1}{\partial y_4}+\lambda_2\frac{\partial \psi_2}{\partial y_4}=0.$$

这两个方程加上两个约束方程共有四个方程,它们确定了 f 为极值时 y_1, y_2, y_3 和 y_4 的值.

显然,这个方法可以应用于有任意个坐标的函数,而这些坐标必须满足任意个约束方程的情况. 拉格朗日乘子法可以概述如下:

1. 写出函数的微分,并令它等于零.
2. 把每个约束方程微分,并各乘以一个拉格朗日乘子.有

多少个约束方程，就有多少个不同的拉格朗日乘子.

3. 把所有的方程相加，对和项提因子，使得每一个微分只出现一次.

4. 令每一个微分的系数等于零.

附录 C　积分 $\int_0^\infty e^{-ax^2}dx$ 的计算

$$\int_0^\infty e^{-ax^2}dx = \frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}. \tag{1}$$

要获得方程 (1)，首先必须了解，不定积分 $\int e^{-ax^2}dx$ 是不能用初等函数表示的．作适当的变量变换，可以求出这个定积分的值．方程 (1) 可以完全相等地写成

$$I = \int_0^\infty e^{-ay^2}dy, \tag{2}$$

所以，方程 (1) 和 (2) 之积是

$$I^2 = \int_0^\infty e^{-ax^2}dx \int_0^\infty e^{-ay^2}dy,$$

$$I^2 = \int_0^\infty\int_0^\infty e^{-a(x^2+y^2)}dxdy. \tag{3}$$

现在把积分变量变为极坐标 r 和 θ．于是有 $x^2 + y^2 = r^2$ 和 $dxdy = r\,dr\,d\theta$．积分区域是第一象限．所以，方程 (3) 变成

$$I^2 = \int_0^\infty\int_0^{\pi/2} e^{-ar^2} r\,dr\,d\theta = \frac{\pi}{2}\int_0^\infty e^{-ar^2} r\,dr$$

$$= \frac{\pi}{2}\int_0^\infty \left(-\frac{1}{2a}\right) d(e^{-ar^2})$$

$$= -\frac{\pi}{4a} e^{-ar^2}\Big|_0^\infty = \frac{\pi}{4a}. \tag{4}$$

方程(4)是所求定积分的平方，故该定积分为

$$I=\int_0^{\infty} e^{-ax^2}dx=\frac{1}{2}\sqrt{\frac{\pi}{a}}.$$

附录D 黎曼ζ函数

$$\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^{n-1}}{n^2}=\frac{\pi^2}{12}, \tag{1}$$

$$\zeta(2)=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2}=\frac{\pi^2}{6}, \tag{2}$$

$$\zeta(4)=\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^4}=\frac{\pi^4}{90}. \tag{3}$$

为了获得方程(1)和(2)，把函数

$$f(x)=x^2 \quad (-\pi\leqslant x\leqslant\pi)$$

展开成傅里叶级数：

$$f(x)=\sum_{n=0}^{\infty}a_n\cos nx,$$

$$a_0=\frac{1}{\pi}\int_0^{\pi}x^2dx=\frac{\pi^2}{3},$$

$$a_n=\frac{2}{\pi}\int_0^{\pi}x^2\cos nx\,dx=(-1)^n\frac{4}{n^2},$$

因而

$$x^2=\frac{\pi^2}{3}+4\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n^2}\cos nx.$$

令 $x=0$，即得方程(1)；令 $x=\pi$，即得方程(2)。

为了得出方程(3)，将

$$f(x)=x^4 \quad (-\pi\leqslant x\leqslant\pi)$$

展开成傅里叶级数：

$$a_0 = \frac{1}{\pi}\int_0^{\pi} x^4 dx = \frac{\pi^4}{5},$$

$$a_n = \frac{2}{\pi}\int_0^{\pi} x^4 \cos nx\, dx$$

$$= -(-1)^n \frac{8\pi^2}{n^2} - (-1)^n \frac{48}{n^4},$$

故

$$x^4 = \frac{\pi^4}{5} + 8\pi^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \cos nx$$

$$- 48 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^4} \cos nx.$$

令 $x = \pi$，得

$$\pi^4 = \frac{\pi^4}{5} + 8\pi^2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} - 48 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4}.$$

把方程(2)代入并解出 $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4}$，即得方程(3)。

附录 E　超流动性和超导电性

E-1　液氦 II 的超流动性

一大气压压强的氦气在 4.215 开液化。如果由液氦及与其平衡的自身蒸气组成的体系的温度低于 λ 点(2.172 开),就会形成液氦 II. 当温度进一步减小时,液氦 II 的密度降低,这表明体膨胀系数为负. 当氦经过它的 λ 点时，由于热量不可避免地漏泄到很冷的液体中去而出现的激烈的冒泡，在它的沸点中止了。这为 λ 点的达到提供了简单直观的观测方法，并表明液氦 II 有异常高的热导率.

液氦 II 最重要的性质之一是它的极反常的低粘滞性. 根据泊肃叶定律,在其他因素保持恒定时.经过管道或环状空间的液体流速反比于粘滞性，如果作为温度的函数测量液氦经过一精细环状器的流速，则得到图 E-1 的实曲线。在 λ 点，流速突然增大，从而提供了极低粘滞性的实验证据。关于质量数为 3 的氦的轻同位素,类似的实验结果如图中虚线所示. 即对于液氦 III，未曾观测到这种现象。

朗道在 1941 年发展了一种液氦II的理论来说明它的独特行为。朗道假设液氦(不是分开的氦原子)的能级由两组重叠的连续能态组成:其一代表声量子或声子的能级,另一代表涡动量子或旋子的能级。假设最低的声子能级在最低的旋子能级之下一能隙。在其他假设的基础上，朗道得以建立起量子流体力学,它很好地说明了液氦II的许多性质.

伦敦（London）从量子统计力学发展了一种同等的似乎合理的观点。他设想在 λ 点,由于一种独特类型的量子凝聚,

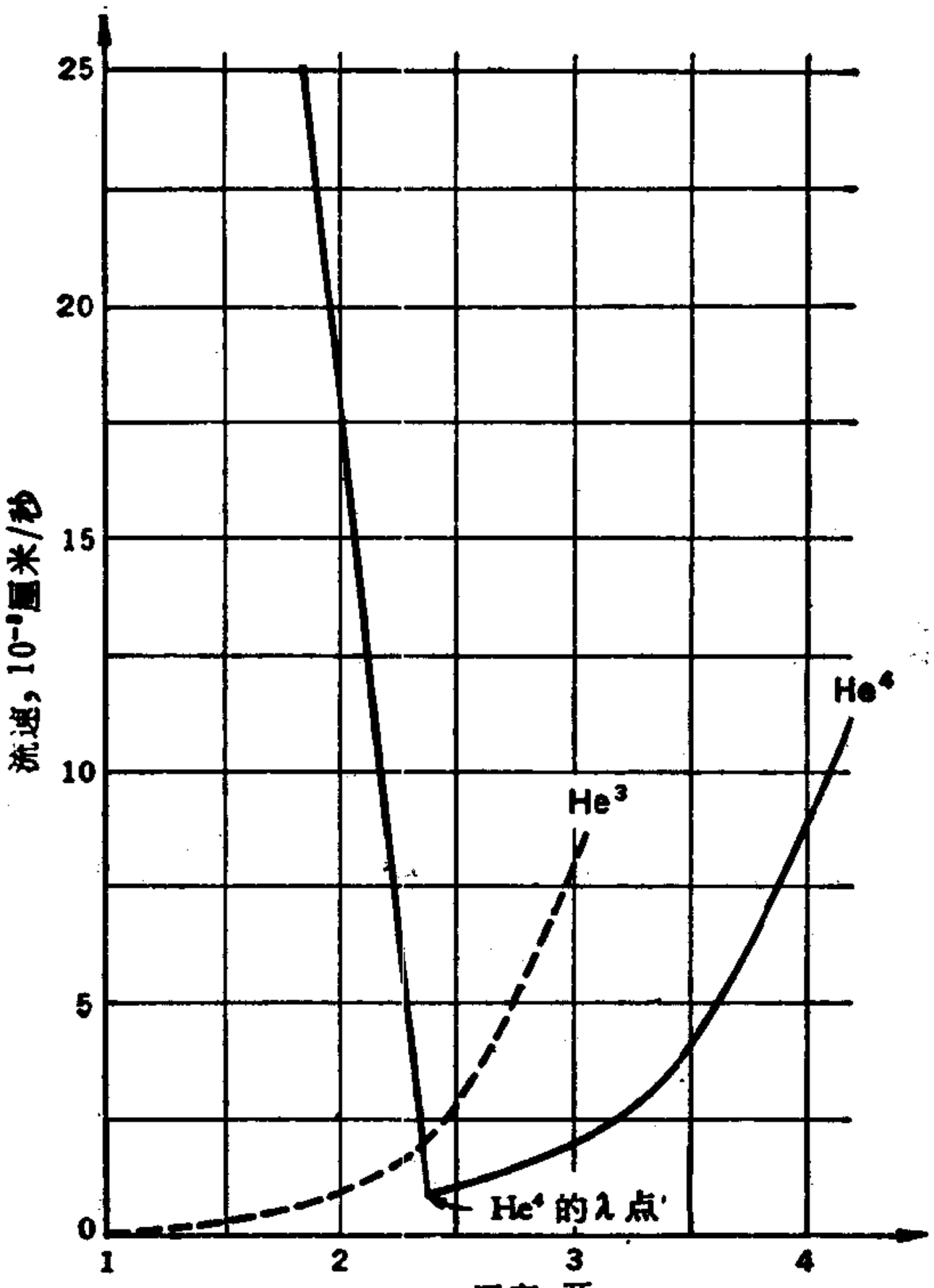


图 E-1　液氦 III 和液氦 IV 经过 7×10^{-3} 厘米环形器的流速. (D. W. Osborne, B. Weinstock B. M. Abraham, 1949)

即所谓玻色-爱因斯坦凝聚，由液氦 I 形成了液氦 II. 这种凝聚现象不象普通的凝聚那样发生在通常的空间中，而是在动量空间发生的，其中凝聚粒子具有零点能量和动量.

朗道和伦敦两种理论的许多表述都是建立在似乎合理的论证上，而不是由量子理论导出的. 这种情况由于费因曼的研究工作已经大为改善. 他在量子统计的基础上，成功地导出了朗道的能级和能隙图象，而同时保留了伦敦的玻色-爱因斯坦凝聚概念.

Tisza 用液氦II的唯象理论——通称二流体模型——以形象化的语言，重新描述了朗道和伦敦的两种观点：二流体模型不能从字面上理解它的含义，它的优点是简洁，并已证实对实验工作者极有裨益.按照这种描述，设想液氦 II 是由(1)具有正常粘滞性的正常原子，和 (2) 具有零点能量和熵可以无摩擦地穿过正常原子运动的超流体原子，所组成的混合物.

如果液氦 II 的密度为 ρ，正常部分的密度为 ρ_n，超流体部分的密度为 ρ_s，则

$$\rho = \rho_n + \rho_s. \tag{E-1}$$

在 λ 点，全部原子都是正常的，从而 $\rho_n/\rho = 1$；反之，在绝对零度所有原子都是超流的，从而 $\rho_n/\rho = 0$.

如果一圆盘或一组同心圆盘置于液氦中振荡，则振荡的振幅将因液体的粘滞性而随时间衰减. 如果这些圆盘极为紧密的靠在一起，那么许多正常原子被通过超流原子的这些盘拉动；结果，盘系统的转动惯量将取决于在所选特殊温度下正常原子的密度. 把这两个实验结果结合起来，应用似乎合理的方程，Andronikashvilli 得以测量作为温度函数的 ρ_n/ρ. 在更低的温度下，de Klerk，Hudson 和 Pellam 得以从他们测量的“第二声”(液氦 II 中的一种现象，将在后面描述)速度中推出 ρ_n/ρ 之值. 所有这些测量的联合结果如图 E-2 所示. 由图可见，直到 0.6 开 ρ_n/ρ 按 T 的四次方变化，但此后的变化复杂得多. 这是一个重要的事实，即液氦 II 的热容量和导热率在 0.6 开突然地改变了它们对温度的依赖关系. 这些事实使我们相信，在低于 0.6 开的温度下，只有声子起重要作用.

由于 ρ_n/ρ 随着温度的上升显著增大，可能会局域地(即在装有液氦 II 的容器的很小区域内)引起超流原子的临时性缺乏.如果该区域的温度上升了，那么或是有热量从外面漏泄

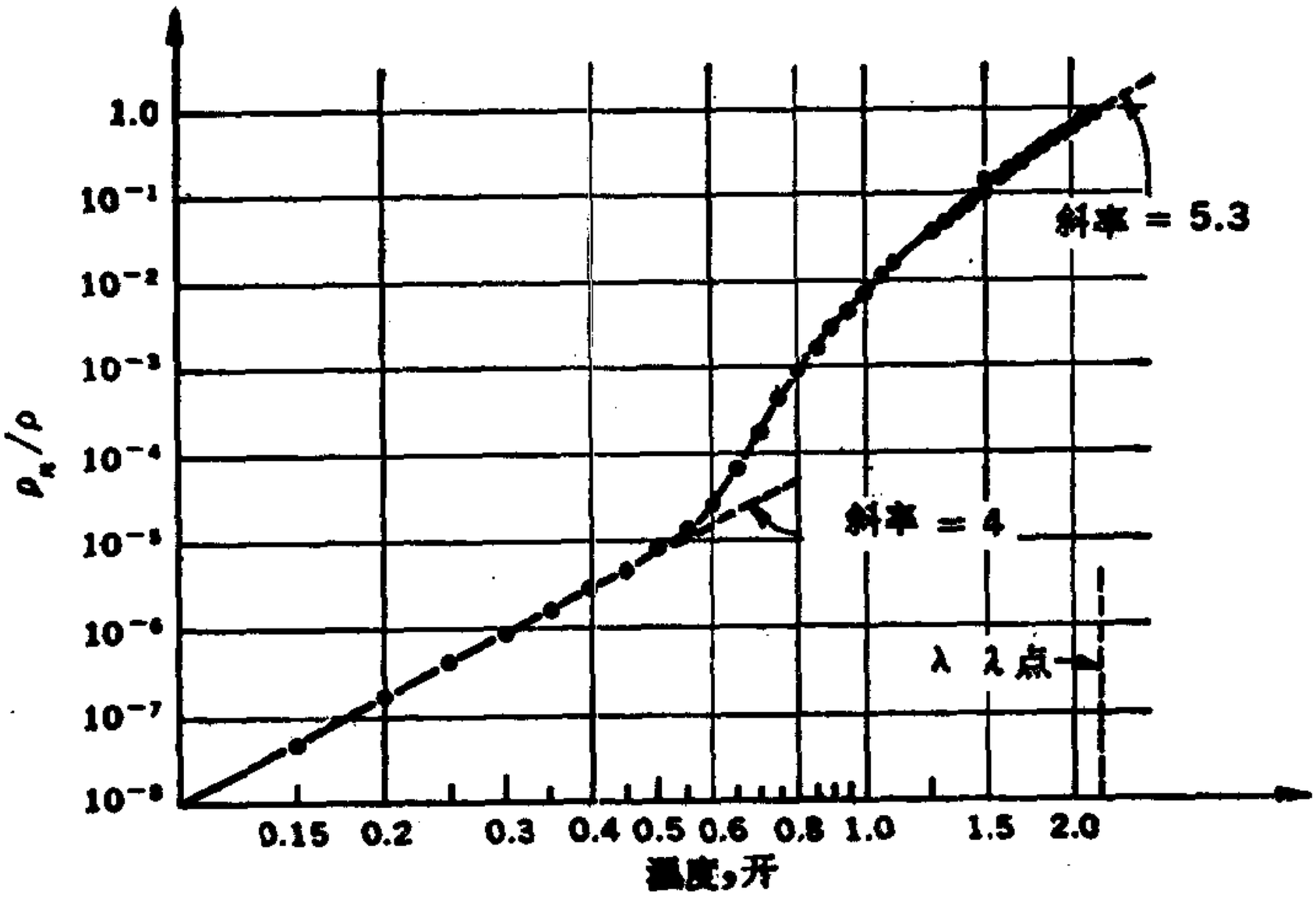


图 E-2 正常流体浓度随温度的变化. (Andronikashville, de Klerk, Hudson 和 Pellam 的测量)

进来,或是通过一电加热器补了热量. 结果,超流原子扩散到该区域之内. 超流原子相对于正常原子的这种运动是液氦 II 高得反常的导热率的原因. 这里, 质量的输运超过了热量的输运.

在液氦 4 和液氦 3 的混合物中, 某处的温度增大造成超流 He^4 原子流到另一处,但 He^3 原子并非如此, 因为液 He^3 没有超流动性.这一点曾用来增大混合物中 He^3 的浓度, 使之远远大于正常值.

E-2 喷泉效应

液氦 II 最独特的现象之一是 Allen 和 Jones 在 1938 年发现的喷泉效应. 他们观测到, 在通过一狭窄毛细管与周围液槽相连通的容器中,当电加热器向容器供给热量时,容器的液面升高, 超过了周围液槽的液面, 如图 E-3*a* 所示. 这个

效应更惊人的现象可以用如图 E-3*b* 所示的装置来表演. 在精细研磨的金刚砂晶粒之间的氦,用来自闪光的辐射加温,因压强增加引起了液氦的喷泉，曾经观测到高达 30 厘米的喷泉.

喷泉效应可以概括如下：如果容器的两室或两部分经过很狭窄的毛细管、细缝、细孔或紧密填满的粉末间的空隙等彼此连通,并且如果在某一室中的液氦 II 保持在温度 T_1和压强 P_1，那么如果在另一室中氦的温度保持在 T_2，则其压强会自动地变为 P_2，正的温度梯度导致正的压强梯度. 喷泉效应的数值量度取为

$$f = \frac{P_2 - P_1}{T_2 - T_1},$$

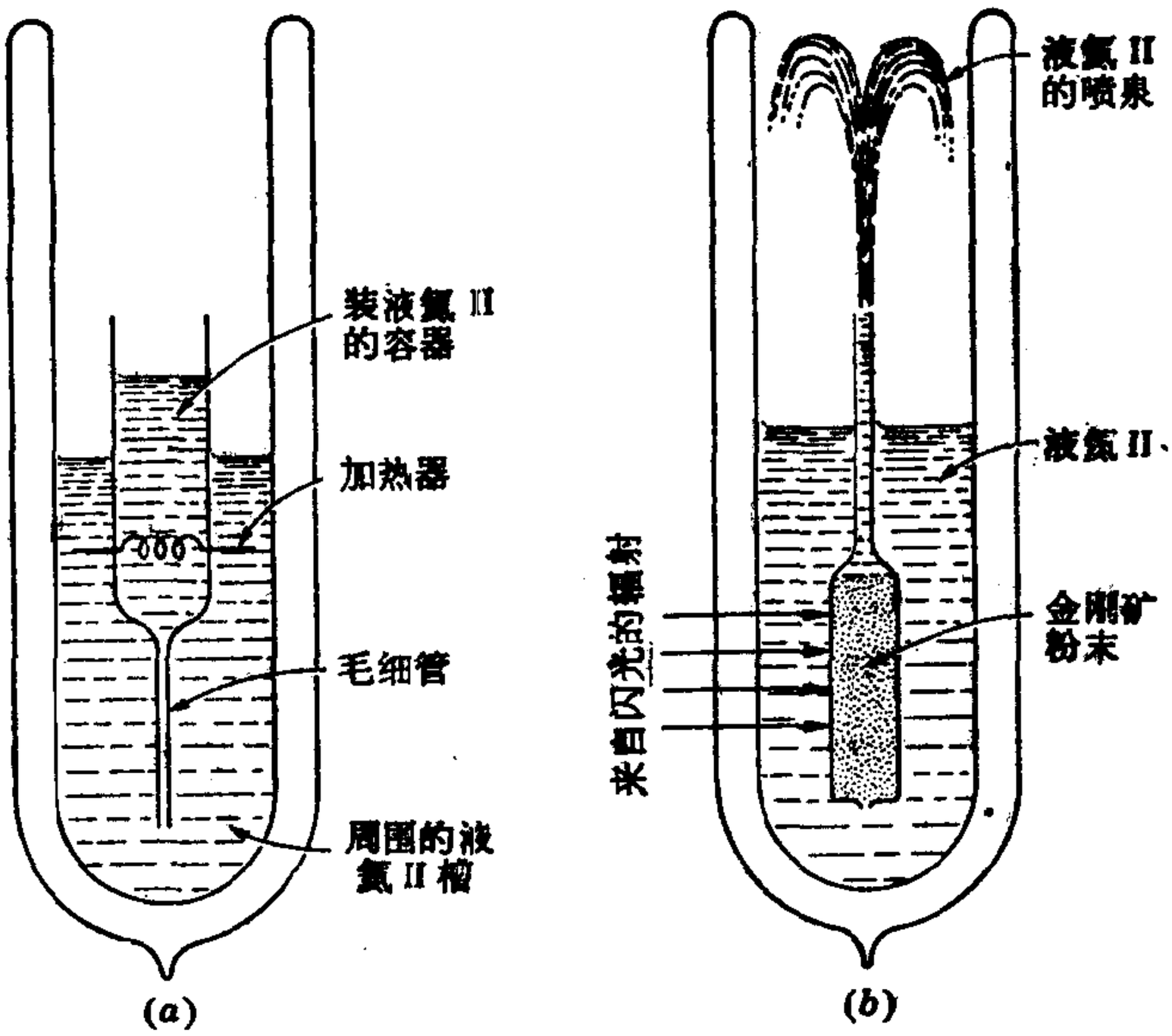


图 E-3 (*a*) Allen 和 Jones 首次观测喷泉效应的装置.
(*b*) Allen 和 Misener 显示喷泉效应的装置

或者，以后将指出为

$$f = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_g,$$

式中 g 是吉布斯函数.

当液氦 II 经过极小的孔、缝、或毛细管传输时，一般认为只有超流体原子携带着它们的零点能量和熵迁移过去了. 为了计算液氦的熵，如果选定标准状态为绝对零度，并任意地赋予该态以零熵，则由于在绝对零度液氦是唯一地由超流原子组成的，所以我们可将零熵归于超流原子. 因此，当液氦经过狭窄的空间漏泄时，无熵可损失.

假设两个各自装有液氦 II 的容器用一狭窄的毛细管相连，如图 E-4 所示. 如果借助于适当的热库使这两个容器分别保持在不同的温度 T_0 和 T_1，那么对于给定的加在一团氦气上的压强，将存在一个确定的平衡压强加在另一堆氦上. 假设两个活塞极为缓慢的向右移动，因此左侧的 P_0 和 T_0 保持恒定，右侧的 P 和 T 也保持恒定，这些是平衡值. 设右侧液氦 II 的质量为 m，增加了 dm. 假设(1)只有不携带熵的超流体原子移过毛细管，和(2)内部无摩擦，经过毛细管时无热传导，则氦的各部分经历了等温等压的可逆质量变化.

必须注意，大量的液氦 II 由于这种流动只损失了超流体原子而不损失熵，这种行为完全不同于通常经典热力学"开放体系"的行为，后者由于物质的流动是要传递熵的.

当两活塞移动时，只有超流体原子流过毛细管. 由于这些原子不携带熵，因此左侧容器内的熵分布在更小的质量上，并且有引起温度上升的趋势. 然而，温度的上升被恒定温度的热库阻止了. 因此，必定出现热量流向热库. 这就是说，当左室中的液氦 II 损失超流体原子(损失质量)时，它在经过毛细管时并未损失熵，熵是损失给热库的，数量为

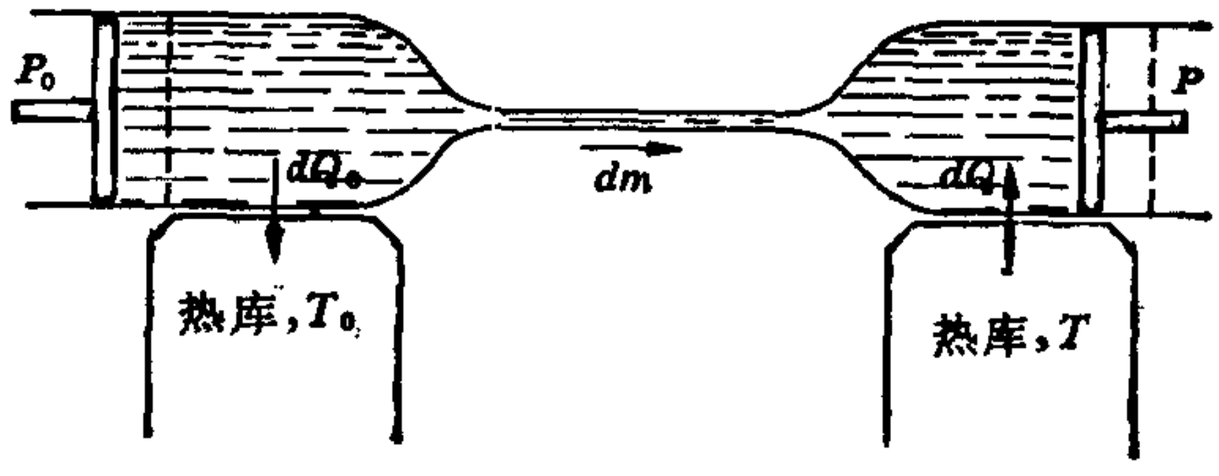


图 E-4　质量为 dm 的超流体原子的可逆传递

$$s_0(m_0 - dm) - s_0 m_0 = -s_0 dm,$$

式中 s_0 是液氦 II 在恒定温度 T_0 和恒定压强 P_0 下的比熵．由于 s_0 是 T_0 和 P_0 的函数，所以在该过程期间，它保持恒定．

热库的熵变为 dQ_0/T_0，式中 dQ_0 是从液氦到热库的热传递．由于过程是可逆的，所以全部熵变之和为零．其次要记住，物质的流动并不伴随着熵变，故有

$$\frac{dQ_0}{T_0} - s_0 dm = 0$$

或

$$dQ_0 = T_0 s_0 dm.$$

同样，对于右侧部分，它获得了 dm 克超流体原子，因此它并未从进入的原子中获得熵，而是从热库获得了熵，故有

$$dQ = T s dm.$$

考虑整个体系，

$$\text{净热传递} = T s dm - T_0 s_0 dm,$$

$$\text{净能量变化} = (u - u_0) dm,$$

$$\text{净作功} = (Pv - P_0 v_0) dm.$$

式中 u 和 v 分别表示在恒定 T 和 P 的比能和比容；u_0 和 v_0 指的是在恒定 T_0 和 P_0 的比能和比容．显然，u，u_0，v，v_0 在该过程期间全都保持恒定．

应用热力学第一定律，得出

$$Tsdm - T_0s_0dm = (u - u_0)dm + (Pv - P_0v_0)dm$$

或

$$g_0 = g. \tag{E-2}$$

考虑到左侧的 P_0 和 T_0 保持不变，而右侧的 P 和 T 变，有

$$dg = 0$$

或

$$-sdT + vdP = 0,$$

最后，

$$\boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_g = \frac{s}{v}.} \tag{E-3}$$

这就是喷泉效应方程. P 用达因/厘米^{2}表示，s 用尔格/克·度

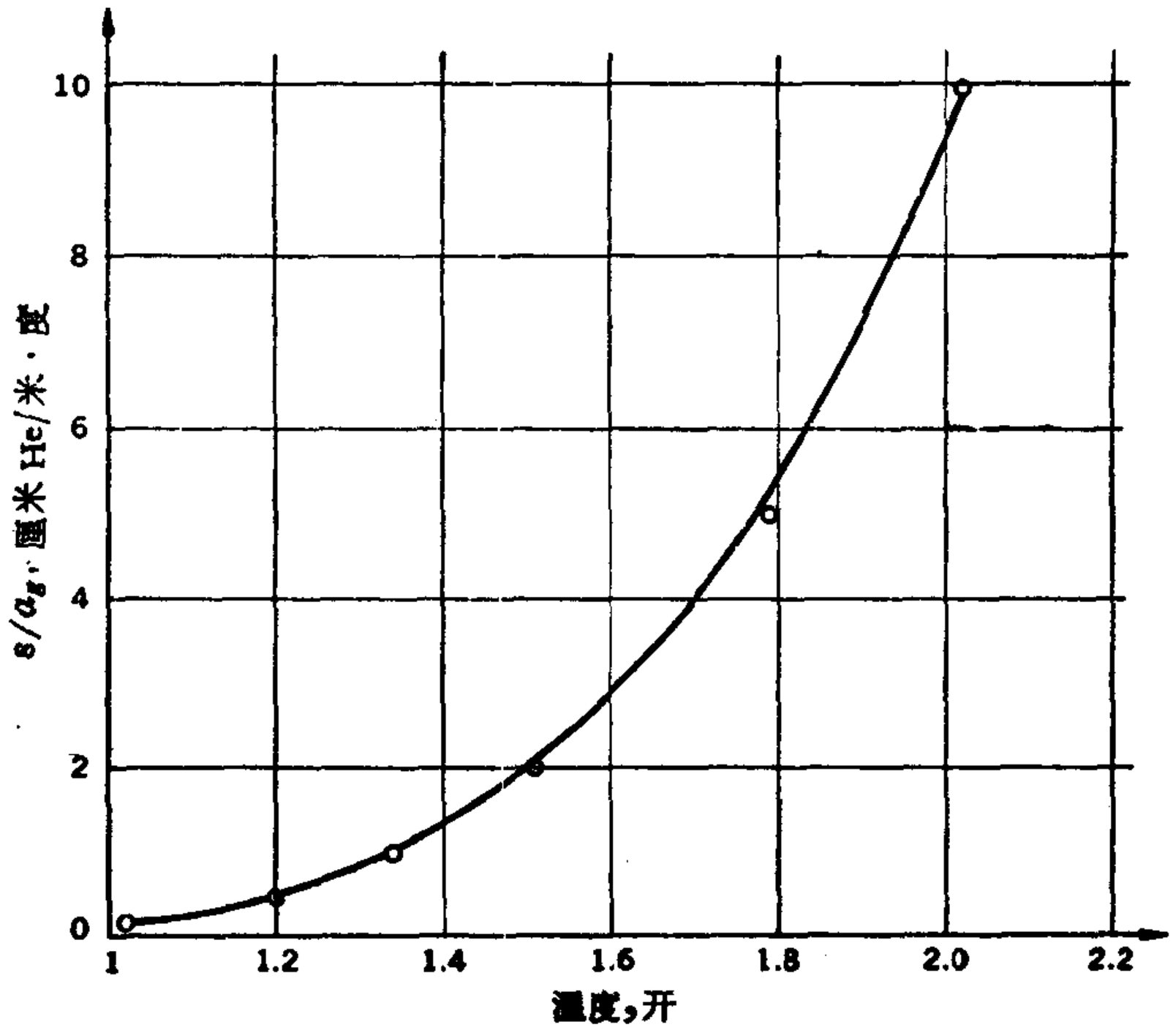


图 E-5 喷泉效应.（实验点引自 D. V. Osborne，“实验低温物理学”，324 页，1961）实曲线代表 s/a_g. （Kramers, Wasscher, Bots 和 Gorter, 1960）

表示，v 用厘米^3/克表示.如果以氦的厘米数测量压强，然后，令 y 为氦柱高度，a_g 为重力加速度，ρ 为氦的密度，则 $P = y\rho a_g$，从而喷泉效应方程可以写为

$$\left(\frac{\partial y}{\partial T}\right)_g = \frac{s}{v\rho a_g} = \frac{s}{a_g}. \tag{E-4}$$

根据比热的数据可以计算熵的值，即

$$s = \int_0^T \frac{c\,dT}{T}.$$

喷泉效应压强的测量应加以修正，还要计及较热容器中增大的蒸气压．当作了这种修正(它可以多达百分之十)后，实验结果与计算的熵值极为相符，如图 E-5 所示。

E-3 第二声

根据液氦 II 的二流体理论，正常原子数与超流体原子数之比强烈地依赖于温度．快速局域温度涨落引起比值 ρ_n/ρ_s 的快速局域变化．但是，和式 $\rho_n + \rho_s = \rho$ 不变．普通的纵波(第一声)是在媒质各处 ρ 涨落的传播．Tisza 和朗道各自独立地预言，在 ρ 不变时，比值 ρ_n/ρ_s 的涨落会经液氦 II 传播，这称为第二声.可以按另一种方式比较第二声和第一声：在第一声中，正常原子和超流体原子的振动一起经媒质传播；反之，在第二声中，正常原子和超流体原子的振动彼此相对传播.

在液氦中通过振动活塞可以产生第一声，并且一经产生，就以速率 w_1 传播，与经典物理学定律相符，除非 $\gamma = 1$ 以及在压缩和稀疏之间不存在温度差．w_1 随温度的变化如图 E-6 所示．由图可见，在 λ 点出现了显著的斜率不连续。

第二声可以通过温度脉冲产生，或者也可以通过一个适当的电流在扁平圆盘状加热器中引起周期性的温度涨落来产

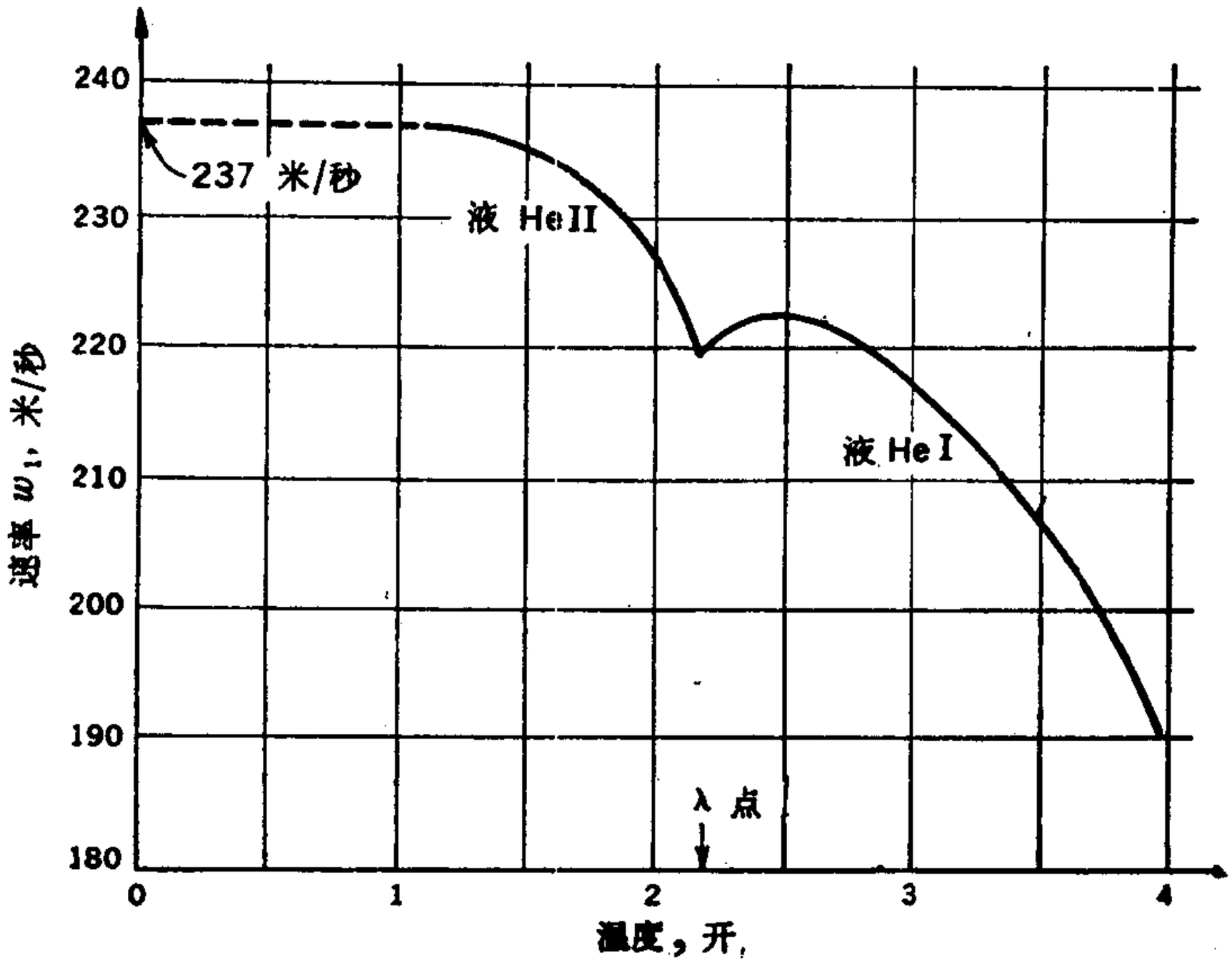


图 E-6　液氦中第一声的速率．（Van Itterbeck 和 Forrez，1954）

生．这种方法很简单，但缺点是要不断地供给热量，它会不断沸腾液氦．为了避免这一点，已经发现，在稳定磁场上迭加交变场引起的顺磁盐温度变化有可能产生第二声．在这些条件下，温度交替地在周围温度之上或之下涨落，不存在净热量输入．

Peshkov 首次测量了第二声的速率，最近代的测量是由 de Klerk，Hudson 和 Pellam 完成的．在某些测量中，稳态的第二声波是在缠绕着电阻线的两扁平圆盘之间的液氦 II 圆柱中产生的．用交变电流在一个圆盘中产生所需的温度涨落，另一圆盘上的温度变化所产生的电阻涨落用来探测波节和波腹．在另一些实验中，一圆盘中的电流脉冲所造成的温度脉冲沿着圆柱传播，用电学方法测量脉冲的速度．

第二声速率的数学表达式可以采用二流体模型根据热力学定律用简单的办法导出. 考虑一截面积为 A，温度为T的无限长液氦 II 柱体. 假设在柱的一端通过温度为 $T+\Delta T$ 的热源在时间 τ 内供给热量 Q. ΔT 和 τ 两者都可以选得任意小. 温度的增高 ΔT 将沿着柱体以第二声的速率 w_2 传播. 假设这种传播不出现色散和衰减. 则在时间 τ 内，长度为 $w_2\tau$，体积为 $w_2\tau A$ 的柱体受到了影响. 我们把该体积的流体称为体系，如图 E-7 中阴影区域所示.

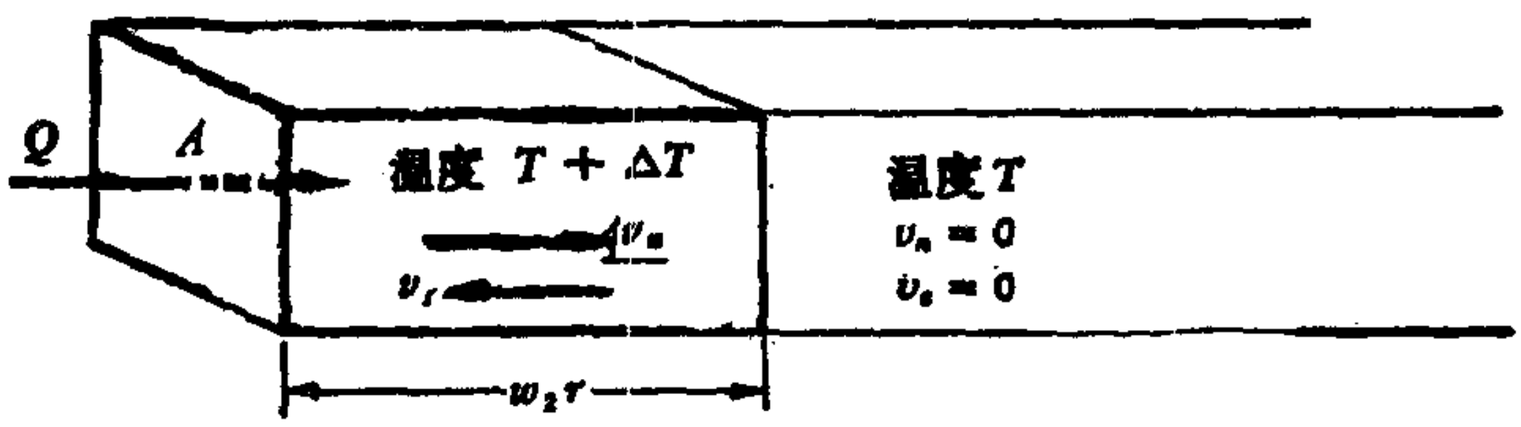


图 E-7　液氦II中第二声脉冲的传播

该体系与液氦其余部分之不同不仅在于温度，还在于正常原子和超流体原子的运动. 正常原子在传播方向的速度为 v_n，超流体原子在相反方向的速度为 v_s，单位体积的总动量为 $\rho_n v_n + \rho_s v_s$，其中 ρ_n 和 ρ_s 分别是正常原子和超流体原子的密度，总密度 ρ 等于 $\rho_n + \rho_s$. 在第二声传播时，单位体积的总动量为零，与第一声不同.

如果H是体系温度增加 ΔT 所需的热量，则

$$H = \rho c w_2 \tau A \Delta T, \qquad \text{(E-5)}$$

式中 c 是体系的比热容. 如果在时间间隔 τ 之后，关闭热源，则温度升高以及正常原子和超流体原子相对运动的区域会在该流体的邻近各点相继出现，从而以速率 w_2 传播. 能量H不在某处出现，就会在另一处出现. 因此，我们可以谈到热流，但不要把它和对流或传导电流混淆起来. 热量H使正常原子数

稍有增加，从而超流体原子数稍有减少．因此，更有理由把该表达式称为激发能流（excitation-energy current）。

由于温度增加对体系熵变的贡献是

$$\Delta S = \rho c w_2 \tau A \int_T^{T+\Delta T} \frac{dT}{T}$$

$$= \rho c w_2 \tau A \ln\left(1 + \frac{\Delta T}{T}\right)$$

$$= \rho c w_2 \tau A \left[\frac{\Delta T}{T} - \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta T}{T}\right)^2\right]$$

$$= \frac{H}{T}\left(1 - \frac{1}{2}\frac{\Delta T}{T}\right). \qquad \text{(E-6)}$$

由于这样数量的熵在时间 τ 经过面积 A，所以精确到 $\Delta T/T$ 一阶的熵流密度为 $H/T\tau A$．根据二流体模型，这些熵是仅由正常原子携带的，已经假设：参照绝对零度的标准状态，超流体原子具有零熵．由于密度为 ρ_n 的正常原子以速率 v_n 运动，每单位质量具有的熵为 s_n，所以熵流密度为 $\rho_n s_n v_n$．但由于 $s_s = 0$，故 $\rho s = \rho_n s_n$，因此熵流密度等于 $\rho s v_n$，或

$$H = \rho s v_n \tau A T. \qquad \text{(E-7)}$$

由（E-5）式和（E-7）式得出

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{s v_n}{c w_2}$$

和

$$\boxed{H\frac{\Delta T}{T} = \frac{\rho s^2 v_n^2 \tau A T}{c w_2}.} \qquad \text{(E-8)}$$

体系的动能 K 可以计算如下：

$$\frac{K}{w_2 \tau A} = \frac{1}{2}\rho v_n^2 + \frac{1}{2}\rho_s v_s^2.$$

但

$$\rho_n v_n + \rho_s v_s = 0$$

或

$$v_s = -\frac{\rho_n}{\rho_s} v_n;$$

由此，

$$\frac{K}{w_2 \tau A} = \frac{1}{2} \rho_n \left(1 + \frac{\rho_n}{\rho_s}\right) v_n^2 = \frac{1}{2} \rho \frac{\rho_n}{\rho_s} v_n^2,$$

和

$$\boxed{K = \frac{1}{2} \rho \frac{\rho_n}{\rho_s} v_n^2 w_2 \tau A.} \tag{E-9}$$

如果在时间 τ 之后关闭源，则该动能无损耗地经过液体．因而，在任一瞬间，都存在着体积为 $w_2 \tau A$ 的液体，其中单位体积激发的能量为 $H/w_2 \tau A = \rho c \Delta T$，单位体积的动能为 $K/w_2 \tau A = \frac{1}{2} \rho \rho_n v_n^2/\rho_s$．这两种能量都没有转换为其他形式；当它们经过液体时，两者共存，并保持不变．

为了导出第二声速率的表达式，只需要找到 $H\Delta T/T$ 和 K 之间的关系即可．设 Q 是离开 $T + \Delta T$ 源的热量，H 是使体系温度升高 ΔT 所需的热量，K 是体系的动能，则根据热力学第一定律，

$$Q = H + K.$$

源的熵变为

$$-\frac{Q}{T + \Delta T}.$$

已经指出，由于温度升高引起的体系熵变为

$$\frac{H}{T}\left(1 - \frac{1}{2}\frac{\Delta T}{T}\right).$$

通常，假设过程是可逆的，全体的总熵变为零；由此

$$-\frac{Q}{T + \Delta T} + \frac{H}{T}\left(1 - \frac{1}{2}\frac{\Delta T}{T}\right) = 0,$$

把由第一定律给出的Q值代入，得出

$$-\frac{H}{T+\Delta T}-\frac{K}{T+\Delta T}+\frac{H}{T}\left(1-\frac{1}{2}\frac{\Delta T}{T}\right)=0.$$

它给出

$$\frac{1}{2}\frac{H\Delta T}{T^2}-\frac{K}{T}=0$$

或

$$H\frac{\Delta T}{T}=2K. \tag{E-10}$$

把 (E-8) 式和 (E-9) 式的结果代入 (E-10) 式，得出

$$\frac{\rho s^2 v_n^2 \tau A T}{c w_2}=\rho\frac{\rho_n}{\rho_s}v_n^2 w_2 \tau A$$

或

$$\boxed{w_2=\sqrt{\frac{\rho_s}{\rho_n}\frac{s^2 T}{c}},} \tag{E-11}$$

这就是第二声的速率方程.

第二声速率的温度变化如图 E-8 所示. 在 1 开以上，直到几乎 2 开，速率很好的保持在约 18 米/秒的恒定值. 然后在 λ 点减小为零. 当温度低于 0.6 开时，由图可见，第二声的速率象液氦 II 的其他性质一样，经历了斜率的变化.

把第二声的速率方程和 w_2, c, s 的实验测量联系起来，de Klerk, Hudson 和 Pellam 计算了 ρ_n/ρ 的温度变化，这就是画在图 E-2 上的那些值.

E-4 第四声

在第一声中，正常原子和超流体原子一起振荡，这些振荡的传播包括压强和密度的变化，但不包括温度的变化. 在第二声中，正常原子和超流体原子彼此相对地振荡，这种振荡传

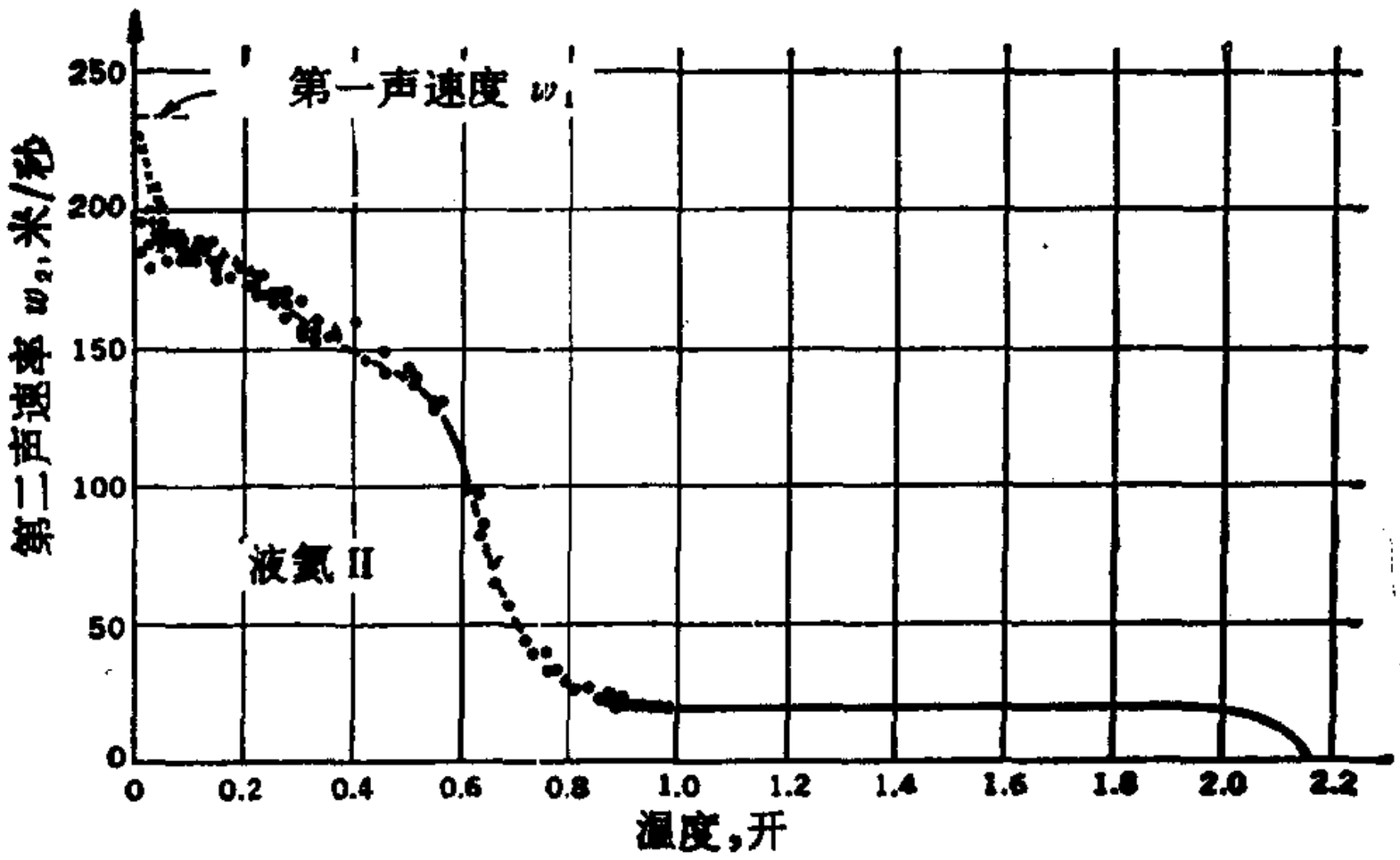


图 E-8　液氦 II 中第二声速率的温度依赖关系. (De Klerk, Hudson 和 Pellam, 1954)

播时，出现温度的变化，但不出现压强或密度的变化. 1948 年 J. R. Pellam 提出液氦 II 可以维持一种波. 在这种波中只有超流体原子经受着振荡，正常原子则固定在多孔物质的狭窄空间之中. 1959 年 Atkins 得出了同样的结论，并把这类波动称为第四声. (第三声将在下一节讨论.) 当正常原子自由运动时，第一声和第二声两者都存在. 当正常原子受到阻尼时，第一声退化为第四声，第二声则不能传播.

在 I. Rudnick 和 K. A. Shapiro 的实验中，共振器充满了密集填塞的多孔物质，对低于 10 千赫的频率它具有直径小于 0.03 毫米的沟道. 为此，采用了多细孔的滤纸和 Cr_2O_3 ("绿的红粉"). 其结果如图 E-9 所示. 由图可见，第四声的速率位于第一声和第二声的极限值之间. 具有足够精度的第四声速率由下式给出，

$$w_4 = \left(\frac{\rho_s}{\rho} w_1^2 + \frac{\rho_n}{\rho} w_2^2\right)^{\frac{1}{2}}. \qquad \text{(E-12)}$$

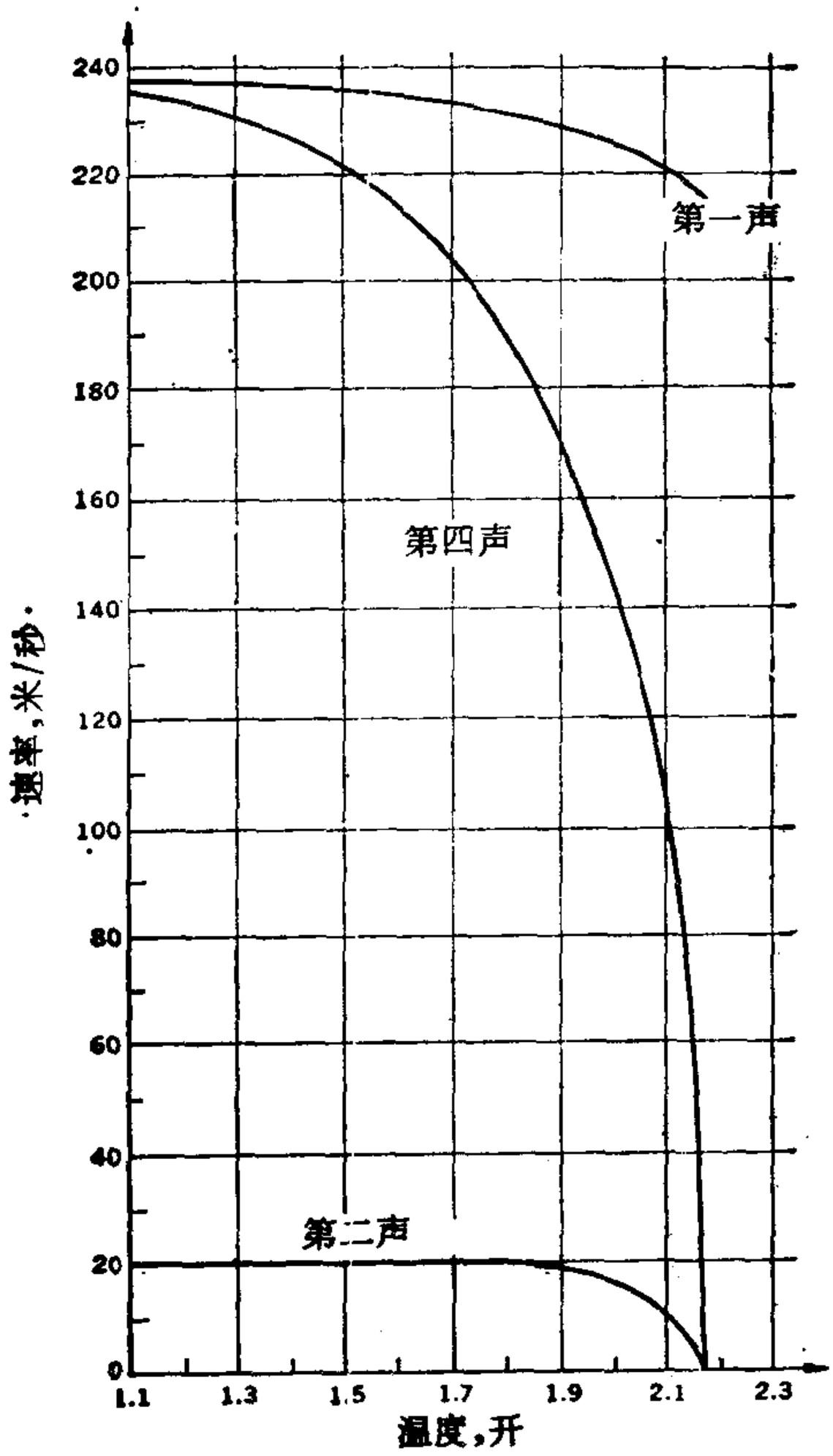


图 E-9　液氦 II 中第一声，第二声和第四声的速率．(I. Rudnick 和 K. A. Shapiro, 1964)

E-5　蠕变膜；第三声

1922 年 Kamerlingh-Onnes 观测到，在两个同轴容器(其一置于另一之内)中，液氦 II 的液面立刻变为均衡，尽管在两容器之间并不存在任何开放的或连通的管道．1936 年 Rollin 指出，这种现象归因于一层薄膜，它是在置于液氦 II 中的任

何固体的表面上形成的。膜以确定的临界速度无摩擦地从较高的液面蠕动到较低的液面，如图 E-10 *a* 到 *c* 所示。自从 Daunt 和 Mendelssohn 在英国以及 Kikoin 和 Lasarew 在苏联的首创实验开始，在设计和实现有关氦膜的种种实验中，许多物理学家曾经发挥了惊人的创造性、技能和活力。对于喷泉效应和第二声，把液氦 II 的二流体图画和热力学相结合，人们就能够推算出一些简单的方程，它们是与实验相符的。与此不同的是，还没有从理论上导出由于膜的迁移所造成的液体流速的方程，并且关于流速对例如 (1) 液面之差，(2) 从烧杯顶部(膜蠕动着越过顶部)到源液面的深度，(3) 温度，(4) 蠕动面的物质和光滑性，(5) 可能存在的温度差，(6) 充满或出空容器之一的方式，和 (7) 辐射效应等的依赖关系，没有两个实验是一致的。

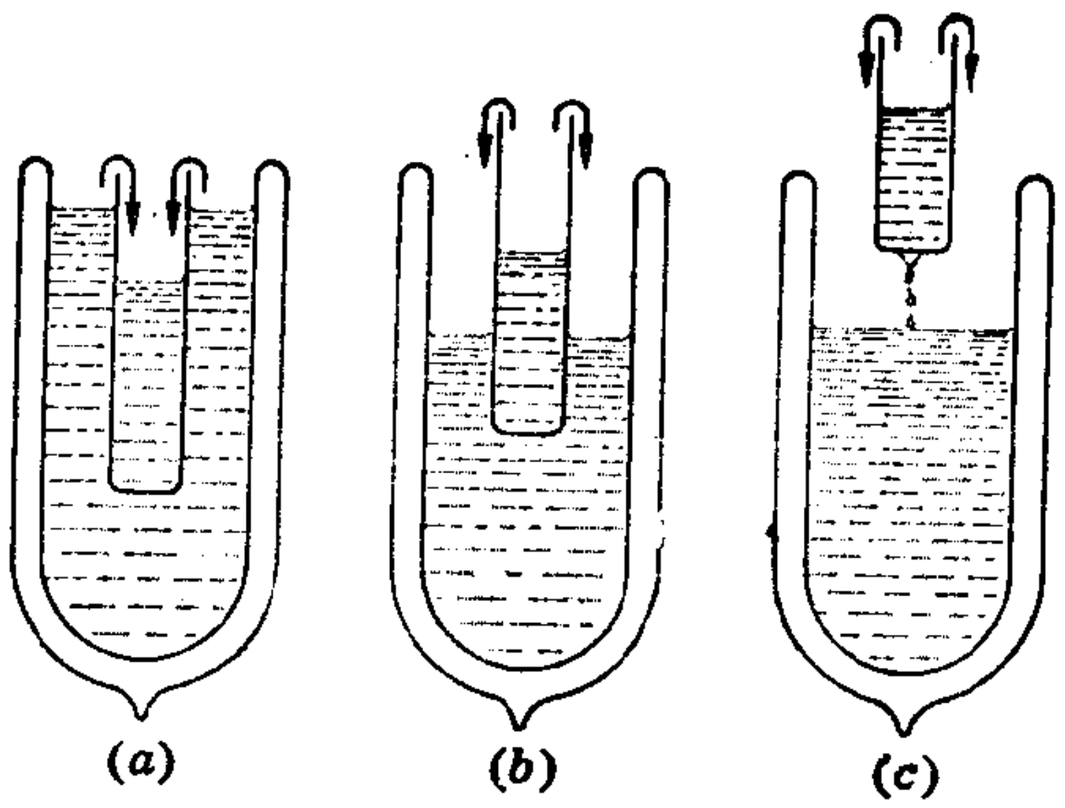


图 E-10　通过液氦 II 的蠕动膜，容器充满和出空了

关于膜蠕动速率的一系列最新实验，是 1965 年由 R. W. Selden, J. H.Werntz, P. J. Fleming 和 J. R. Dillinger 在美国威斯康星完成的，这些实验是在仔细控制的条件下进行的，其中特别强调纯度和温度的均匀。他们采用了五种稍有

不同的实验体系，体系的一切变化示意地如图 E-11 所示. 所有玻璃表面(膜蠕动着越过它)的一侧由薄壁构成，它的另一侧与液氦接触，其中温度的差别可以保持在低达约 10^{-6} 度. 在充满或出空两种情形，对于不同的温度和不同的 H 值，作为液面差 ΔH 的函数，测量周缘上每单位长度的体积的流速 R. 几个结果如图 E-12 所示. 由图可见，充满时的流速与出空时的流速不同，两者都取决于 ΔH，但并不是简单的线性关系. 不同实验之间唯一的一致是膜的转移速度在 λ 点为零，并且在采用约为 6×10^{-5} 和 15×10^{-5} 厘米^3/秒·厘米之间的数值时，

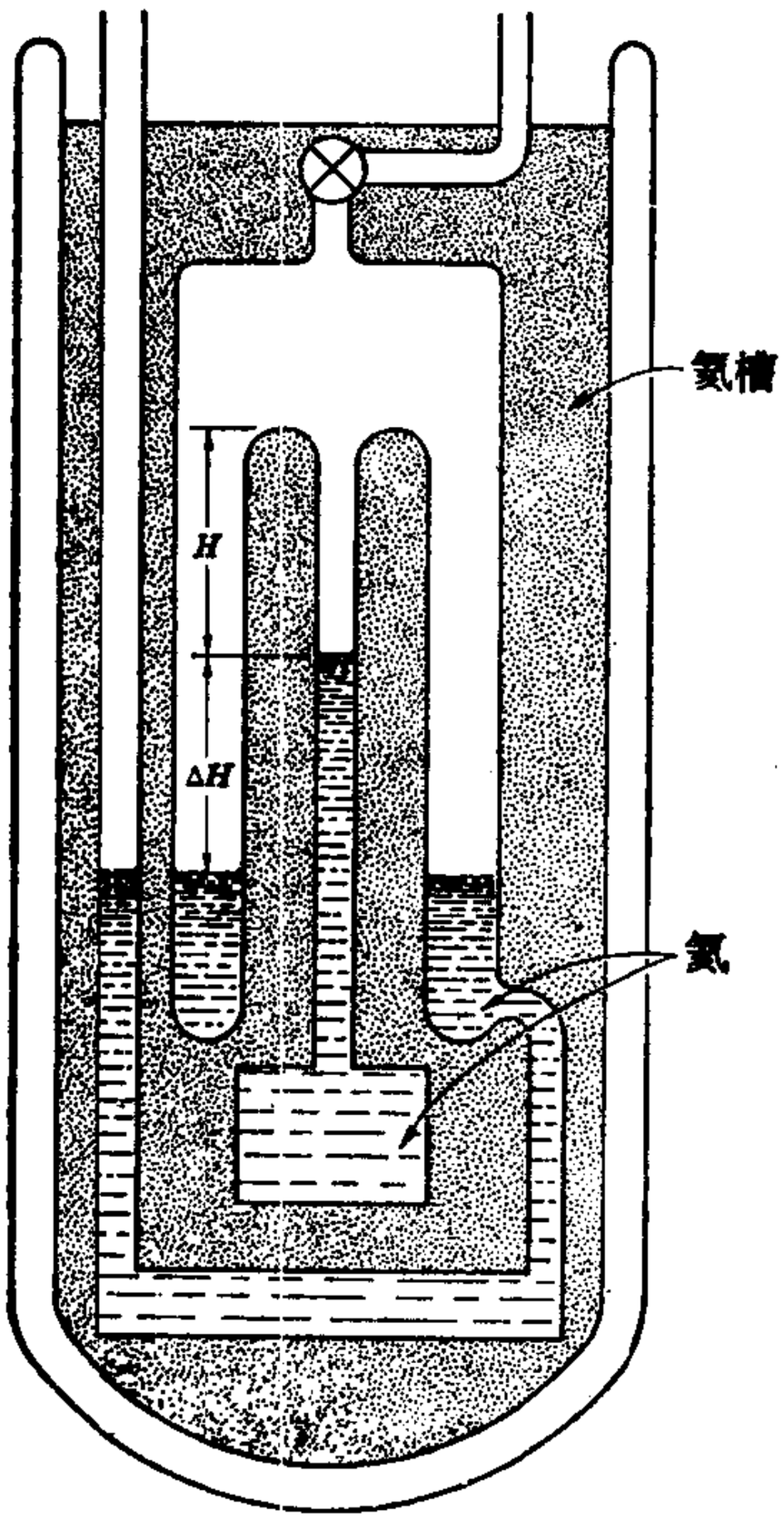


图 E-11　Selden, Werntz, Fleming 和 Dillinger (1965)
研究膜转移速度的装置的示意草图

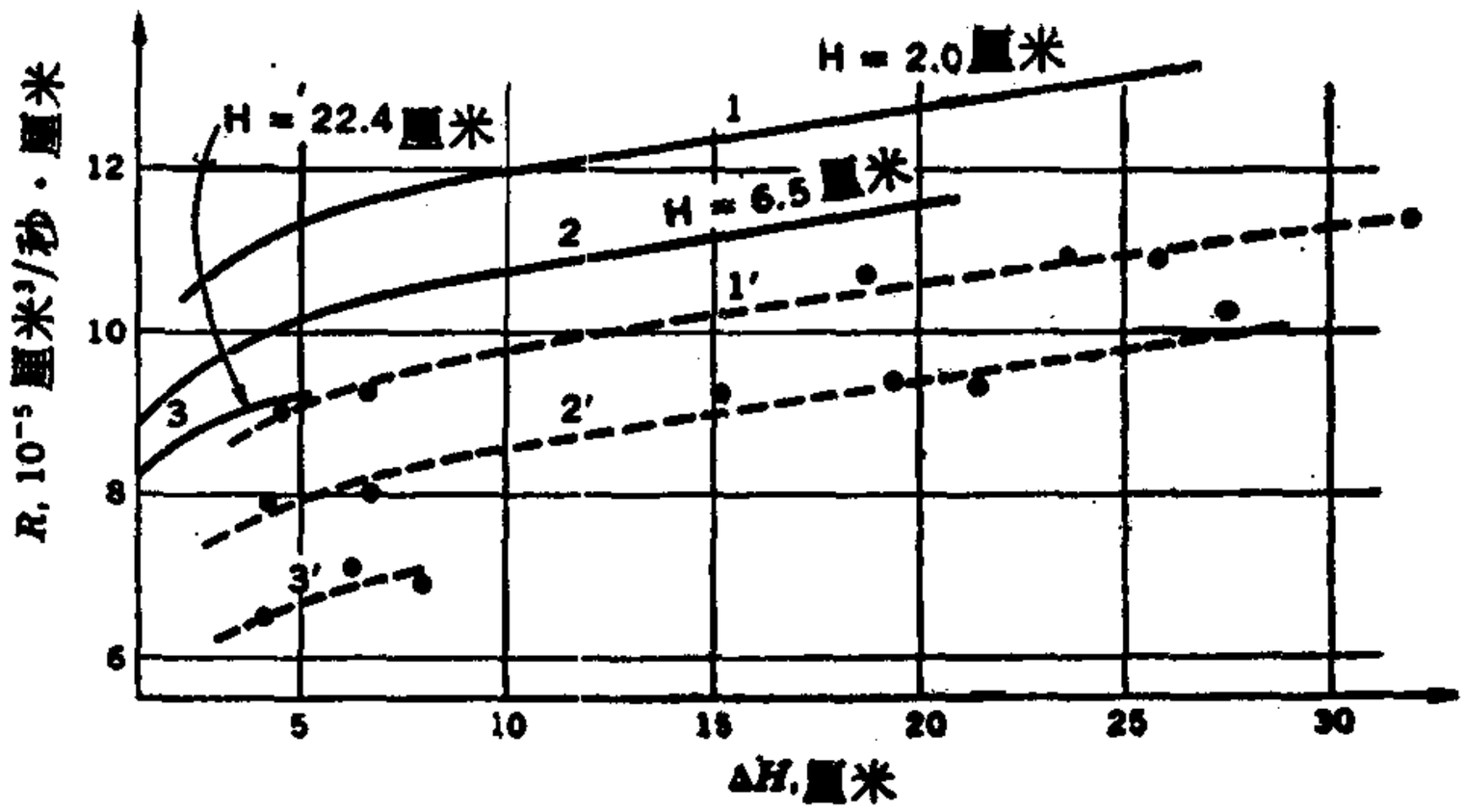


图 E-12 Selden, Werntz, Fleming 和 Dillinger 关于膜流动的几个实验的结果.（实曲线 1，2 和 3 指的是充满的情形，温度分别为 1.479，1.441 和 1.481 开. 虚曲线 1，2 和 3 指的是出空的情形）

膜的速度随着 T 的减小而增大. 每一个实验都与 L. C. Jackson 的杰出测量相符，确定了氦膜的厚度为 10^{-6} 厘米量级，或约为 100 个原子厚，并且膜离液面越远就越薄.

1959 年 Atkins 预言在液氦膜上存在着表面波，并把这种波称为第三声. 他假设，当正常的成分仍然固定在壁上时，超流体成分却在振荡. 这个结果是压强和温度的次级变化引起了膜厚度的振荡. 这种现象有点类似于经典的浅水波. 1962 年 C. W. F. Everitt, K. R. Atkins, 和 A. Denenstein 产生并探测了第三声，1964 年他们再次作了研究. 第三声是在液氦 II 的水平膜中用红外辐射的脉冲激发的，并用光学方法测量膜厚度的变化，以此探测第三声，这种光学方法与 Jackson 测量静膜厚度的方法相同. 得出第三声的速率在 20 到 500 厘米/秒之间，它主要依赖于膜在大块液体上面的高度 y. 实验的结果似乎与下述简化的理论方程颇为相符，

$$w_3^2 = 3(\rho_s/\rho)a_g y, \qquad \text{(E-13)}$$

式中 a_g 是重力加速度.

E-6 其他超流动性效应

喷泉效应和第二声的传播是超流动性的显著热效应。另一方面，膜蠕动则更多地涉及液氦中超流体成分的流体动力学。因此，在以热学为主题的教科书中，不是主要的兴趣所在。然而，由于已经有少量篇幅致力于膜蠕动，所以为了以下两个原因，或许应至少提到一下其他的流体动力学效应：(1) 它们提供了在宏观液面上量子效应的例子，(2) 它们与本章剩余部分将研究的超导电体的某些性质极为类似。

1. 持久流动　假设一薄壁玻璃容器，以精细的粉末填塞，粉末粒子的大小为 10^{-3} 毫米量级，容器内还充满了液氦 II，然后把温度升高到 λ 点之上。如果在此温度，该容器 (1) 得到一角动量，(2) 然后冷却到 λ 点之下，比如约 1 开，其中超流体密度 ρ_s 与总密度 ρ 之比几乎为 1，并且，如果最后 (3) 转动停止了，则实验表明该超流体的流动是持久的。把温度增大到 λ 点附近毫度之内，会引起相应的角动量减小，然而，当 ρ_s/ρ 原先的比值恢复时，角动量将可逆地回复其先前的值。这类实验，或者原理上相似的实验，可以追溯到 1950 年，它们与低温物理学中伟大先驱者 D. V. Osborne, C. T. Lane 和 A. L. Andronikashvilli 的某些实验有关。图 E-13 所示的结果是 1965 年由 J. B. Mehl 和 W. Zimmerman 得出的，他们发现氦流持续五小时后，角动量仍然没有任何测得出来的减少。容器内超流体氦的不减少的环流就象一个具有环行电子的大原子。然而，更为类似的是超导体上持久的电流。

2. 量子化的涡线和涡环　当固体圆柱绕其对称轴旋转时，按照初等的关系式 $v = \omega r$，某一点的线速率 v 正比于从该点到轴的距离 r。当水通过位于整中央的孔泄出时，水旋转的方式是不相同的，这种旋转称为无旋的，其中

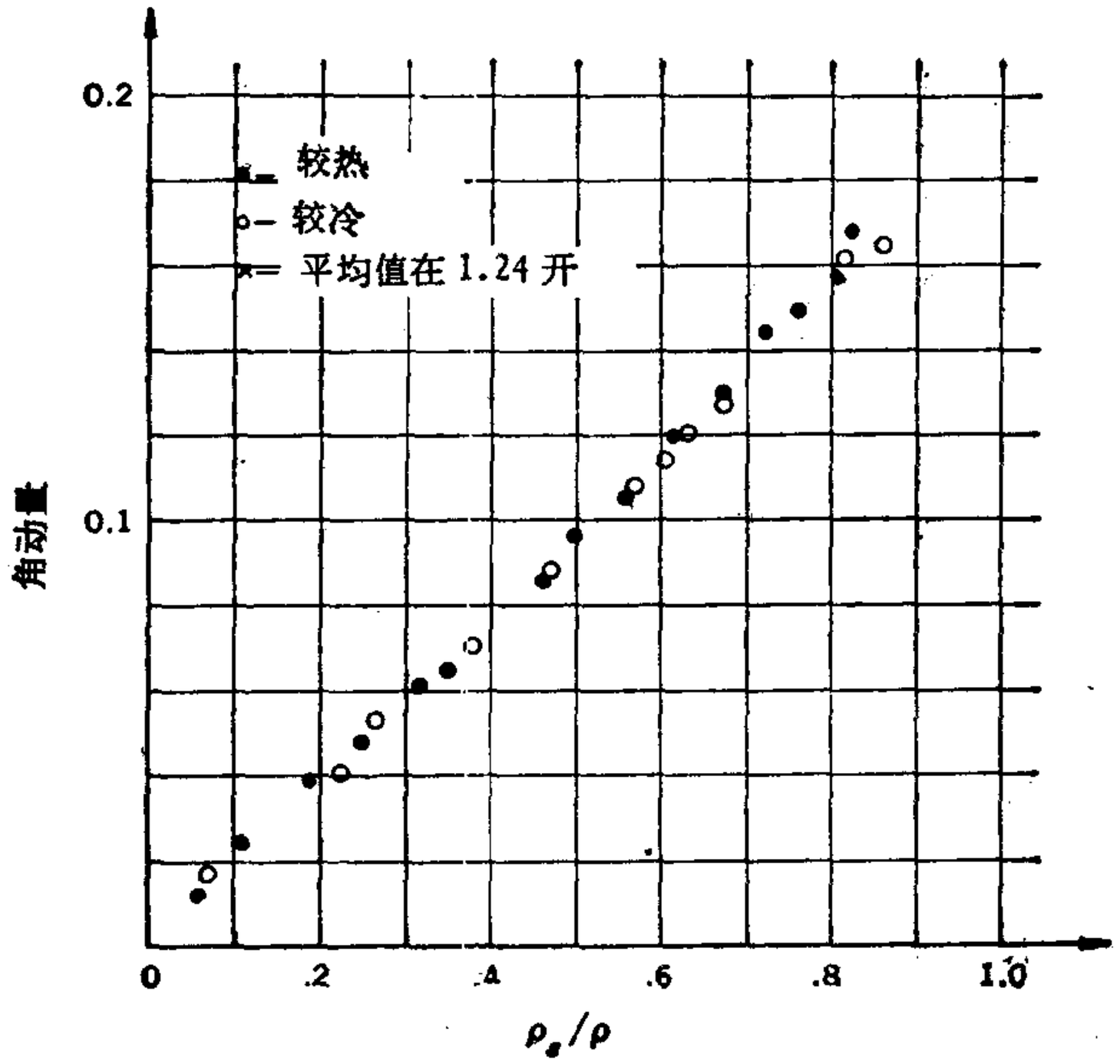


图 E-13　持久流动的角动量和超流体密度之间的比值.（J. B. Mehl 和 W. Zimmerman, 1965）

$$v = \frac{K}{r},$$

式中 K 是常数. 由于 v 不可能无限大，所以 r 必定有一个极小值，比如为 a. 例如，如图 E-14*a* 所示的圆柱体，外半径为 R，内半径为 a，它的粒子作圆周运动，其速率为

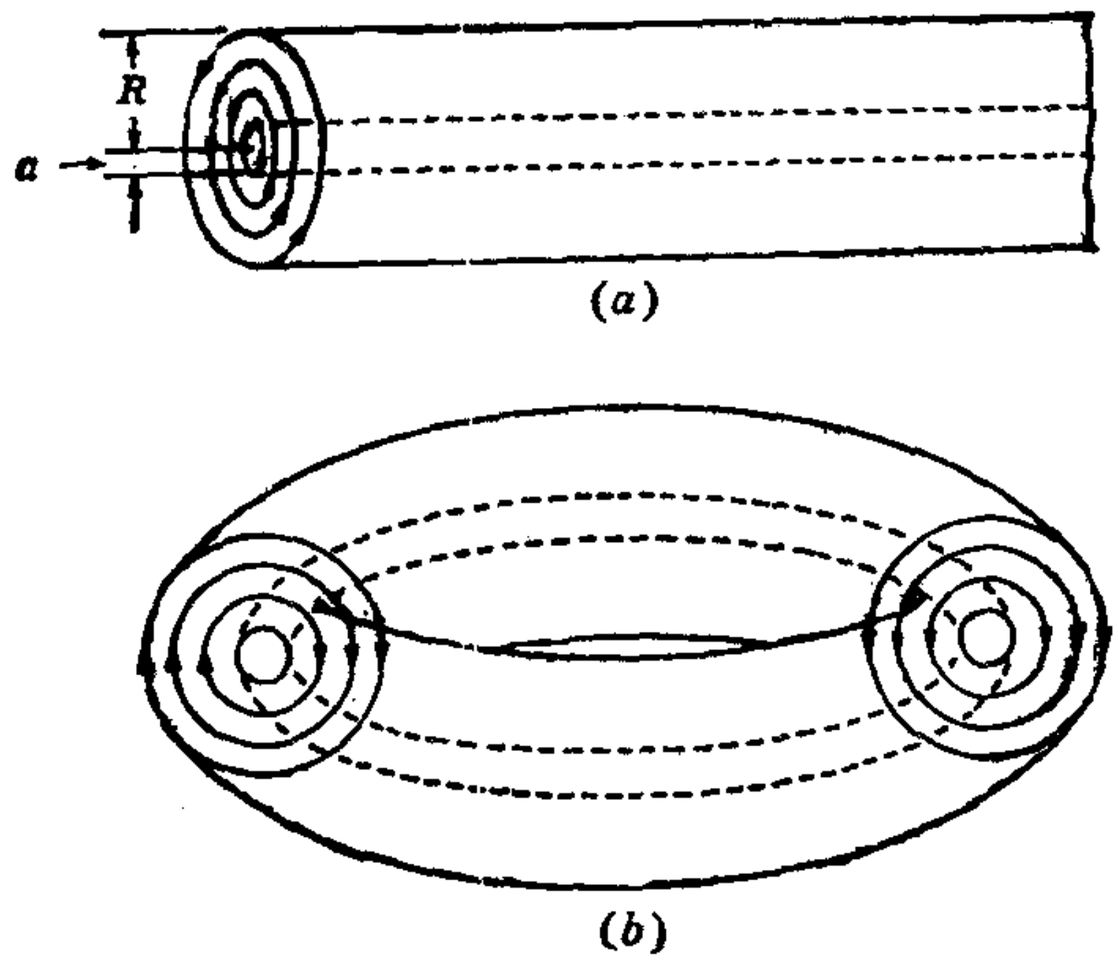
$$v = \frac{K}{r} \qquad (\text{对于 } a < r < R)$$

和 (E-14)

$$v = 0 \qquad (\text{对于 } r < a),$$

构成了一个涡线. 如果涡线弯曲成一个完全的圆（环或环形室），则该体系即所谓涡环，如图 E-14*b* 所示.

Onsager 首先提出，此后并为费因曼所证实，在超流体氦



(a)

(b)

图 E-14 (a) 涡线. (b) 涡环

中应存在涡旋，并满足玻尔-索末菲量子化条件

$$\oint p_s ds = nh, \tag{E-15}$$

式中 p_s 是氦原子的切向动量，大小为 mv，ds 是它的圆路径的线元，n 是量子数，取整数值. 上式变为

$$mv \oint ds = nh,$$

或

$$v = \frac{nh}{2\pi m} \frac{1}{r}, \tag{E-16}$$

满足 (E-14) 式，而 $K = nh/2\pi m$. 如果 $n = 1$，则 $2\pi K$ 取其最小值:

$$2\pi K(n = 1) = \frac{h}{m} = \frac{6.63 \times 10^{-27} \text{尔格} \cdot \text{秒}}{6.67 \times 10^{-24} \text{克}}$$

$$= 0.997 \times 10^{-3} \text{厘米}^2/\text{秒}. \tag{E-17}$$

1961 年 W. F. Vinen 首先试图在超流体氦中寻找这种涡旋，他采用一根细金属线，它沿着装有液氦 II 的圆柱形容

器的轴拉长．他解释如下：当体系开始旋转时，围绕着金属线形成了涡线，它将影响其横振动的频率．Vinen 的实验理所当然的成功了，紧跟着有一系列的研究，其中包括不同的测量方法．R. W. Rayfield 和 F. Reif 在加利福尼亚以及 G. Careri, S. Cunsolo, P. Mazzoldi 和 M. Santini 在罗马的巧妙实验，涉及正、负离子穿过超导体氦的运动。

Rayfield 和 Reif 得以指出，正离子或负离子迅速地被许多氦原子围绕，形成了一涡环；并且，该涡环在 0.28 开的温度以几乎无摩擦的运动穿过超流体氦．图 E-14 中的量 R 取为涡环本身的半径，在这种情形，$r = R$ 处的 v 值是涡环垂直

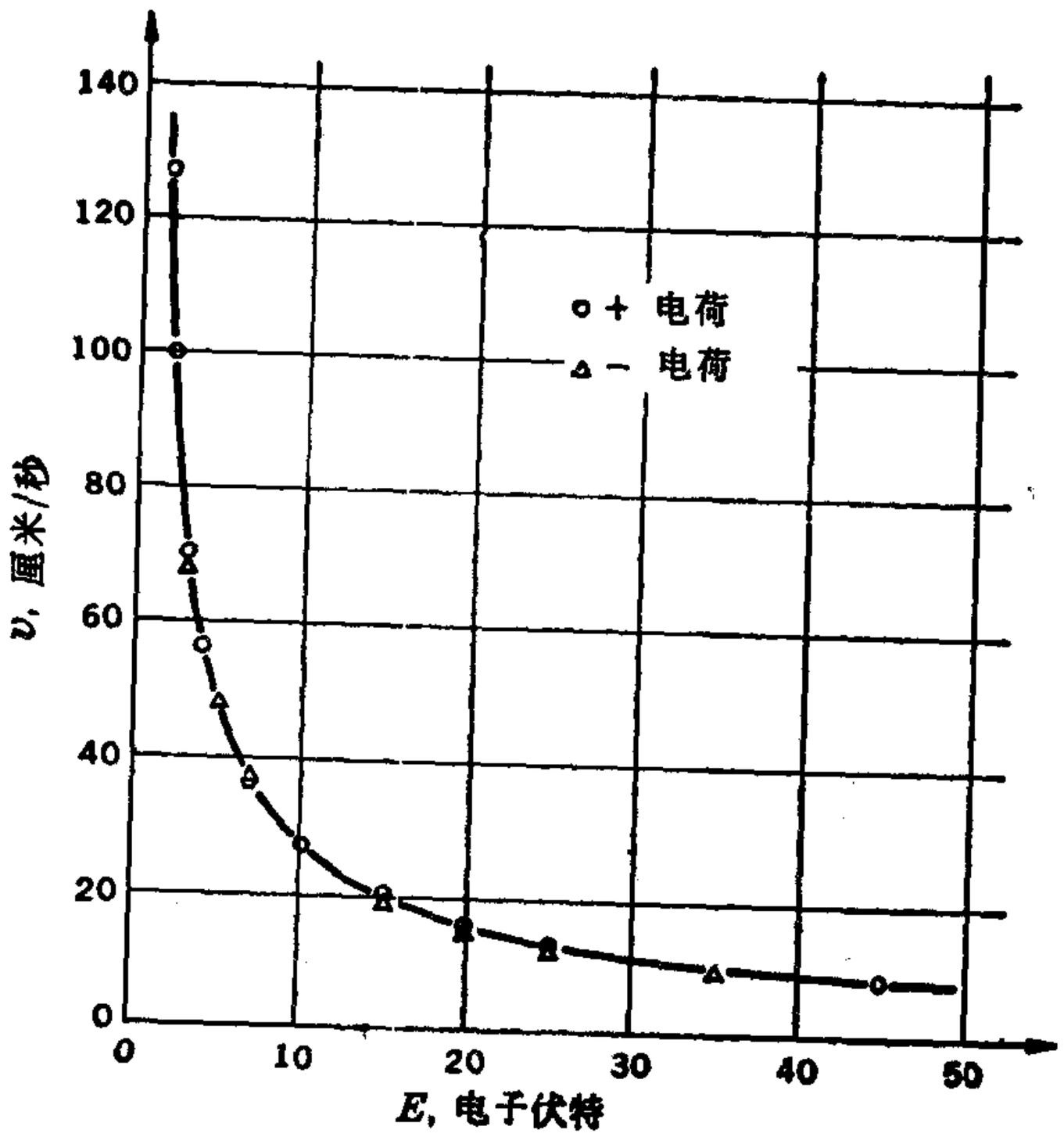


图 E-15　涡环速度 v 和能量 E 之间的关系．各点是对正、负电荷载流子的实验数据．曲线是 (E-18) 式和 (E-19) 式所预期的理论关系．(G. W. Rayfield 和 F. Reif, 1963)

于其平面的速度．当涡环半径 R 远大于 a，穿过密度为 ρ 的媒质运动时，经典流体动力学给出涡环能量 E 和速度 v 的方程为

$$E = \frac{1}{2}\rho(2\pi K)^2 R\left(\ln\frac{8R}{a} - \frac{7}{4}\right) \qquad \text{(E-18)}$$

和

$$v = \frac{K}{2R}\left(\ln\frac{8R}{a} - \frac{1}{4}\right). \qquad \text{(E-19)}$$

对于正离子和负离子两者，Rayfield 和 Reif 测量了作为 E 函数的 v，得到的实验点如图 E-15 所示。图中的曲线是把 (E-18) 式和 (E-19) 式联合起来得出的理论关系，它和实验的相符是引人注目的．实验给出下列值，

$$2\pi K = 1.00 \times 10^{-3} \text{ 厘米}^2/\text{秒};$$

相应于 $n = 1$，以及

$$a = 1.28 \text{ 埃},$$

它是原子大小的量级．

E-7 He^3 穿过超流体 He^4 的运动

He^3 的相图 (图 13-25) 表明，只存在一种液相．曾经多次试图在极低温度下发现新的相，并试图在该相或任何其他液相中探测超流动性．直到 1968 年为止，所有这些尝试在低至约 1 毫度的温度上都遭到了失败．然而，液态 He^3 可以溶解在液态 He^4 中，对于这种溶液的研究导致某些极为有趣和有用的效应，这可以从下述例子看出：(1) 当 He^3 溶解在 He^4 中时，吸收热量；当这个过程绝热地发生时，体系冷却．(2) 如果在某一温度(比如 0.6 开)对溶液加热，在该温度 He^4 的蒸气压低于 0.001 毫米，则因为 He^3 的蒸气压为 0.6 毫米，所以被溶解的 He^3 将从溶液中气化出来．(3) 如果 He^3 溶液的

温度低于 0.87开，则溶液将分开为两相，具有明显的边界——一相是浓缩的溶液（He^3 溶于 He^4 之中），是较为稠密的相，另一相是稀释的溶液（G. K. Walters 和 W. M. Fairbank, 1956）. (4) He^3 原子穿过超流体 He^4 从一处扩散到 He^3 浓度较小的另一处.

1965 年 Hall, Ford 与 Thompson, 以及 Neganov, Borisov 与 Liburg 独立地研制了一种创造性的致冷循环，现在已用于英国牛津仪器公司制造的实际致冷器. 该致冷器能把实验场所的温度保持在约 0.1 开，致冷能力约为 20 尔格/秒，每秒钟循环 2×10^{-5} 摩尔的 He^3. 装置的示意图如图 E-16 所示. 假设该装置已经运转了足够长的时间，建立了稳定的状态，使 He^4 槽在 1.3 开，蒸发器在 0.6 开，稀释器在约 0.1 开，

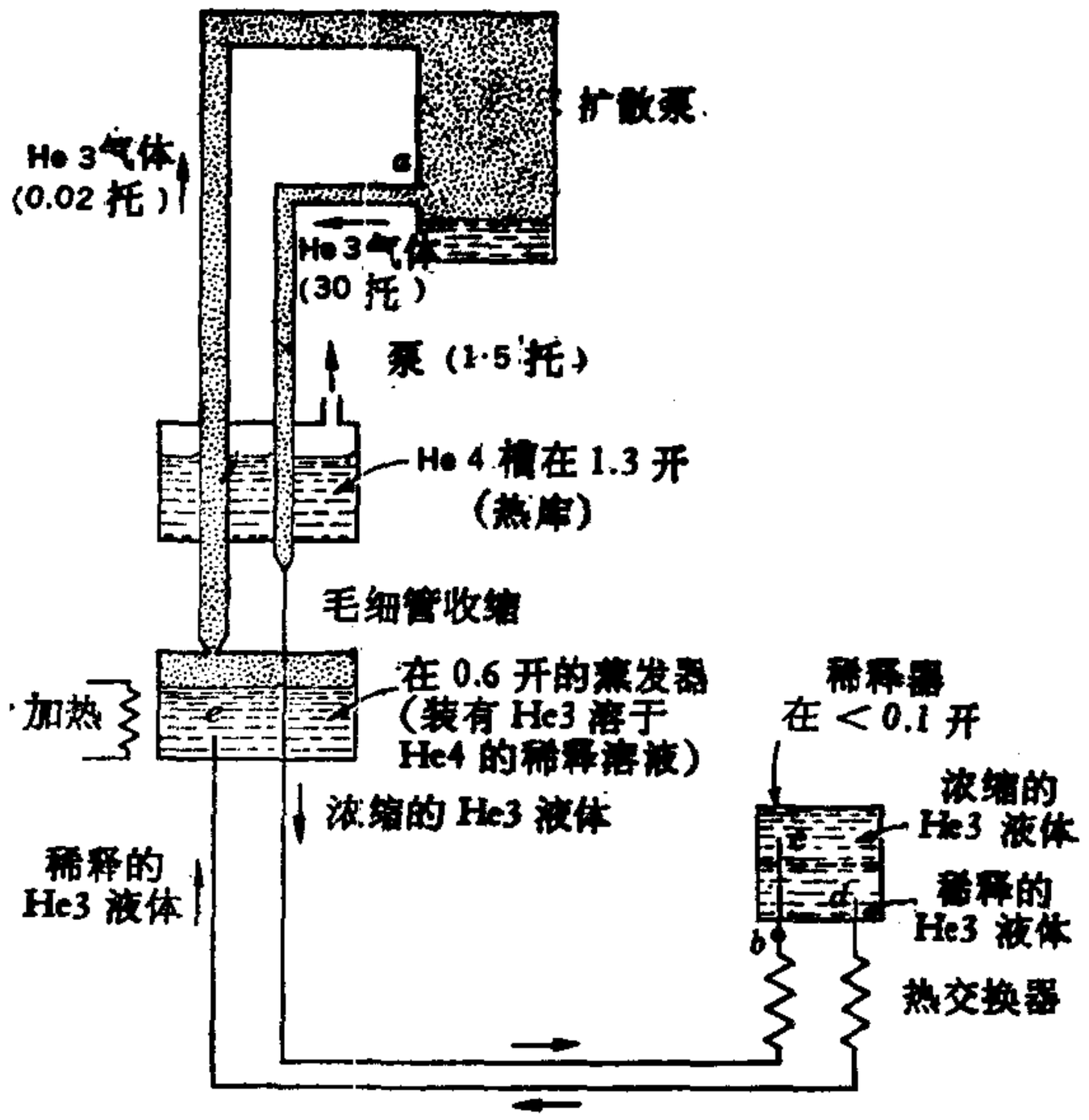


图 E-16 “Harwell” He^3-He^4 稀释致冷器

泵传送纯 He^3（点 *a*），He^3 沿着它的路径到达点 *b* 时，已差不多冷却到 0.1 开．它在 *c* 点进入浓缩溶液，然后其中某些越过相边界进入在 *d* 的稀释溶液．溶解 $b \rightarrow c$ 和相分离 $c \rightarrow d$ 两者，都包括从稀释器周围空间的物质中吸收热量．然后，He^3 从 *d* 穿过 He^4 运动到 *e*，其中供给热量使 He^3 在约 0.02 毫米的压强下气化．最后，泵把 He^3 带回到它原来的压强(在 *a*)．

E-8 超导电的转变温度

当温度减小时，许多金属的电阻减少了，直至达到一剩余值为止．进一步减小温度，甚至降到毫度范围，往往没有进一步的电阻变化．然而，约有一半金属显示出一种极为异乎寻常的称为超导电性的行为：即在电阻的剩余值达到之后，温度进一步减小，电阻会突然下降到零．已经在 26 种金属元素(块状，在大气压或更低的压强)以及成千上万种合金和化合物中发现了超导电性．在纯的、无胁变金属(往往是单晶)的情形，从正常电阻到零电阻的转变发生在很狭窄的温度间隔之中，约为 10 毫度或更小；因此转变温度 T_c 可以精确测量．如果从正常电阻到零电阻，电阻对温度的曲线是逐渐减少的，则转变温度取为曲线中点的温度．

在图 E-17 所示的周期表中，对于每一种超导电的元素，T_c 值印在它的化学符号之下．有趣的事实是，迄今为止，在碱金属、碱土金属或贵金属中从未观测到超导电性．由图 E-17 可见，超导电性仅限于简单金属和过渡金属．不存在只有一个价电子的超导体，也不存在有六个价电子的超导体．

当超导电元素的合金形成时，T_c 值往往在各成分的 T_c 值之下，正如图 E-18 左侧 Mo 和 Nb 的情形那样．然而，

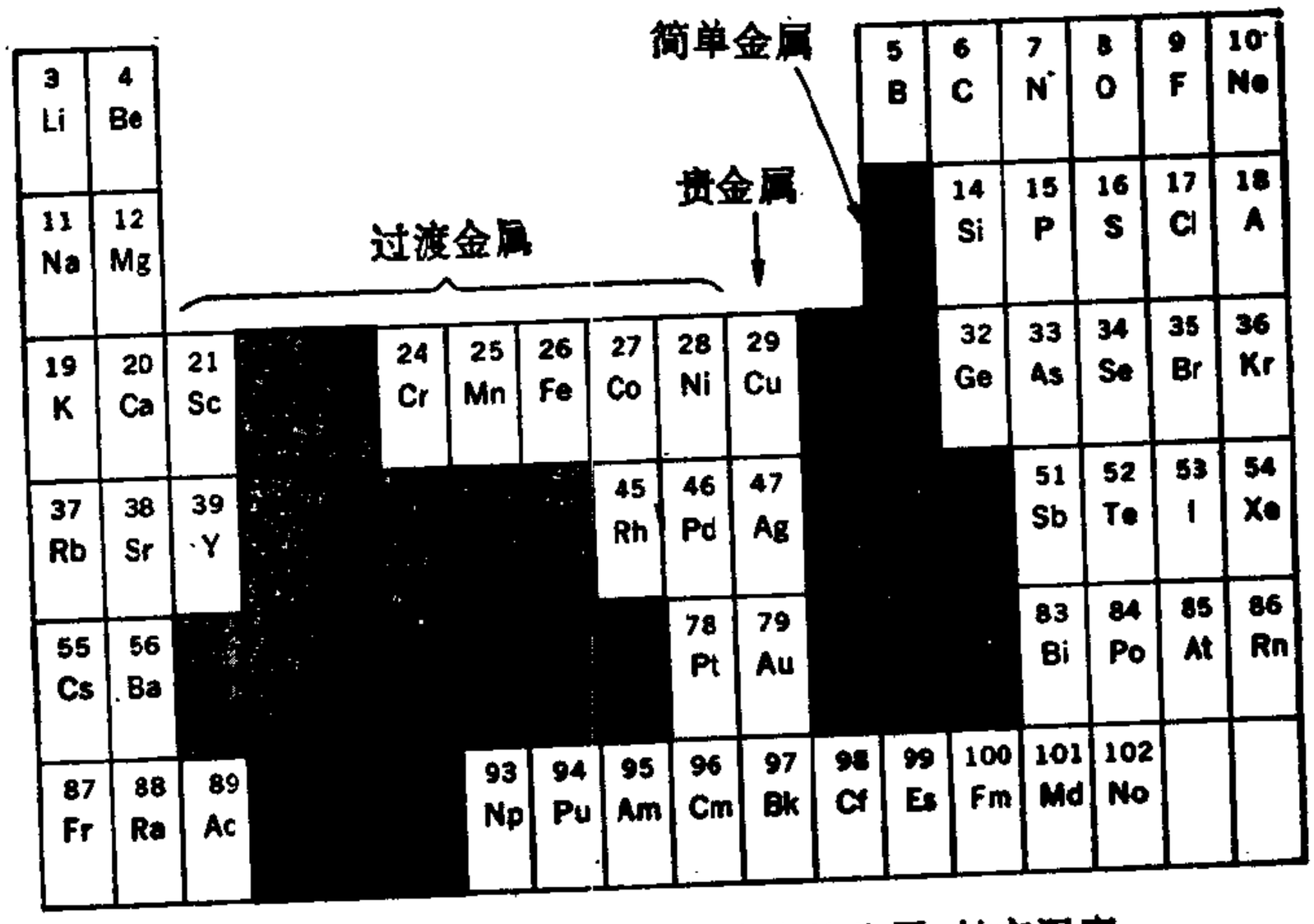


图 E-17　超导电元素在周期表中的位置;转变温度

也可能出现相反的情形，如图 E-18 右侧所示，其中 70% 的 Mo 和 30% Re 的合金的 T_c 为 11 开，虽则另一种结构的 T_c 在 2 开之上. 曾经从 Nb 与其他金属组成的合金中得到最大的 T_c 值. 例如，Nb，Al 和 Ge 的一种化合物为 20.1 开；Nb_3Sn 为 18.07 开；Nb_3Al 为 18.0 开；NbSn 为 17.91 开. 某些最独特的超导体是化合物，其中没有一种元素是超导体，这种化合物包括 Bi_3Sr (5.62 开)，Ge_2Sc (1.30 开)，PtSb (2.1 开)，$RhTe_2$ (1.51 开)，以及许多其他化合物. B. Matthias 曾在贝尔电话公司实验室设计、制造和研究过许多超导电合金和化合物. 他的论点是，在某一天将会发现每一种金属都是超导电的，只要它足够纯和温度足够低.

1950 年 H. Fröhlich 首先试图把现代量子理论用于超导电性问题，他首次计算了自由电子和点阵的相互作用，而不是只限于电子. 虽则当时未能形成完整的理论，但是得到的一个结果却引起了人们极大的兴趣，即--种元素的不同同

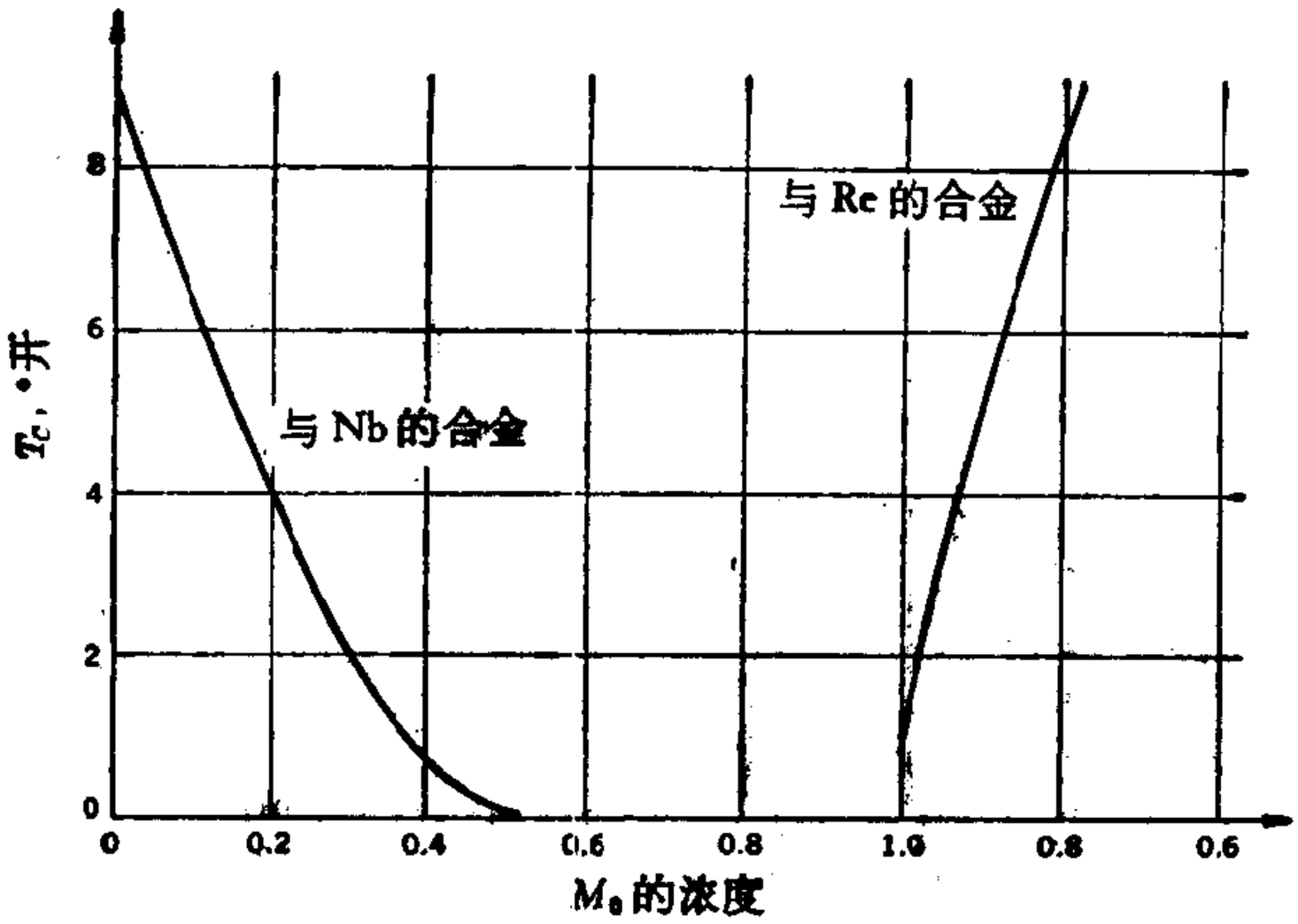


图 E-18 Nb 和 Mo 的合金以及 Re 和 Mo 的合金的超导电转变温度. (B. T. Matthias, 1963)

位素的转变温度，按同位素质量 $\mathscr{M}$ 平方根的倒数变化，

$$T_c \propto \mathscr{M}^{\alpha}, \qquad \text{(E-20)}$$

$\alpha = -\frac{1}{2}$. 1950 年对 Sn, Hg, Tl 和 Pb 所作的测量与

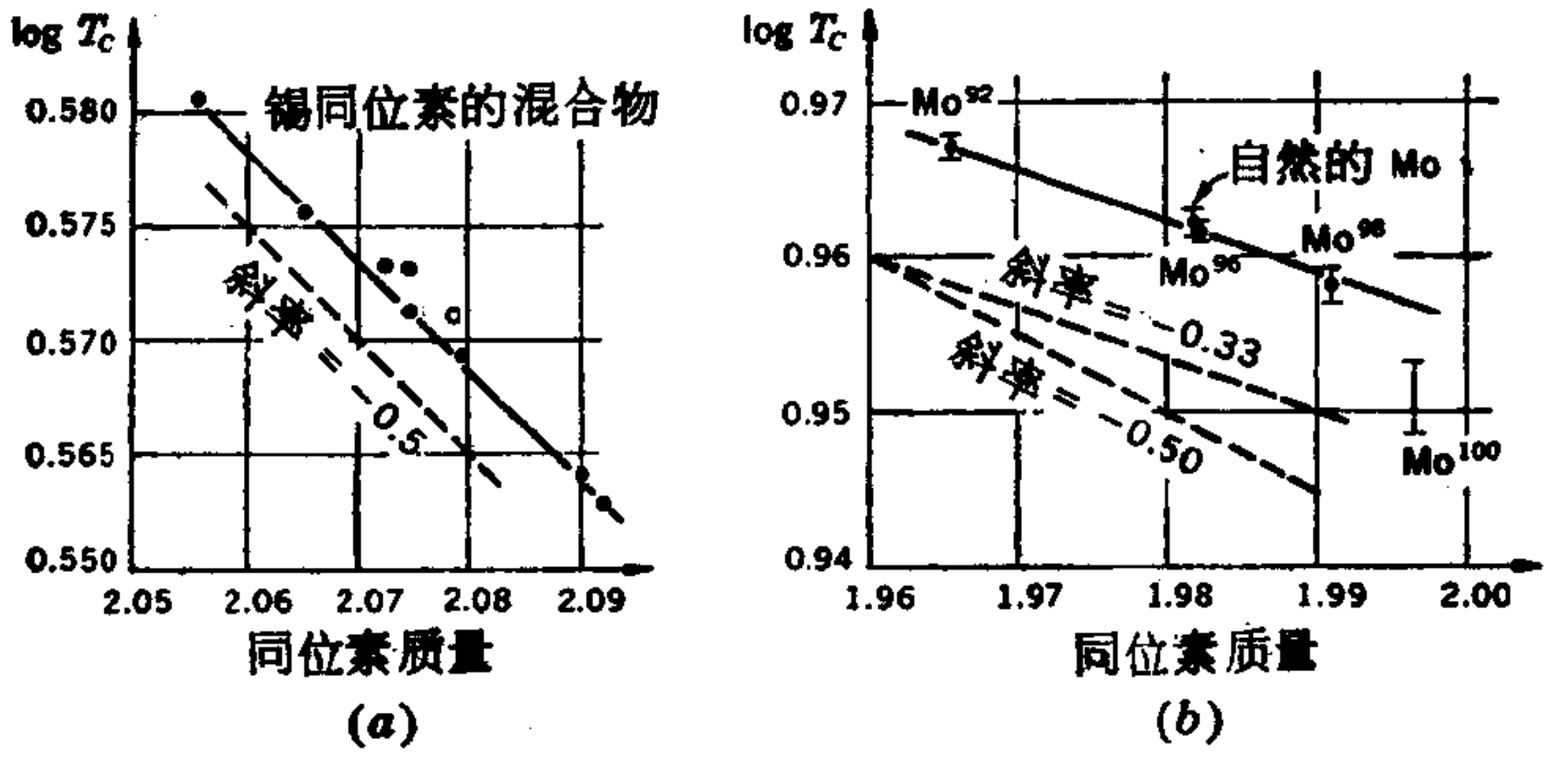


图 E-19 log-log 图表明：(*a*) 对于 Sn 的各同位素，$\alpha = -\frac{1}{2}$；(*b*) 对于 Mo 的各同位素，$\alpha = -\frac{1}{3}$. (T. H. Geballe 和 B. T. Matthias, 1963)

Fröhlich 方程很符合，但近年来对 Mo，Re，和 Os 的测量给出的α值比 $-\frac{1}{2}$ 小得多，而 Zr 和 Rn 则完全没有同位素效应．对 Sn 和 Mo 的实验结果如图 E-19 所示，其他结果列于表 E-1 中．近来，得出铀同位素的α为 $+2$．

表 E-1　超导电元素的同位素效应和压强效应

元素	同位素效应 α	$\partial T_c/\partial P$ 微度/大气压	元素	同位素效应 α	$\partial T_c/\partial P$ 微度/大气压
13Al		−29	73Ta		−2.6
30Zn	−0.5	−16	75Re	−0.38	0
31Ga		−18	76Os	−0.21	−1.8
40Zr	0	+15	80Hg(α)	−0.5	−37
42Mo	−0.34	−1	81Tl	−0.5	+23
44Ru	0	−3	82Pb	−0.5	−38
48Cd	−0.40	−20	90Th		−17
49In		−43	92U	+2	+130
50Sn	−0.5	−46			

超导电的转变温度还取决于压强，对三种超导电化合物的结果如图 E-20*a* 所示．在绝大多数情形，压强增大造成 T_c 减小；但 Tl 和U正相反，如表 E-1 所示．由表还可看到，当同位素指数为 $\frac{1}{2}$ 时，存在着较大的压强效应，但在α远小于 $\frac{1}{2}$ 的四种情形（Mo，Ru，Re 和 Os），压强效应很小或为零．尚未确定这是不是一种真实的关系．

如图 E-20*b* 所示，薄膜的超导电转变温度不同于大块的金属．由图可见，Pb 膜的 T_c 随膜厚度的减小而减小．膜厚度效应和压强效应是意味深长的，某些非超导体在形成薄

膜时变成了超导电的（Be，7 开；Ge，8.4 开；Bi，6 开），另一些非超导体在压强增大到几千大气压时变成了超导电的（Se，6.8 开；Te，3.3 开；Bi，6 开）.

除了胁强和杂质外，还有一个更重要的条件影响着超导电的转变温度，这就是金属上的静电电荷．这个效应尚未广泛地加以研究，但已发现它是可逆的．如果附加的电荷使转变温度升高了 ΔT_c，则除去这些电荷后，T_c 会返回它原先的值.

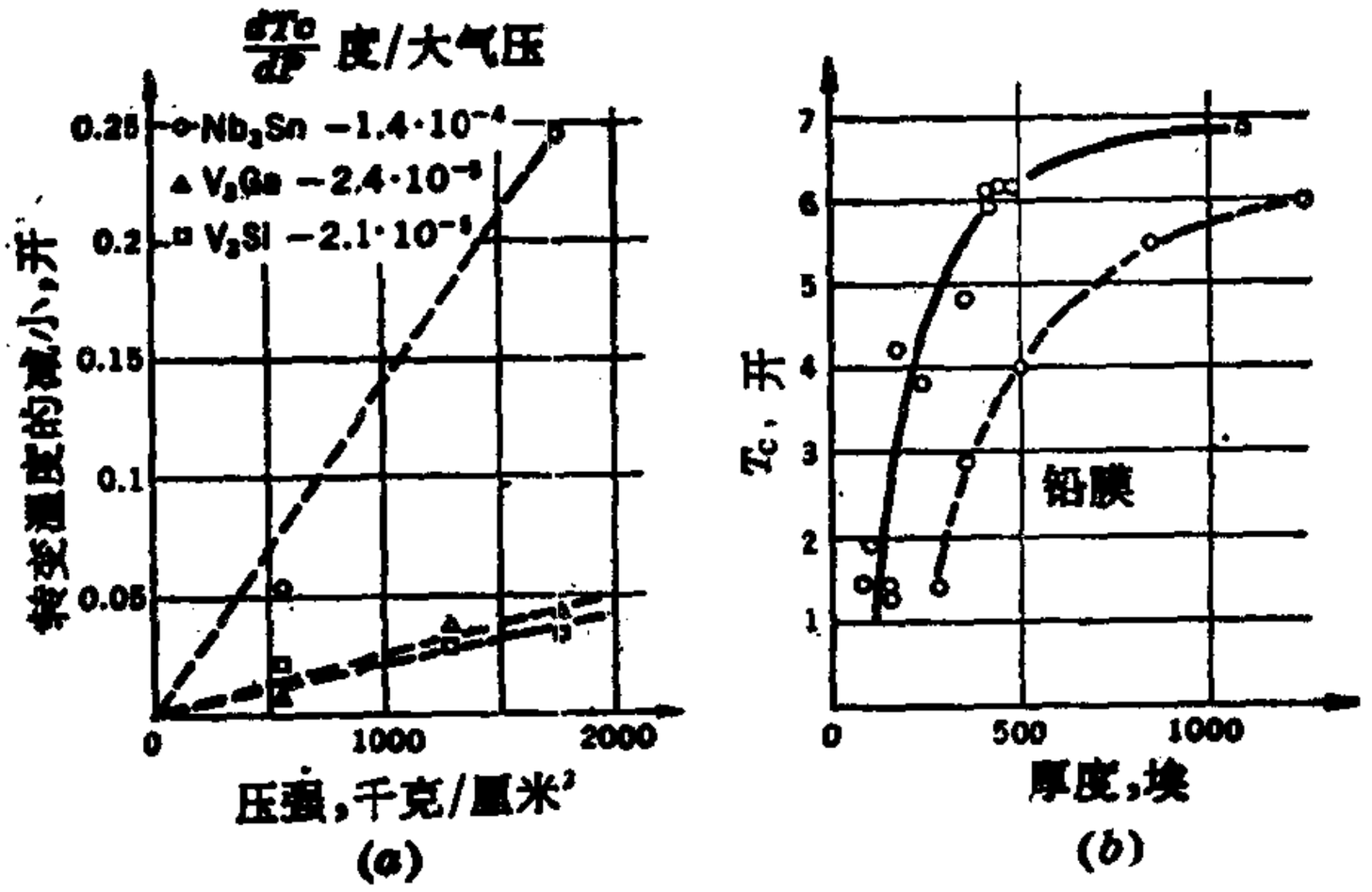


图 E-20 （a）转变温度随流体静力学压强减小．(C. B. Muller 和 E. J. Saur，1964)（b）重叠在厚铜膜上的铅膜的转变温度．(P. Hilsch, R. Hilsch, 和 G. V. Minnigerode, 1963)

E-9 Ⅰ型超导体的磁性质

图 E-17 周期表中有 26 种元素可变为超导电体材料而且无需使用高压或淀质为薄膜即周期表右侧的九种简单金属特别重要．因为这些元素具有低熔点，并且在物理上是软的，所以把它们标为软超导体．假设一软超导体制成圆柱形，其长度

约为直径的 10 倍，把它置于纵向磁场之中，并保持在低于 T_c 的恒定温度．如果场从零强度开始，然后增大，则该金属将仍为超导体，直至达到一临界场 $\mathscr{H}_c$ 为止，在该点它将变为正常的．从超导电态到正常态的转变只涉及极为狭窄的 $\mathscr{H}$ 范围，从而可以说在 $\mathscr{H}_c$ 值出现了转变．此外，如果减小 $\mathscr{H}$，则将在同样的 $\mathscr{H}_c$ 值出现向超导电态的转变．

破坏超导电性所需要的临界场的大小只取决于温度．因此 $\mathscr{H}_c$ 只是 T 的函数，如图 E-21 所示．应该注意，每一条 $\mathscr{H}_c$ 对 T 的曲线把 $\mathscr{H}T$ 平面分成两个区域：超导电的和正常的区域，就像 PT 图上的相变曲线那样，所有曲线都显示

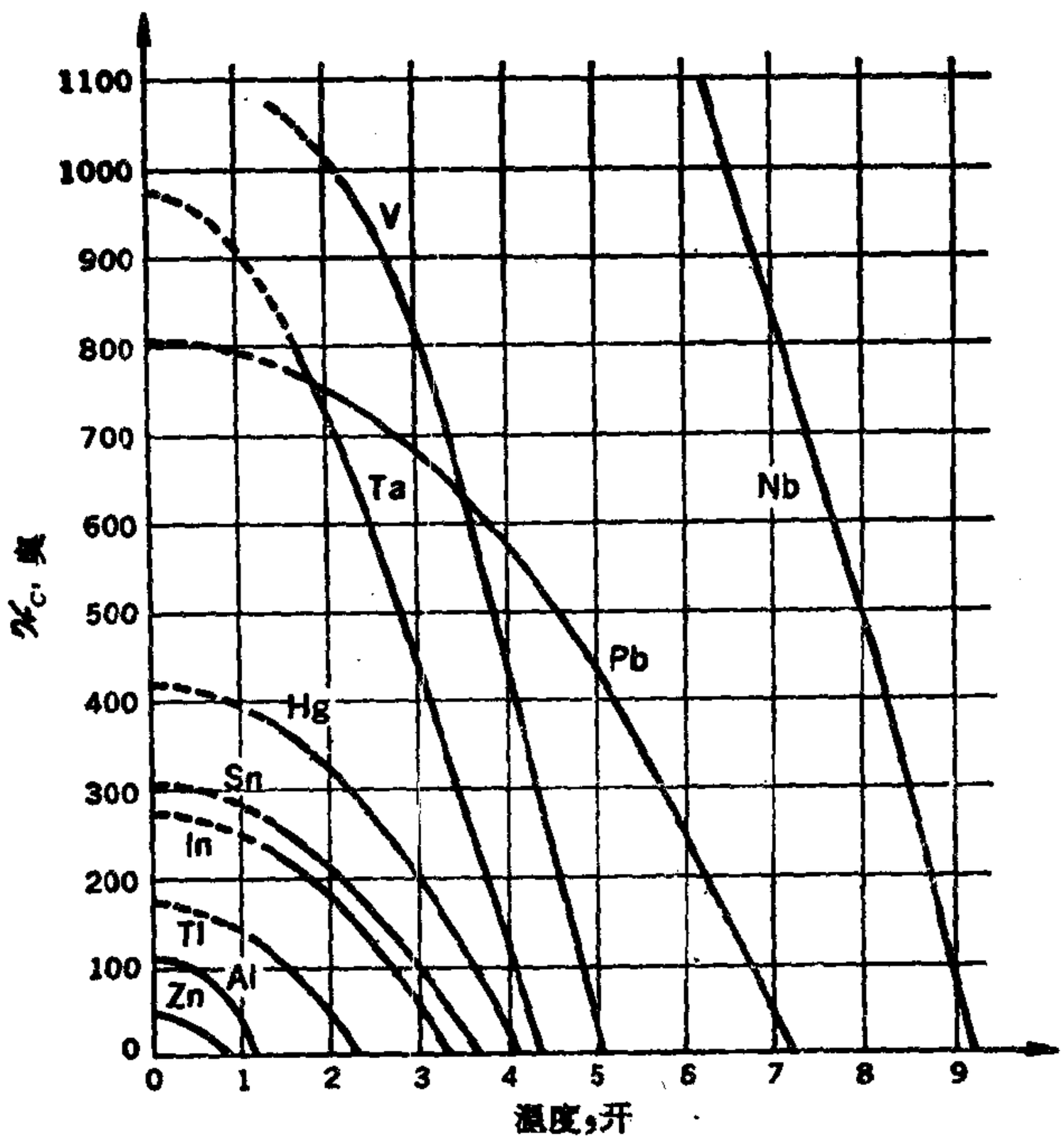


图 E-21　八种软超导体和三种超导过渡金属的阈场对温度的曲线

表 E-2　软超导体的性质

金属	T_C 开	$\mathscr{H}_0$ 奥	$\left(\frac{d\mathscr{H}_C}{dT}\right)_{T=T_C}$ 奥/度	Θ 开	γ 毫焦耳/摩尔·度^2	v 厘米^3/摩尔
13 Al	1.175	105	−158	428	1.35	9.93
30 Zn	0.88	53	−121	310	0.65	9.20
31 Ga	1.09	51	−93	320	0.60	11.8
48 Cd	0.56	30	−86	209	0.69	13.0
49 In	3.41	283	−156	108	1.66	15.4
50 Sn	3.72	306	−147	199	1.78	16.1
80 Hg	4.15 (α)	411				
	3.95 (β)	339	−194	72	1.81	13.8
81 Tl	2.39	171	−126	79	1.5	17.3
82 Pb	7.19	803	−226	105	3.0	18.3

出下列性质：(1) 斜率总是负的；(2) 在 $T = T_C(\mathscr{H}_C = 0)$ 点的斜率是有限的；(3) 在 $T = 0$ 的斜率(通过外推)为零.对于软超导体，临界场和温度之间的关系几乎是抛物线. 这就是说,取一级近似,为

$$\mathscr{H}_C = \mathscr{H}_0\left(1 - \frac{T^2}{T_C^2}\right), \tag{E-21}$$

式中 $\mathscr{H}_0$ 是在绝对零度的临界场. 仅当要求极为精确时，才有必要计及与此简单抛物线方程的偏离. T_C，$\mathscr{H}_0$ 以及在 $T = T_C$ 的斜率 $d\mathscr{H}_C/dT$ 等值，与软超导体的某些热学性质一起在表 E-2 中给出.

1956 年 H. W. Lewis 发现，$\mathscr{H}_0$ 和 T_C 之间的简单关系不仅对软超导体成立,而且对某些化合物也成立,这些化合物类似于软超导体,不具有部分塞满的 d 壳层或 f 壳层.图 E-22 中的直线表明,对于这些超导体，$\mathscr{H}_0 \propto T_0^{1.3}$.

剩下的 17 种超导电过渡金属,如果做得非常纯，又没有胁变,并且最好是单晶形式,那么也都表现出与软超导体类似

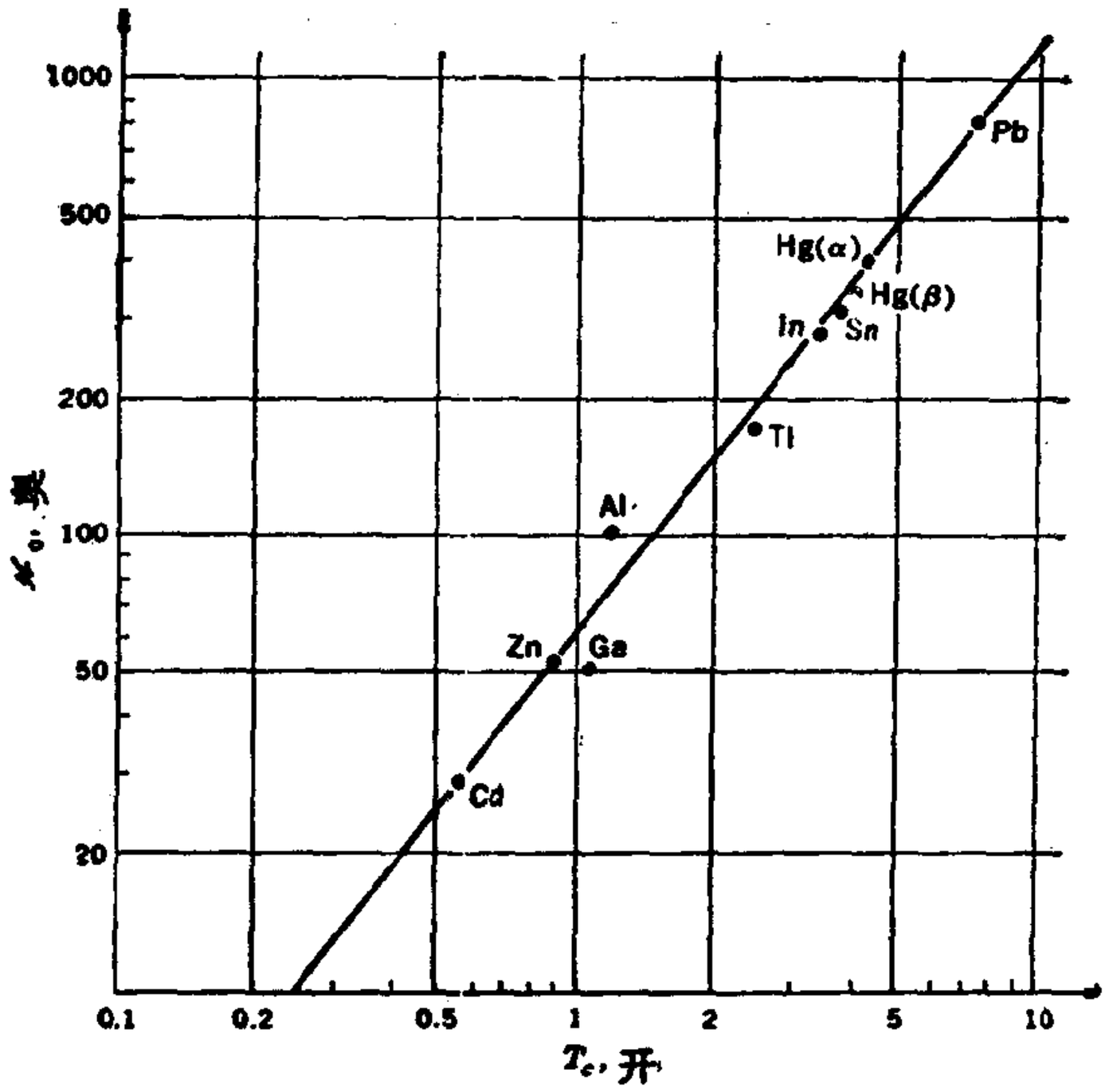


图 E-22　对于不具有部分塞满的 d 或 f 壳层的软超导体，$\mathscr{H}_0 \propto T_C^{1.3}$. (H. W. Lewis, 1956)

的性质，虽则它们的 $\mathscr{H}_0$ 和 T_C 值并不满足简单的关系式 $\mathscr{H}_0 \propto T_C^{1.3}$. 这两组超导体通常都具有后面将要描绘的诸如相干长度和穿透深度等性质，因此现在实际上把所有这类金属都称为 I 型超导体. 超导电过渡金属的磁性质和热性质在表 E-3 中给出.

把 I 型超导体构成合金、化合物、淀质为薄膜，通过冷加工引入胁强，以及引入杂质，可以制造出具有完全不同性质的超导体. 通称II型超导体，发现这些超导体具有极大的实际重要性.

I 型超导体的零电阻是 Kamerlingh-Onners 在 1911 年发现的. 把麦克斯韦电磁方程用于无限电导率的物质，便可断定：如果把超导电金属在室温下置于弱磁场中，然后冷却

表 E-3　超导电过渡金属的性质

金属	T_C 开	$\mathscr{H}_0$ 奥	$\left(\frac{d\mathscr{H}_C}{dT}\right)_{T=T_C}$, 奥/度	Θ 开	γ' 毫焦耳/摩尔·度^2	v 厘米^3/摩尔
22 Ti	0.36	56	−300	420	3.5	10.6
23 V	5.30	1310	−482	380	9.8	8.39
40 Zr	0.49	47	−170	291	2.80	14.1
41 Nb	9.20	1985	−453	275	7.80	10.8
42 Mo	0.95	97	--	450	2.0	9.40
43 Tc	8.22	—	−350	—	—	8.6
44 Ru	0.47	66	−196	600	3.3	8.40
57 La	(α) 4.87	789	--	152	9.4	
	(β) 6.00	1095	--	140	11.5	22.4
72 Hf	0.165	—	--	252	2.16	13.5
73 Ta	4.48	830	−334	240	5.9	10.9
74 W	0.012	1.07	--	400	1.21	9.54
75 Re	1.70	201	−235	430	2.3	9.07
76 Os	0.67	80	−183	500	2.4	8.45
77 Ir	0.14	19	--	420	3.1	8.54
90 Th	1.37	162	--	170	4.7	19.8
91 Pa	1.4	—	--	—	—	15.0
92U(γ)	1.8	~2000	--	182	10.3	12.5

到 T_c 之下，但仍在该场中，那么只要超导电金属保持在它的转变温度之下，它的磁通量就会保持下去. 这个基于经典电磁理论的论断是如此令人信服，以致 20 年之久竟没有人从实验上检验这个结论. 1931 年迈斯纳（Meissner）把在弱磁场中的超导体冷却到它的 T_c 之下. 他发现，在金属变为超导电的那一瞬间，所有磁力线都被排除在外，磁感应 $\mathscr{B}$ 变为零. 现在，这个结论通称迈斯纳效应，并且认为 $\mathscr{B}=0$ 的性质正象 $R'=0$ 的性质一样是基本的. 实际上，这是确定一种物质是否超导体的最常用方法；并且如果是这样的话，当所研究的样品位于线圈之内时，T_c 值会改变螺线管的自感. 该螺

线管构成并联共振电路的一部分，并且控制振荡器的频率. 与自感变化相对应的频率变化在桥路中引起不平衡. 由此产生的信号输入探测器，经放大后作为温度的函数作图，以显示样品的超导电转变.

假设 I 型超导体制成长细圆筒形，并纵放在磁场之中. 于是随着场的等温增大，磁感应 $\mathscr{B}$ 和磁化 M 的行为如图 E-23 所示. $\mathscr{H}_c$ 是适合于选定特殊温度的临界场. 由图可见，当金属为超导电时，$\mathscr{B} = 0$；而由于

$$\mathscr{B} = \mathscr{H} + 4\pi \frac{M}{V},$$

得出

$$M = -\frac{V\mathscr{H}}{4\pi}. \tag{E-22}$$

然而，超过临界场，则

$$\mathscr{B} = \mathscr{H} \quad 和 \quad M = 0.$$

$\mathscr{B} = 0$ 或 $M = -V\mathscr{H}/4\pi$ 的事实表明超导体是完全抗磁的.

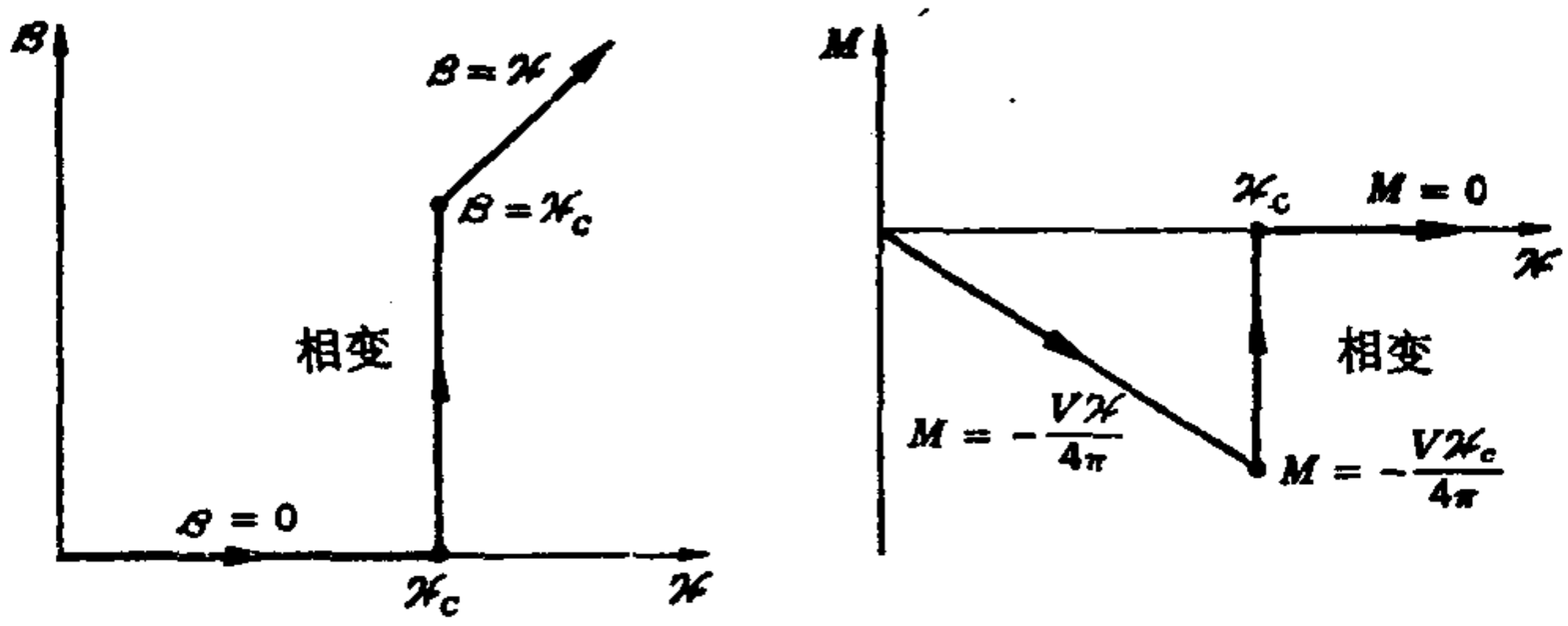


图 E-23　当场等温增大时，超导体的磁感应 $\mathscr{B}$ 和磁化 M 的行为

在刚才描述的理想条件下，在恒定的温度 T 和恒定的临界场 $\mathscr{H}_c$ 下，从超导电性到正常导电性的所完成的转变是一种相变. 由于实验表明有潜热，所以这种相变是一级相变. 如

果按通常的方式定义磁吉布斯函数，即

$$G^* = U - TS - \mathscr{H}M,$$

则得出

$$dG^* = dU - TdS - \mathscr{H}dM - SdT - Md\mathscr{H}.$$

由于 $TdS = dU - \mathscr{H}dM$，上式简化为

$$dG^* = -SdT - Md\mathscr{H}.$$

在恒定的 T 和 $\mathscr{H}$，$dG^* = 0$，且

$$G^{*(s)} = G^{*(n)}.$$

式中，上标 (s) 和 (n) 分别代表超导电相和正常相。在温度 $T + dT$ 和场 $\mathscr{H}_c + d\mathscr{H}_c$，

$$G^{*(s)} + dG^{*(s)} = G^{*(n)} + dG^{*(n)}.$$

因此，

$$dG^{*(s)} = dG^{*(n)},$$

$$-S^{(s)}dT - M^{(s)}d\mathscr{H}_c = -S^{(n)}dT - M^{(n)}d\mathscr{H}_c,$$

和

$$-\frac{d\mathscr{H}_c}{dT} = \frac{S^{(n)} - S^{(s)}}{M^{(n)} - M^{(s)}}.$$

由于

$$M^{(n)} - M^{(s)} = 0 + \frac{V\mathscr{H}_c}{4\pi},$$

得出

$$-\frac{d\mathscr{H}_c}{dT} = 4\pi\frac{S^{(n)} - S^{(s)}}{V\mathscr{H}_c}. \qquad \text{(E-23)}$$

热力学第三定律要求熵之差 $S^{(n)} - S^{(s)}$ 在绝对零度变为零，因此在 $T = 0$ 的斜率 $d\mathscr{H}_c/dT$ 应为零。

由于 $S^{(n)} - S^{(s)} = L/T$，其中 L 为潜热，得出

$$\boxed{L = -\frac{TV\mathscr{H}_c}{4\pi}\cdot\frac{d\mathscr{H}_c}{dT}.} \qquad \text{(E-24)}$$

这个推导在一切方面都与克拉珀龙方程的推导等价．$d\mathscr{H}_c/dT$ 值可以从 $\mathscr{H}_c T$ 曲线得出，由此可以算出 L．按这种方法算出的 L 值与量热学得出的结果极为符合．有趣的是，L 在两个极端温度为零：即在 $T=0$ 处 $d\mathscr{H}_c/dT=0$，以及在 $T=T_c$ 处 $\mathscr{H}_c=0$.

由于这种相变在零场中发生时无潜热，因此它是一种高级相变——如图 13-19 所描绘的三类相变之一．热容量的测量(稍后详加论述)表明，这种相变是二级相变，并且可能是这类相变的唯一例子.

E-10 Ⅰ型超导体的热容量

测量超导电物质与测量普通物质热容量装置的不同，仅在于要预备一个磁场，以便在低于 T_c 的温度破坏超导电性．通常，热容量是在没有场的情形并在 T_c 上下的温度情况下测量的，以便显示在 T_c 的转变和低于 T_c 时对温度的依赖关系．然后，采用一个大于 $\mathscr{H}_0$ 的场，测出正常热容量的全部温度依赖关系．通常采用碳或锗电阻温度插入样品来测量温度，热量是通过缠绕在样品周围的加热线圈中的瞬间电流供给的．电阻对时间的曲线自动地画在记录仪器上，从记录上读出的数据输送到计算机中去.

一组典型的实验结果如图 E-24 所示，图中把 1938 年 Keesom 和 van Laer 对锡的测量与 1955 年 Corak, Goodman, Satterthwaite 和 Wexler 的测量作了比较．正如通常在低温时那样，$c_P=c_V=c$．由于在正常态，以毫焦耳/摩尔·度^{2}为单位的 c 由 (12-27) 式给出，为

$$c=\left(\frac{125}{\Theta}\right)^3 T^3+\gamma' T,$$

故可画出 c/T 对 T^2 的曲线．对于极为纯净和无胁强的过渡

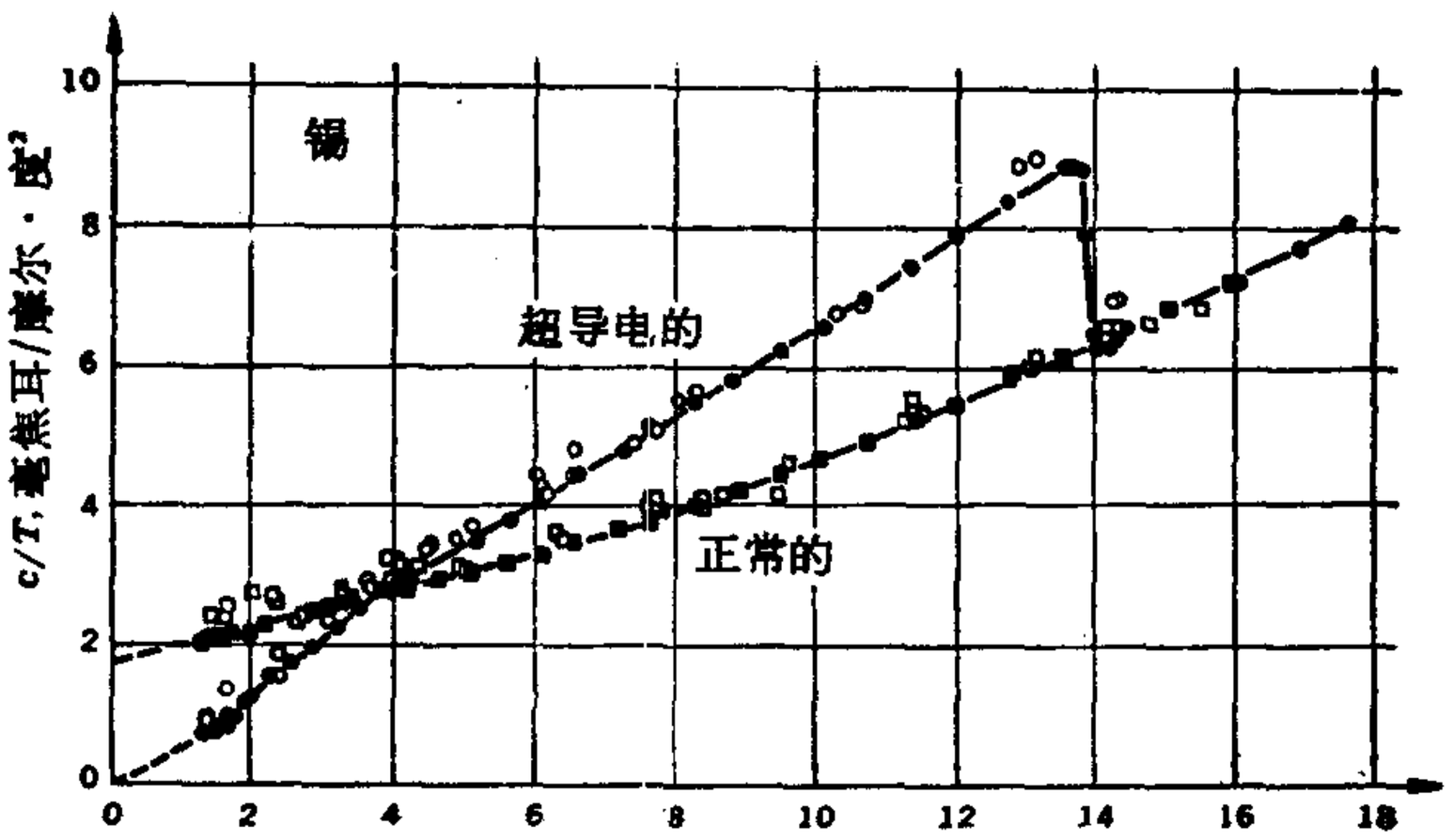


图 E-24　锡热容量的测量. [1938 年 Keesom 和 van Lear 的测量（圆环○表示超导锡，空心方块□表示正常锡），以及 1956 年 Corak, Goodman, Satterth waite 和 Wexler 的测量（实心圆●表示超导锡；实心方块■表示正常锡）]

金属，得出具有同样特征的实验曲线，如图 E-25 中 H. A. Leupold 和 H. A. Boorse (1964) 对 Nb 单晶的结果所示.电常数 γ' 和德拜温度 Θ 的值列于表 E-2 和表 E-3 之中.

图 E-24 和图 E-25 表明，超导电相中热容量的行为与正常相中的完全不同. 根据这些实验图线，有可能读出 $c^{(s)}-c^{(n)}$ 之值，它可与简单的热力学方程联系起来用，详如下述.

已经指出，对于在温度 T 和场 $\mathscr{H}=\mathscr{H}_c$ 发生的从超导电性到正常导电性的可逆转变，借助于磁吉布斯函数，有一个类似于克拉珀龙方程的方程成立. 即由 (E-23) 式

$$S^{(n)}-S^{(s)}=-\frac{V}{4\pi}\mathscr{H}_c\frac{d\mathscr{H}_c}{dT},$$

两边对 T 微商，再乘以 T，得出

$$T\frac{dS^{(n)}}{dT}-T\frac{dS^{(s)}}{dT}=-\frac{VT}{4\pi}\frac{d}{dT}\left(\mathscr{H}_c\frac{d\mathscr{H}_c}{dT}\right),$$

左侧两项是热容量. 因此，对一摩尔物质，

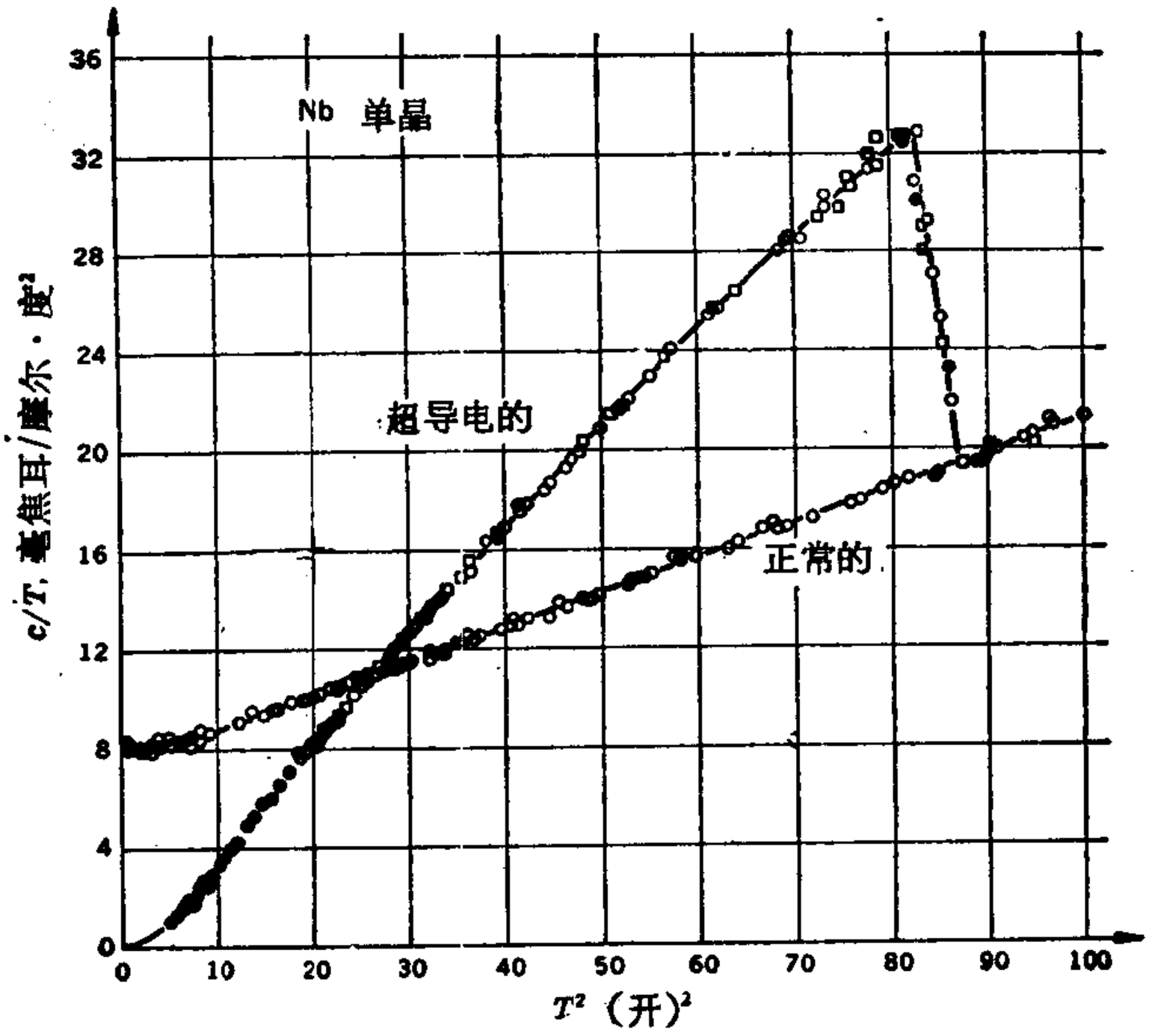


图 E-25　Nb 单晶的正常热容量和超导热容量.
(H. A. Leupold 和 H. A. Boorse, 1964)

$$c^{(s)} - c^{(n)} = \frac{vT}{4\pi}\frac{d}{dT}\left(\mathscr{H}_c\frac{d\mathscr{H}_c}{dT}\right). \qquad \text{(E-25)}$$

这是一个极有价值的方程，但使用时必须小心. 如果量热学的测量特别困难 (比如，对汞就是如此)，那么就有必要把 (E-25) 式和磁测量 ($\mathscr{H}_c$ 作为 T 的函数) 联系起来用，以便求出 γ'. 如果物质很纯净又没有胁强，那么从超导电性到正常导电性的相变可以可逆地发生，从而就可以放心地使用这个方程. 然而，使某些硬超导体纯净和无胁强是很困难的. 在这种情形下，把测量的 $\mathscr{H}_c$ 值引入 (E-25) 式时，导出的量热学数据的误差可能达很多倍.

可以更有信心地把 (E-25) 式用来从量热学数据推断出超导体的磁性质，即完成微商，得出

$$c^{(s)} - c^{(n)} = \frac{vT}{4\pi}\left(\frac{d\mathscr{H}_C}{dT}\right)^2 + \frac{vT}{4\pi}\mathscr{H}_C\frac{d^2\mathscr{H}_C}{dT^2}.$$

在 $T = T_C$, $\mathscr{H}_C = 0$ 时,右侧第二项为零. 于是

$$\left(\frac{d\mathscr{H}_C}{dT}\right)_{T=T_C} = \sqrt{\frac{4\pi}{vT_C}\left(c^{(s)} - c^{(n)}\right)_{T=T_C}}; \quad \text{(E-26)}$$

根据这个所谓 Rutgers 方程，可以从量热学数据求出在转变温度 T_C 处，$\mathscr{H}_C$ 对 T 曲线的斜率.

把 (E-25) 式从 $T = 0$ 到 $T = T_C$ 积分,得出

$$\int_0^{T_C}\left(c^{(s)} - c^{(n)}\right)dT = \frac{v}{4\pi}\int_{\mathscr{H}_0}^{0} Td\left(\mathscr{H}_C\frac{d\mathscr{H}_C}{dT}\right).$$

右侧项可以分部积分,结果为

$$\int_0^{T_C}\left(c^{(s)} - c^{(n)}\right)dT = \frac{v}{4\pi}\left[T\mathscr{H}_C\frac{d\mathscr{H}_C}{dT}\right]_0^{T_C} - \frac{v}{4\pi}\int_{\mathscr{H}_C}^{0}\mathscr{H}_C\frac{d\mathscr{H}_C}{dT}dT.$$

右侧第一项在上、下限均为零，而第二项简化为一简单积分，于是

$$\int_0^{T_C}\left(c^{(s)} - c^{(n)}\right)dT = \frac{v\mathscr{H}_0^2}{8\pi}$$

和

$$\mathscr{H}_0 = \sqrt{\frac{8\pi}{v}\int_0^{T_C}\left(c^{(s)} - c^{(n)}\right)dT}. \quad \text{(E-27)}$$

锡和钒的 $\mathscr{H}_0$ 值,以及确实由量热学数据算出的全部 $\mathscr{H}_C$ 对 T 曲线,与单纯的磁测量结果极为一致.

在超导电转变前后，对金属晶格点阵的X射线衍射研究表明，晶格点阵的任何性质都不改变. 由此假设超导电金属具有与正常态同样的德拜温度 Θ. 因此，如果从超导电热容量中减去点阵热容量 $(125/\Theta)^3T^3$，应得出与超导电子相联

系的热容量 $c^{(s)}_{电子}$，即

$$c^{(s)}_{电子} = c^{(s)} - \left(\frac{125}{\Theta}\right)^3 T^3. \qquad \text{(E-28)}$$

在图 E-26 和图 E-27 中，画出了比值 $c^{(s)}_{电子}/\gamma' T_C$ 的对数 (log) 对 T_C/T 的曲线. 大部分实验点在一条直线上，表明电子对超导电热容量的贡献近似地遵循下述方程:

$$\frac{c^{(s)}_{电子}}{\gamma' T_C} = a e^{-bT_C/T}. \qquad \text{(E-29)}$$

对于许多 I 型超导体，曾经观测到这种行为，从能隙的观点看来这种行为具有重要的理论意义，我们将在下节指出这一点.

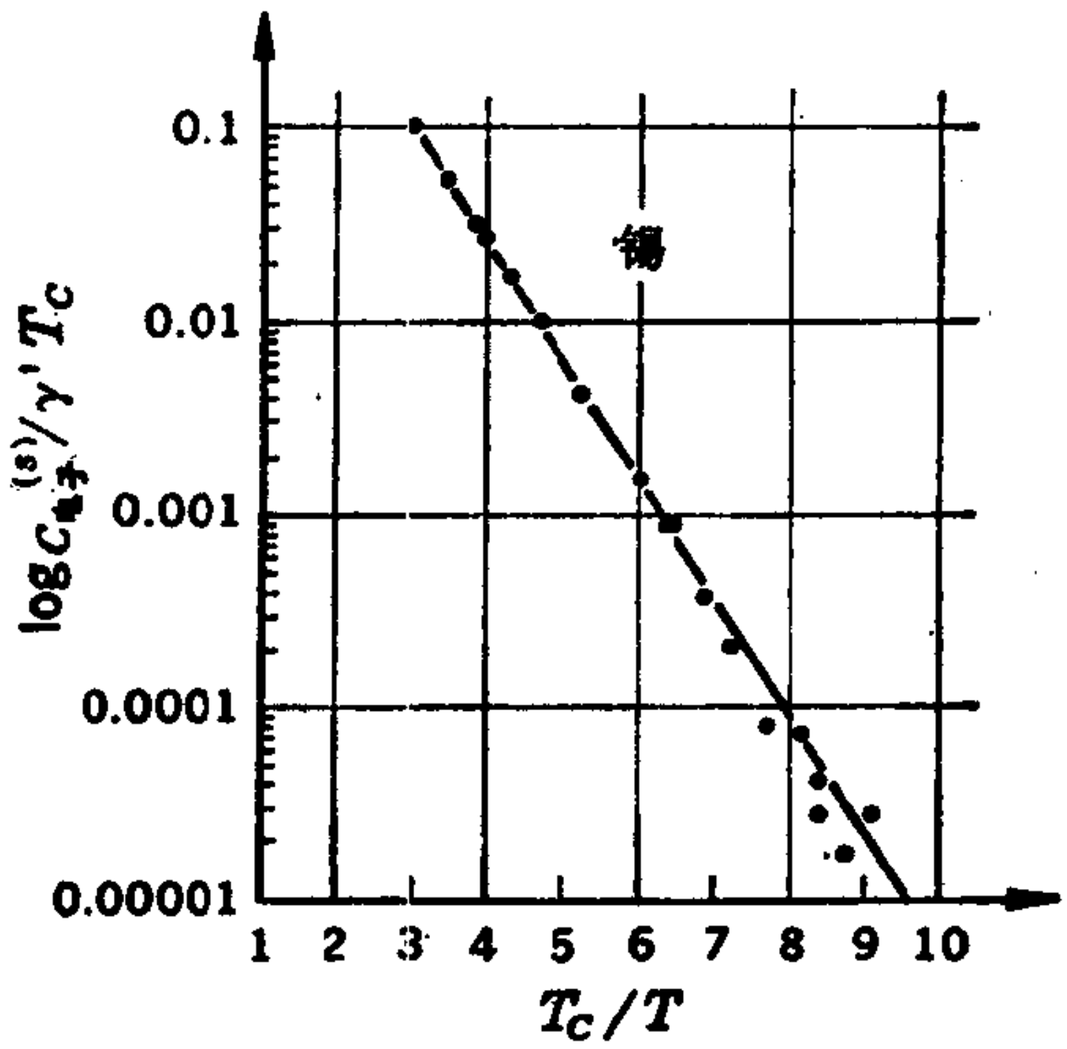


图 E-26 锡的超导电子热容量. (H. R. O'Neal 和 N. E. Phillips, 1965)

E-11 能隙

超流体氦的许多性质可以用二流体模型适当地描绘，这种模型设想在 λ 点以下的 He^4 是由密度分别为 ρ_n 和 ρ_s 的

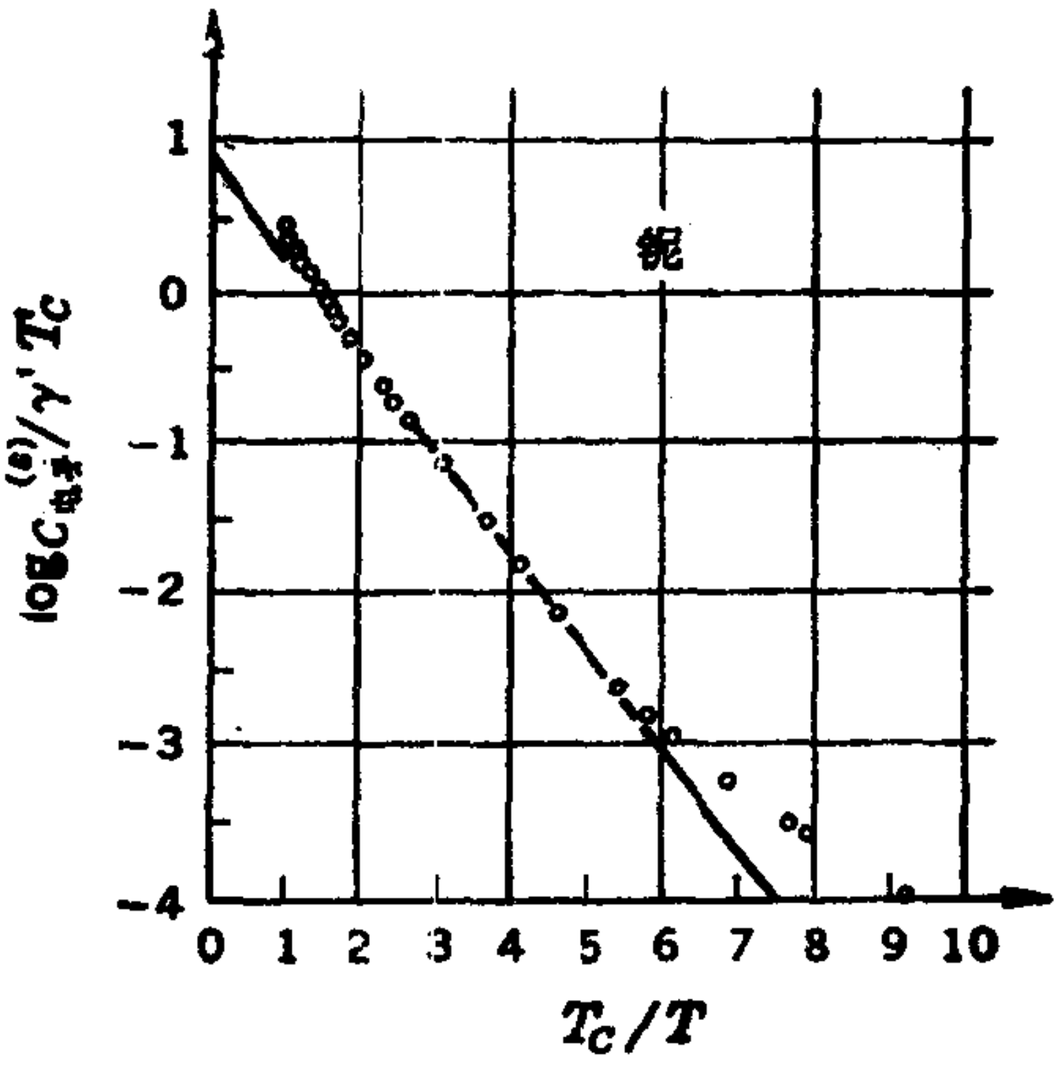


图 E-27　铌的超导电子热容量. (H. A. Leupold 和 H. A. Boorse, 1964)

正常原子和超流体原子组成的. 当温度减小时，正常原子经一类"凝聚"变为超导体. 反之，吸收热量为超流体原子上升到正常状态提供了的能量，同时升高了温度. 这些形象化的概念是量子统计力学的严格表述和方程的正统解释. 关于超导电性，也有类似的情形. 1934 年 Gorter 和 Casimir 设想，在低于 T_c 的超导金属中的自由电子是正常电子和超导电子的混合物. 当温度减小时，正常电子经一类凝聚变为超导的. 把超导电子的能量上升到正常态需要吸收热量，同时升高了温度. 为了说明超导体中的持久电流，1935 年 F. 伦敦和 H. 伦敦补充了麦克斯韦方程，把它和 Gorter 与 Casimir 的二流体模型联系起来，使之能够解释存在的超导电性现象，并且提出了导致其他现象的进一步实验.

然而，尽管超流动性和超导电性的二流体模型曾经很有价值，并且现在还很有价值，但它们终究不能认为是物理学的理论. 直到 1957 年，亦即超导电性发现 46 年之后，巴丁，库珀

和施里弗才成功地用量子力学说明晶格点阵中自由电子的行为，而在此以前尚未有过基于量子概念的适当的微观超导电性理论。 如果把自由电子看作遵循费密-狄喇克统计的理想气体，那么只需考虑推斥力，而点阵的行为和性质可以置之不顾。在这种情形下，几乎不可能解释同位素效应或热容量的种种结果。但是，库珀指出，存在于正离子点阵中的电子会引起点阵的轻微畸变，它可以描述为正离子的稍稍聚集。这种正离子群足以吸引另一个电子，因此电子间的吸引力可能减小。由点阵相互作用产生的这种吸引力发生的距离达 10^{-4} 厘米之多，它与以前 A. B. Pippard 假设的概念相符，即超导电性现象指出存在着一种长程的影响，这种影响应存在于 10^{-4} 厘米量级的相干长度范围内。库珀能够从理论上证明，晶格点阵中电子吸引的效应产生电子对(现在通称库珀对)，它作为一个整体运动，不与振荡的点阵离子交换能量。

根据巴丁、库珀和施里弗（此后缩写为 BCS）的理论，当供应能量给超导体时，某些库珀对分离为分开的电子。因此，在库珀对和两个分开的电子之间有 2ε 的能隙。已经发现(见最后一节)，超导电的热容量可以看成点阵部分的 $(125/\Theta)^3T^3$ 与电子部分的 $c^{(s)}_{电子}$ 之和，大致遵循下述方程：

$$\frac{c^{(s)}_{电子}}{\gamma' T_C} = ae^{-bT_C/T}.$$

这个方程具有描述涉及能隙 ε 的过程所需要的形式，其中

$$\frac{\varepsilon}{kT} = \frac{bT_C}{T},$$

因此

$$\frac{2\varepsilon}{kT_C} = 2b. \qquad \text{(E-30)}$$

如果用图 E-26 和图 E-27 中曲线的各部分来提供 b 值，则发

现 b——因而还有 ε——是随温度变化的. 通常,热容量的测量提供了在较低温度下的这种温度变化，但是幸而有其他方法能提供 ε 的完整温度依赖关系. 用几种不同方法得出的点如图 E-28 所示. 由图可见，实验结果与 BCS 理论导出的曲线符合得很好. 量 ε_0 是在绝对零度的 ε 值.

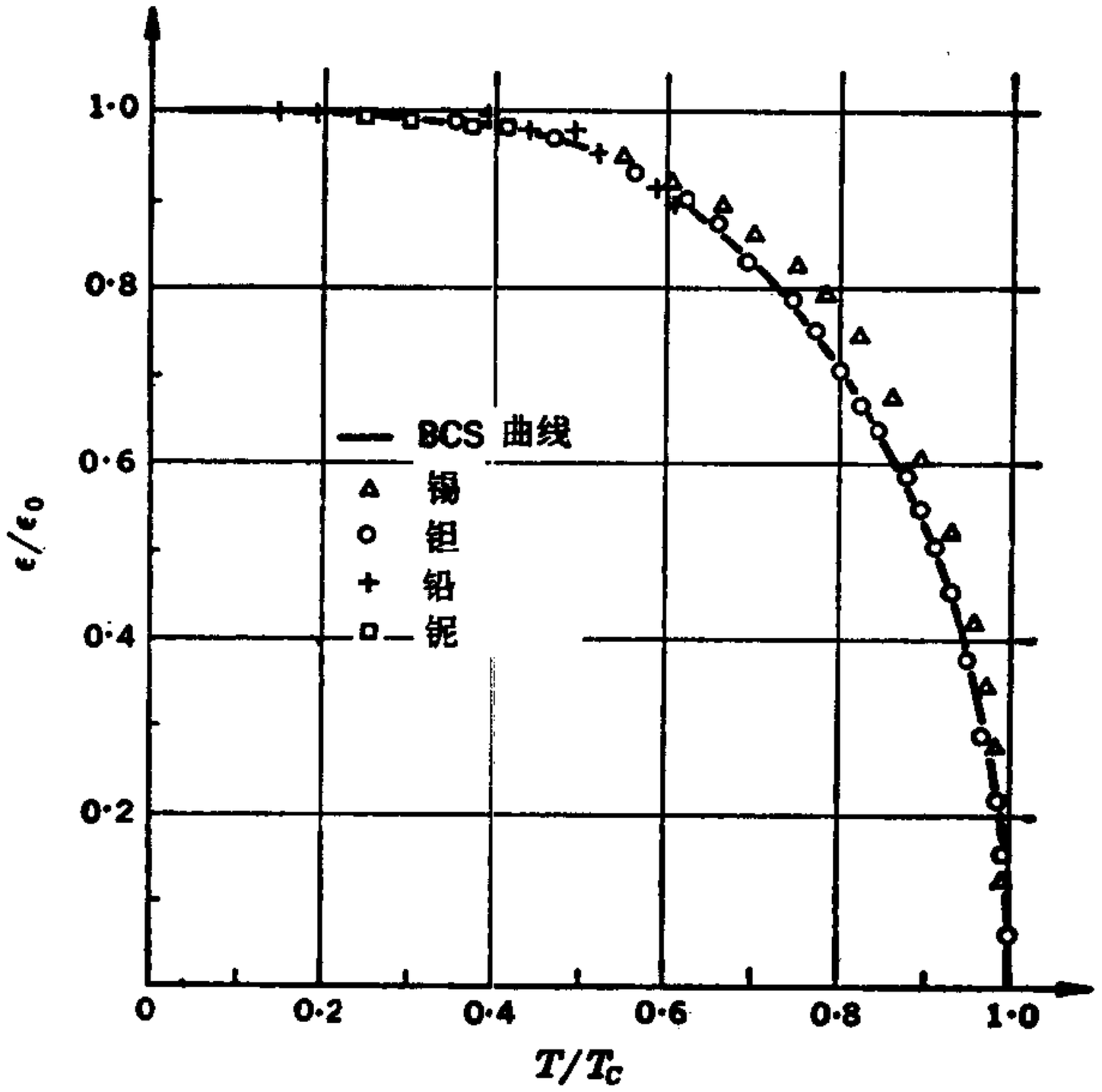


图 E-28　能隙随温度的变化.　实线是由 BCS 理论导出的.
(J. Sutton 和 P. Townsend, 1963)

在表 E-4 中给出了 12 种超导体的 $2\varepsilon_0/kT_C$ 值，并在图 E-29 中画出了 $\log 2\varepsilon/kT_C$ 对 $\log T_C/\Theta$ 的关系. 图中所示的大略关系从 BCS 理论看来，具有某些理论意义. 1965 年 A. M. Toxen 指出，$2\varepsilon_0/kT_C$ 值和表 E-4 最后一列的量之间存在着很好的相关性.

表 E-4　在 $T=0$ 的能隙；$2\varepsilon_0/kT_C$ 值

元　素	$\frac{2\varepsilon_0}{kT_C}$	$\frac{T_C}{\Theta}$	$2\frac{T_C}{\mathscr{H}_0}\left(-\frac{d\mathscr{H}_C}{dT}\right)_{T_C}$
13 Al	3.3	0.0027	3.5
23 V	3.5	0.014	3.9
30 Zn	3.1	0.0028	4.0
31 Ga	3.4	0.0034	4.0
41 Nb	3.7	0.033	4.0
48 Cd	3.1	0.0027	3.2
49 In	3.6	0.032	3.6
50 Sn	3.5	0.019	3.5
73 Ta	3.6	0.019	3.6
80Hg(α)	4.6	0.058	4.1
81 Tl	3.6	0.030	3.6
82 Pb	4.2	0.069	4.2

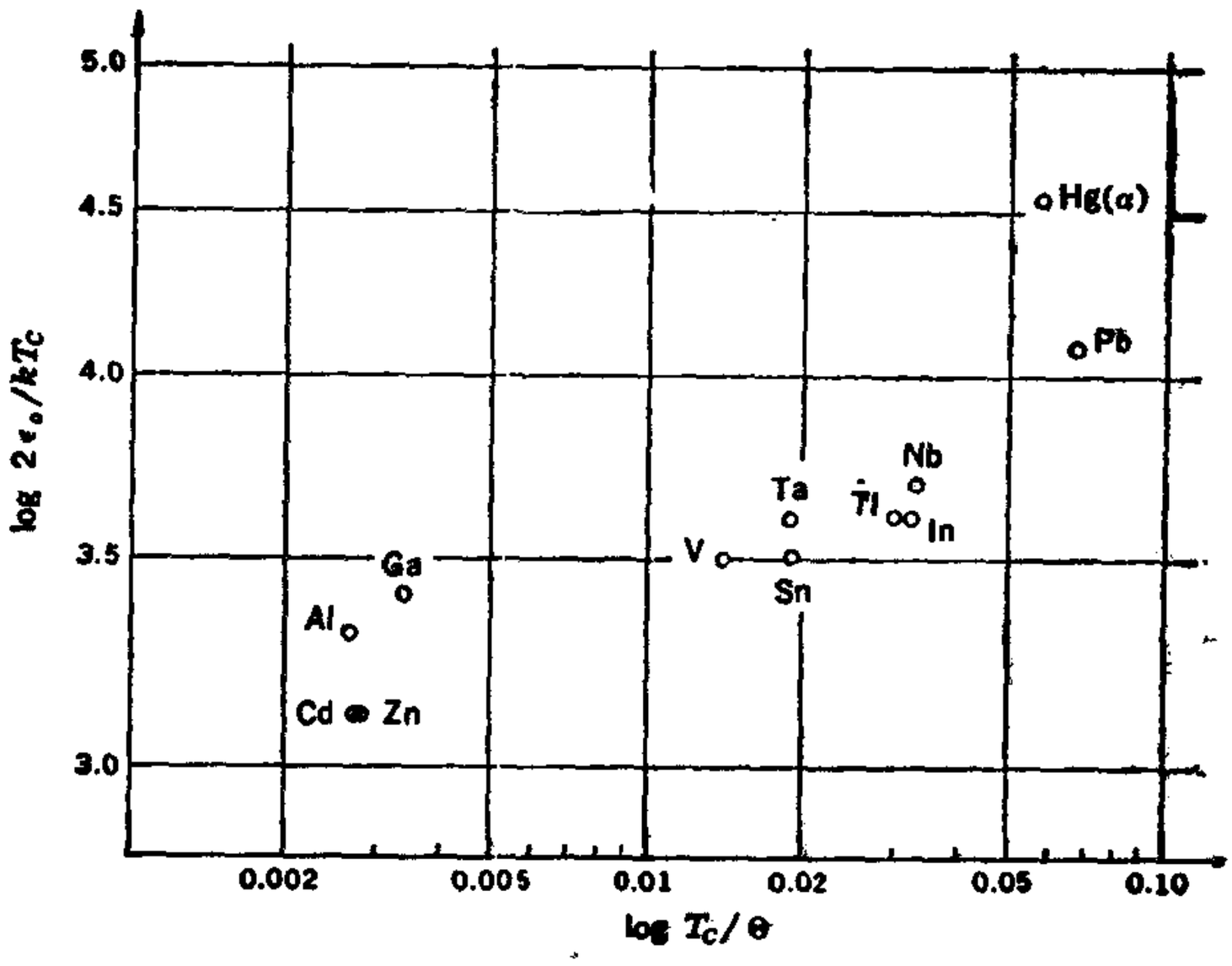


图 E-29　I 型超导体能隙 $2\varepsilon_0$ 和 T_C/Θ 之间的关系

E-12　II 型超导体

当把超导体放在强度为$\mathscr{H}$的磁场中时，只要$\mathscr{H}<\mathscr{H}_C$，

就没有磁力线透入．然而，从有限的外部值 $\mathscr{H}$ 到内部零值的转变不可能是间断的．伦敦等在经典电磁方程中包括的附加项，使他们能够导出下述结果，即超导体内部的场 $\mathscr{H}_i$ 按照下式从它的外部值 $\mathscr{H}$ 急剧地降为零值，

$$\mathscr{H}_i = \mathscr{H} e^{-x/\lambda}, \qquad \text{(E-31)}$$

式中 x 是垂直于边界的距离，λ 是 $\mathscr{H}_i$ 减少到外部值 $\mathscr{H}$ 的 $1/e$ 的距离，量 λ 称为贯穿深度．D. Shoenberg 把汞细分为许多细微的小滴，在汞中首次测量了 λ．正如所料，发现 λ 是极小的，其量级为 5×10^{-6} 厘米；还发现 λ 按下式随 T 变化，

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 - T^4/T_C^4}}, \qquad \text{(E-32)}$$

式中 λ_0 是在绝对零度的贯穿深度．

上节已经提到，电子-电子的吸引是通过点阵的相互作用在超导体内的自由电子之间产生的，并且它是形成库珀对的原因，电子-电子吸引的作用距离——相干长度 ξ——约为 10^{-4} 厘米．I 型超导体的特征之一就是 $\lambda \ll \xi$，如图 E-30*a* 所示．I 型超导体的另一特征是由已经研究过的如图 E-30*b* 所描述的行为，即从超导相到正常相的等温转变是在恒定的 $\mathscr{H}_c$ 发生的（样品是平行于场的长圆柱体）．因此，$\mathscr{H}_c T$ 曲线把 $\mathscr{H}T$ 平面只分为两个区域：超导区和正常区．

超导体的相干长度 ξ 量度了电子平均自由程，即量度了两个相继的电子散射过程之间的平均距离．电子可以与杂质、晶体缺陷、或边界碰撞，或者也可以被它们散射，而这类障碍物可以在晶体内审慎地处理．散射频率越大，相干长度越小．实验表明，使散射增加的因素，也同样是使磁场贯穿增加的因素．因此，有可能通过注入杂质，通过冷加工建立晶体缺陷，通过合金，或者通过把物质淀积为一极薄的膜，来减小相干长度 ξ 和增加贯穿深度 λ 两者．

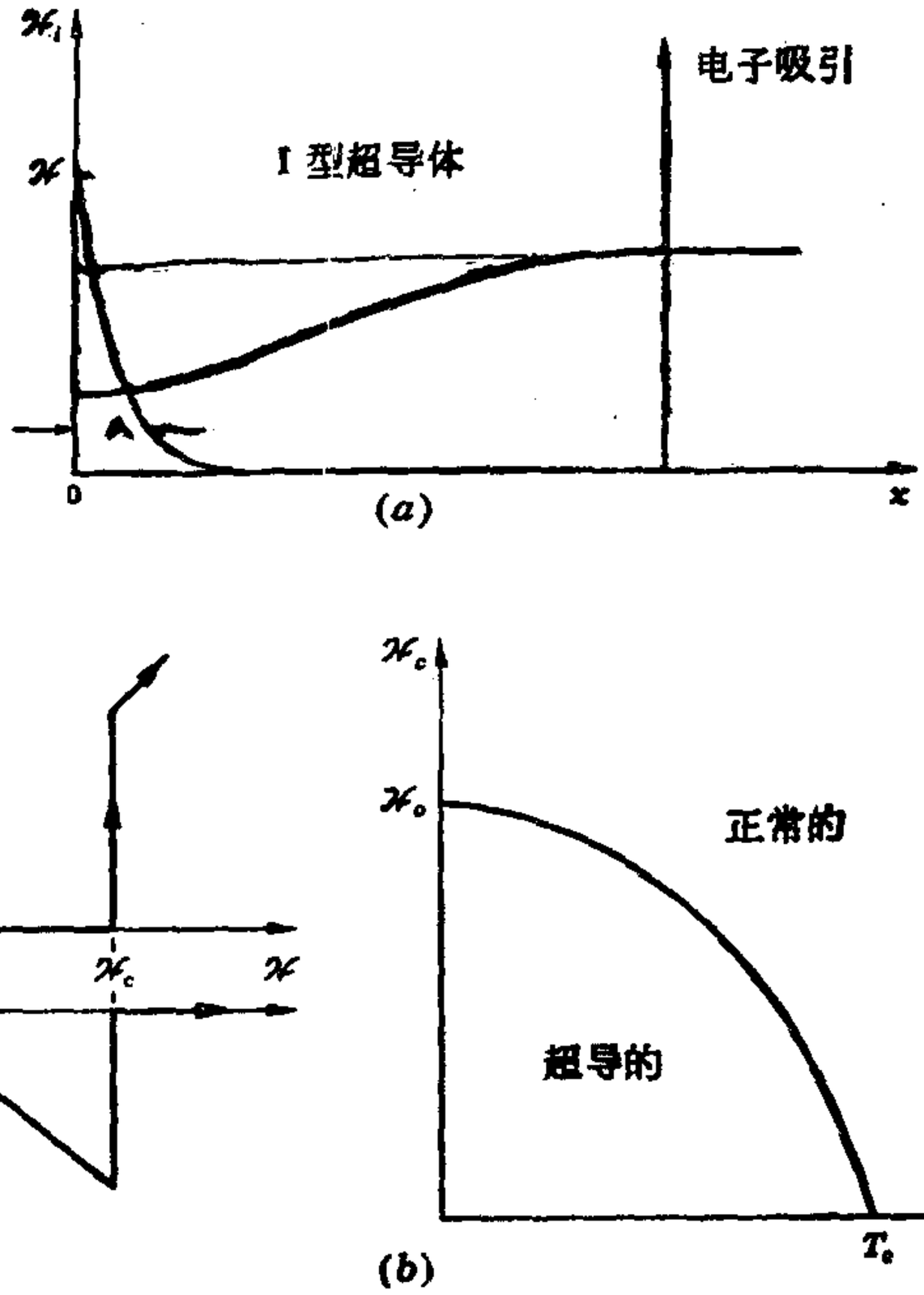


图 E-30　I 型超导体的基本性质．（*a*）磁场贯穿深度 λ 与相干长度 ξ 使得 $\lambda \ll \xi$．　（*b*）在 $\mathscr{H}_c$ 存在突然的等温相变，并且只存在两相：超导相和正常相

$\lambda \gg \xi$ 的超导体称为 II 型超导体，如图 E-31*a* 示意地描述．它有极不寻常的性质和重要的实际应用．它不在 $\mathscr{H}_c$ 开始 $s \rightarrow n$ 的等温转变，而是在更低的场 $\mathscr{H}_{c1}$ 开始；其次，它不在恒定的临界场突然发生相变，等温相变是在 $\mathscr{H}$ 值的一个范围（从 $\mathscr{H}_{c1}$ 到比 $\mathscr{H}_c$ 大的 $\mathscr{H}_{c2}$）内扫描，如图 15-31*b* 所示．结果，$\mathscr{H}T$ 平面被分为三个区域：（*a*）低于 $\mathscr{H}_{c1}$，超导电区；（*b*）高于 $\mathscr{H}_{c2}$，正常区；和（*c*）$\mathscr{H}_{c1}$ 和 $\mathscr{H}_{c2}$ 之间，这里的物质称为处于混合相，这个区和正常区一样含有超导电性，因此可以无电阻地传输电流．这通常是一个大的区

图 E-31　II 型超导体的基本性质. (*a*) 磁场贯穿深度 λ 与相干长度 ξ 使 $\lambda \gg \xi$. (*b*) 等温相变在小于 $\mathscr{H}_c$ 的场 $\mathscr{H}_{c1}$ 开始，在大于 $\mathscr{H}_c$ 的场 $\mathscr{H}_{c2}$ 结束，从而存在三个相：超导相，混合相和正常相

域，$\mathscr{H}_{c2}$ 可以多达 $\mathscr{H}_c$ 的 10 倍之大. 结果，在适当的温度下，II 型超导体可以在一个很大的场中(直到约 200000 奥!)保持超导，或者可以传输巨大的电流而不变成正常的. 由于这些性质，可以缠绕超导螺线管，并且一旦产生了约 20 到 30 安培的电流，就将提供比如 60000 到 100000 奥的场，而没有任何功率消耗.

II 型超导体最惊人的方面是混合态中磁通量贯穿的机制，以及它与液氦 II 中量子化涡旋的类似性. 如果在一超导

环中感生电流，则在适当的温度下，电流持久地不变为零的时间和环保留的时间一样长. 仔细地测量持久电流的磁场表明，该电流将在 100,000 年之后才终止. 一般都相信，这种持久电流是在宏观尺度上量子过程的一个例子，就像一个巨原子核外电子的运动一样. 如果电流环作得更小一些，那么它包围的磁通量就更小；当环极小时，可以认为是一个电流的涡环. 伦敦首先认识到由电流涡旋产生的磁通量应以分立的量子存在，他计算出通量的量子为 hc/e. 一个大的电流涡旋可以包含很多通量量子，以致电流或通量的任何变化将连续出现. 然而，如果涡旋极端地小，例如在几乎为零的细超导圆柱中，并且如果把该圆柱放在一弱场中，则随着场的增加，通量将按分立的间隔增大. 这个实验听起来很困难，但已于 1961 年被两个实验小组独立地完成了——美国的 B. S. Deaver 和 W. M. Fairbank 和德国的 R. Doll 和 M. Näbauer. 这些值得注意的实验结果证实了伦敦的预言，但是发现通量量子(通量子 fluxoid) 的大小只有预期的一半大.它被认为是库珀对存在的直接实验验证. 由于电流是电子对传输的，每一电子对的电荷为 $2e$，所以通量量子应为 $hc/2e$. 1964 年 R. D. Parks 和 W. A. Little 指出，在非常接近超导体转变温度 T_c 处，也存在着通量量子化.

II 型超导体的磁场穿透被认为是通过细小的圆柱形电流涡旋实现的，该电流涡旋的轴平行于场，各自包围着一个磁通量量子.

习　　题

E-1 一热绝缘容器装有 4.2 开和大气压强的液氦. 等熵地抽去氦蒸气直到所剩液体和蒸气达到 1 开的温度为止. 试问，在此过程期间，初始液氦的百分之多少气化了？(在 1 到 2.2 开的温度范围内，液氦的比热等于 $0.104\,T^{6.2}$ 焦耳/克·度，而从 2.2 到 4.2 开，它近似地保持在

约 2.5 焦耳/克·度不变. 在 1 开时气化热为 20.1 焦耳/克.)

E-2 在一个为显示喷泉效应而设计的容器中装着液氦. 当温度升高 5 毫度时,如果发现喷泉为 30 厘米,试问熵是多少焦耳/克·度?

E-3 液氦 II 柱体处在 1.5 开的温度.

(a) 求出 ρ_n/ρ, ρ_s/ρ, 和 ρ_s/ρ_n;

(b) 如果 $c = 1.13$ 焦耳/克·度,试计算第二声的速率;

(c) 柱体一端的小区域经历了10毫度的温度升高,试计算 v_n 和 v_s;

(d) 在 1.5 开,密度为 0.146 克/厘米^3,试计算单位体积的能量激发和单位体积的动能;

(e) 试证明 $H\Delta T/T = 2K$.

E-4

(a) 试计算在 1.5 开时第四声的速率;

(b) 试计算在 1.5 开,在大块液体液面之上10 厘米处第三声的速率.

E-5 液体 He^4 中一涡环的量子数 $n = 1$, 半径 $R = 1.28 \times 10^{-3}$ 厘米, 空的核心的半径 $a = 1.28$ 埃. (*a*) 试计算环的速度, 和 (*b*) 能量,设 He 的密度为 0.146 克/厘米^3.

E-6 利用图 E-21 中的曲线, 试计算 100 立方厘米物质在 3 开从超导相转变到正常相期间所作的功和吸收的热量,设物质为 (*a*) 锡,(*b*) 汞, (*c*) 铅.

E-7 试证明,如果 G^* 表示磁吉布斯函数,则

$$G^{*(s)}(\text{在 } T, \mathscr{H}_C) = G^{*(s)}(\text{在 } T, 0) + \frac{V\mathscr{H}_C^2}{8\pi}.$$

E-8 试证明, 当 I 型超导体在恒定的温度 T 从超导相转变到正常相时,

(a) $S^{(s)} - S^{(n)} = \frac{V}{8\pi}\frac{d}{dT}(\mathscr{H}_C^2)$.

(b) $C^{(s)} - C^{(n)} = \frac{VT}{8\pi}\frac{d^2}{dT^2}(\mathscr{H}_C^2)$.

E-9 对于 I 型超导体,假设

$$c^{(s)} = c^{(s)}_{\text{电子}} + \left(\frac{125}{\Theta}\right)^3 T^3$$

和

$$c^{(n)} = \gamma' T + \left(\frac{125}{\Theta}\right)^3 T^3,$$

试证明，当 T 接近绝对零度时，从超导相到正常相的熵变可表为

(a) $s^{(n)} - s^{(s)} = \gamma' T$.

(b) $\mathscr{H}_C^2 = \mathscr{H}_0^2 - \frac{4\pi\gamma'}{\nu} T^2$.

(c) 说明怎样才能用非量热学的和磁学的方法测量超导金属的 γ'.

E-10 试证明：

(a) $\int_0^{T_C} \frac{c^{(s)}}{T} dT = \int_0^{T_C} \frac{c^{(n)}}{T} dT$.

(b) $\int_0^1 \frac{c^{(s)}_{电子}}{\gamma' T} d\left(\frac{T}{T_C}\right) = 1$.

(c) $\int_0^1 \frac{c^{(s)}_{电子}}{\gamma' T_C} d\left(\frac{T}{T_C}\right) = \frac{1}{2} + \frac{v\mathscr{H}_0^2}{8\pi\gamma' T_C^2}$.

E-11 图 PE-1 *a* 和 *b* 显示了顺磁晶体和 I 型超导体的区别.

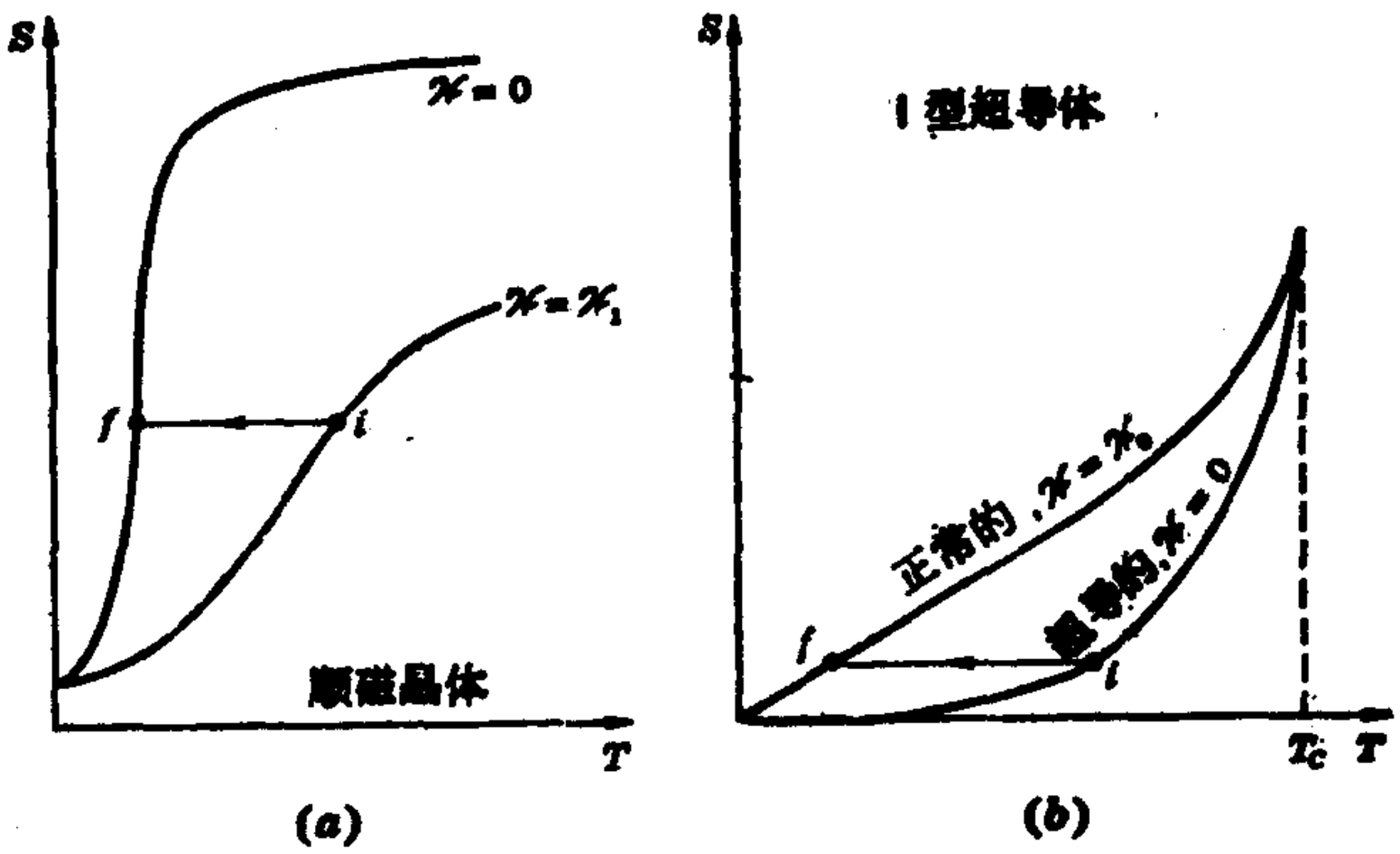


图 PE-1

(a) 从有序和无序的观点讨论每一个图上的等熵过程 $i \to f$.

(b) 假设点阵对热容量的贡献可以忽略，因此

$$c^{(n)} = \gamma' T$$

和

$$c^{(s)} = \gamma' T_C a e^{-bT_C/T},$$

试导出经绝热磁化所达到的温度 T_f 的表达式.

参 考 书 目

温度

Plumb, H. H.: "Temperature-Its Measurement and Control in Sciences and Industry," Instrument Society of America, Washington, D. C., 1973.

热物理学(热力学和统计力学)

Girifalco, L. A.: "Statistical Physics of Materials," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1973.

Kelly, D. C.: "Thermodynamics and Statistical Physics," Academic Press, New York 1973.

Kittel, C., and H. Kroemer: "Thermal Physics," W. H. Freeman and Company, San Francisco, 1980.

Landsberg, P. T.: "Thermodynamics and Statistical Mechanics," Oxford University Press, New York, 1978.

Mandl, F.: "Statistical Physics," John Wiley & Sons, Inc., New York, 1971.

Sears, F. W., and G. L. Salinger: "Thermodynamics, Kinetic Theory and Statistical Mechanics," Addison-Wesley Publishing Co., Inc., Reading, Mass., 1975.

热物理学(在工程和化学方面的应用)

Guggenheim, E. A.: "Thermodynamics," North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1967.

Haywood, R. W.: "Equilibrium Thermodynamics for Engineers and Scientists," John Wiley & Sons. Inc., New York, 1980.

Kestin, J.: "A Course in Thermodynamics", 2 vols., Blaisdell Publishing Company, Lexington, Mass., 1968.

Reynolds, W. C., and H. C. Perkins: "Engineering Thermodynamics." McGraw-Hill Book Company, New York, 1977.

Rock, P. A.: "Chemical Thermodynamics," Macmillan Publishing Co., Inc., New York, 1969.

Zemansky, M. W., M. M. Abbott. and H. C. Van Ness: "Basic Engineering Thermodynamics," McGraw-Hill Book Company, New York, 1975.

统计物理学

Baierlein, R.: "Atoms and Information Theory," W. H. Freeman and

Company, San Francisco, 1971.
Reed, R. D., and R. R. Roy: "Statistical Physics for Students of Science and Engineering," Intext Education Publishers, Scranton, Pa., 1971.
Rapp, D.: "Statistical Mechanics," Holt, Rinehart and Winston, New York, 1972.

低温物理学

Lounasmaa, O. V.: "Principles and Methods below 1K," Academic Press, Inc., New York, 1974.
White, G. K.: "Experimental Techniques in Low-Temperature Physics," Oxford University Press, Inc., New York, 1979.
Wilks, J.: "Introduction to Liquid Helium," Oxford University Press, Inc., New York, 1970.

习 题 选 答

第一章

1-1 (a) $P(V-nb)$; $\dfrac{P'V'}{1-nB'/V'}$; $P''V''$。

(b) $P(V-nb)=\dfrac{P'V'}{1-nB'/V'}$。

1-2 (a) $\dfrac{C\mathscr{H}}{M}$; $\Theta+\dfrac{C'\mathscr{H}'}{M'}$; $\dfrac{PV}{nR}$。

(b) $\dfrac{M}{\mathscr{H}}=\dfrac{C}{\theta}$，居里方程。

$\dfrac{M'}{\mathscr{H}'}=\dfrac{C'}{\theta-\Theta}$，外斯方程。

$PV=nR\theta$，理想气体方程。

1-3 419.57 开。

1-4 (a) 4.00 开。

1-5 (a) 4.00 开。

第二章

2-4 (a) 5.076×10^7 帕；(b) 48.8℃。

2-5 4.235×10^7 帕。

2-11 50.6 牛顿。

2-12 21.3 赫兹；33.8 赫兹。

2-13 33.6 牛顿。

第三章

3-3 —929 焦耳。

3-6　0.34 焦耳.

3-7　(b) 0.198 焦耳.

3-12　(a) 125.7 焦耳.

(b) 在 300 开时为 0.8 焦耳;在 1 开时为 236.9 焦耳.

(c) 在 300 开时为 126.5 焦耳; 在 1 开时为 362.6 焦耳.

第四章

4-7　1.23 伏特.

4-13　$3.75 \times 10^{-8} a\Theta + 1.50 \times 10^{-4} b\Theta^2$.

4-23　230 毫瓦/米·开.

4-26　0.0046 开.

4-27　7.16 克.

4-28　1.38×10^{-4} 米^2.

4-29　1360 开.

4-30　5750 开.

4-31　(c) 2.32.

4-32　13 分.

第五章

5-1　(b) 49.8 开.

5-2　0.76 米.

5-3　1.25 米.

5-4　1.7 克.

5-5　初始值的三倍.

5-11　(b) 0.221 英尺^3; 1020 英尺·英磅.

5-12　(b) 500 英尺.

5-13　(b) 571 开.

5-14 (a) 10.2 千焦耳；(b) 614 开；(c) 3530 开；
(d) 107.5 千焦耳.

5-17 (c) —9.5 开/千米.

5-18 (a) 1.18 秒；(b) 0.69 米.

5-19 (a) 0.966 秒；(b) 0.471 米.

5-20 1.27.

5-23 320 米/秒.

5-24 1.27.

5-25 He 80%；Ne 20%.

5-26 双原子分子

5-27 13.8057 开.

第六章

6-5 (a) 148.5 焦耳；148.5 焦耳.
(b) —148.5 焦耳；0.
(c) 6.9 焦耳；—6.9 焦耳；95.4%.

6-11 (a) $\theta = \frac{a}{nR}V^2 + \frac{b}{nR}V$.

(b) $V(\theta = \theta_{极大}) = 32.5$ 米^3.

(c) $\theta_0 = 308$ 开；$\theta_{极大} = 720$ 开；$\theta_1 = 77$ 开.

(d) Q (V_0 到 V) $= 4a\left(\frac{V^2}{2} - 32\right) + \frac{5}{2}b(V - 8)$.

(e) Q =极大：$P = 13.7$ 帕；$V = 41.2$ 米^3.

(f) Q 从 V_0到 $V(Q = Q_{极大}) = 1270$ 焦耳(输入).

(g) Q 从 $V(Q = Q_{极大})$ 到 $V_1 = -581$ 焦耳(输出).

6-12 (a) 288 焦耳；(b) 636 焦耳；(c) 689 焦耳；
(d) 0.50；(e) 0.90.

第七章

7-11 $\frac{R}{p}(c_P - c_P') = 0$。

第八章

8-6 (a) 0; (b) 8.33 焦耳/开; (c) 58 焦耳/开.
(d) 58 焦耳/开.

8-7 (a) 1310 焦耳/开; —1120 焦耳/开; 190 焦耳/开.
(b) 1310 焦耳/开; —1210 焦耳/开; 90 焦耳/开.

8-9 $0.0300R$.

8-10 (a) 6.3 焦耳/开; (b) 1.39 焦耳/开;
(c) 3.80 焦耳/开.

8-11 (a) 0; (b) 1.83×10^{-5} 焦耳/开.

8-12 277 焦耳/开.

8-13 —16.0 焦耳/开.

8-14 1.5×10^5帕; 300 开; 0.0570 焦耳/开.

8-15 (a) $4V_0/9$; (b) $3T_0/2$; (c) $21T_0/4$;
(d) $\frac{19}{4}nC_VT_0$; (e) $\frac{1}{2}nC_VT_0$; (f) 0;
(g) $nC_P\ln\frac{21}{4} - nR\ln\frac{27}{8}$;
(h) $nC_P\ln\frac{63}{8} - 2nR\ln\frac{27}{8}$.

8-23 (a) 3740 焦耳/摩尔; (b) 3740 焦耳/摩尔;
(d) —2296 焦耳/摩尔; (e) —1444 焦耳/摩尔;
(f) 3.82 焦耳/摩尔·开.

8-26 约 400 开.

第九章

9-6 (a) −87.5 焦耳; (b) 50.6 焦耳; (c) −36.9 焦耳;
(d) 0.684 开.

9-7 (a) 1.11 千焦耳; (b) 3.96 千焦耳;
(c) 5.07 千焦耳.

9-8 −0.436 开; +0.099 开; +3.63 开.

第十章

10-3 600.8 开.

10-4 (a) 6.7%.

10-5 (b) 4.34×10^7 帕/开; (c) −2.29℃, 3.1×10^7帕.

10-6 (d) 0.77%.

10-7 (c) 8.26 微米/秒.

10-8 7.2.

10-13 (a) 63.6 千焦耳/摩尔; (b) 69.5 千焦耳/摩尔;
(c) 65.4 千焦耳/摩尔.

10-14 (a) 132 千焦耳/摩尔; (b) 1.21.

10-15 (a) 195 开; (b) $l_{SU} = 31.2$ 千焦耳/摩尔;
$l_{FU} = 5.80$ 千焦耳/摩尔; $l_{VA} = 25.4$ 千焦耳/摩尔.

10-16 (a) $l_{SU}/R = 137$ 开; $l_{FU}/R = 19.2$ 开;
$l_{VA}/R = 118$ 开; (b) 4.69×10^3 帕/开.

第十一章

11-1 2×10^{11}.

11-11 77 开的氪-86 灯.

11-12 (a) 7730 开; (b) 7.73×10^6 开; (c) 7.73×10^9 开.

11-13 2.41×10^{15} 原子/秒.

11-14　$k' = A\langle w\rangle/4V$.

11-15　3.25 秒.

11-16　2.47×10^{-2} 帕.

第十三章

13-3　(a) 37 开; (b) $P = 34.9$ 大气压, $T = 20.6$ 开.

第十四章

14-2　1250 焦耳.

第十五章

15-5　(a) 0.315 大气压; (b) 0.613; (c) 61.2 千焦耳/摩尔.

15-6　94.6 千焦耳/摩尔.

15-7　39%; 81%.

15-8　100%.

15-10　709 焦耳/开.

15-11　0.00129 开$^{-1}$.

第十七章

17-1　(a) 3.6 焦耳; (b) 3.18 焦耳; (c) 6.78 焦耳; (d) −1.21 开.

17-4　(b) −0.900 开/米, −0.336 开/米, +1.40 开/米, +1.37 开/米.

17-7　−214 千焦耳.

17-8　−188 千焦耳.

17-12　0.25 毫开, 1.00 毫开, 25.0 毫开, 100 毫开.

17-14　(a)−6.67 毫伏; (b) −33.8 毫伏, −101 焦耳, 输出;

(c) +0.152 毫伏/开.

17-23 (a) 6000 开; (b) 0.984 焦耳/米^3; 0.328 牛顿/米^2.

17-24 (a) 1.6×10^{-3} 焦耳; (b) 1.2×10^{-5} 焦耳;
(c) 4.0×10^{-6} 焦耳; (d) 431 开.

第十八章

18-13 (a) 18.5 焦耳; (b) −18.5 焦耳; (c) 0;
(d) 1.53 开.

18-14 4.06 开.

18-15 (a) −0.267 焦耳; (b) 0.3 开.

18-16 (a) 7.17×10^6 安培/米; (b) 3.18×10^5 安培/米.

18-17 (a) 1.03 开; (b) 0.00315 开.

18-19 (a) 2.00 开; (b) 0.14 开.

18-20 0.363 微瓦.

附录 E

E-1 19%.

E-2 0.588 焦/克·度.

E-3 (a) 0.1,0.9,9; (b) 21.9 米/秒.

E-4 (a) 223 米/秒; (b) 1.62 米/秒.

E-5 (a) 0.826 厘米/秒; (b) 1.10×10^{-9} 尔格.

E-6 (a) −0.00796 焦;0.0313 焦. (b) −0.0318 焦;0.0685 焦. (c) −0.0363 焦; 0.140 焦.

［Ｇｅｎｅｒａｌ　Ｉｎｆｏｒｍａｔｉｏｎ］
书名＝热学和热力学
作者＝Ｍ．Ｗ．泽门斯基　　Ｒ．Ｈ．迪特曼
页数＝６７０
ＳＳ号＝４１００７１５８８
出版日期＝１９８７年１１月第１版