热物理学

劉　川

version 0.2

北京大學物理學院

开篇说明

本讲义是为我讲授普通物理热学课程准备的。其主要目的是为我自己的授课准备一个比较详细的提纲。当然，也可以作为选修课程的同学参考。下面将我对于这个课程的一些想法作一些说明。

1. 热学课程的特点

在我看来普通物理是比较难于讲述的课程。这很大程度上可能是由于我已经熟悉了讲述理论性的课程（俗称“四大力学”）。因此，普通物理课程的讲述对我来说是一个新的挑战。我同时还认为普物热学又是普通物理中最困难的课程。这有好几方面的原因：第一，从讲述的内容来看，热学课程所涉及的内容是最为广泛的。可以说，它涉及了从宏观到微观，从经典到量子的各个方面，这一点是其他的普物课程无法比较的。力学仅仅涉及宏观机械运动，电磁学仅仅涉及电磁现象，光学是电磁波动现象，原子物理仅仅是微观现象。只有热学，它原则上可以涉及到以上所有的内容。第二，从同学们的基础来看，一般同学的热学基础比起力学和电磁学来说，要薄弱的多。这不是大家的责任。这是目前中学教育的问题。同时，热学又是开设比较早的普物课程（一般是大一下学期），因此这更加增加了热学课程的难度。这就像大家打游戏一般，游戏一开始你的等级太低，一个小小的敌人都可以给你造成巨大的困扰。第三，热学的课时仅仅是周学时 3。所以，无论对于授课者，还是对于同学们来说热学都是一个挑战。这就为我们找到了共同的台阶和借口。

2. 热物理学的研究方法

按照研究的方法来分，可以将热物理学的研究方法分为两类：一类是宏观的热力学方法；另一类是微观的统计物理方法。统计物理的前身是所谓的分子动理论。这两类方法的出发点不同。热力学是纯粹从宏观的现象出发，通过归纳总结成几条定律，然后通过逻辑演绎出热力学量之间的关系。统计物理的方法则是从构成宏观系统的微观粒子出发，首先构建一个模型，通过计算微观例子的相应物理量的统计平均值得到系统宏观的热力学物理量。显然，要进行平均就必须知道各种可能微观位形的相对权重（概率）。这也就是统计物理中的分布函数。一旦知道了系统的详细概率分布，就可以从微观物理量出发，计算出宏观物理量。这两种研究热物理学的方法是相辅相承的。事实上，对于重要的热物理学的定律，我们需要从两个方法中来理解，这样才能更加深刻地了解这些规律的本质。因此，宏观和微观这两种研究方法可以说是热物理学研究的“两只手”。我们一定要坚持“两手抓，两手都要硬”的方针，一个学期不动摇。

3. 本讲义的具体安排

按照上述方针，我的讲义将分为五章。第一章主要是从宏观角度出发，给出热物理学的一些基本概念，特别是温度的定义。由于我们日常生活中的热现象都是宏观的，因此从宏观的描述入手显然是符合逻辑的。第二章、第三章都是从微观角度来讲述热现象。其中第二章介绍分子动理论的基本思想，同时利用这种观念来定性解释各种宏观物态的性质；第三章讲述麦克斯韦－玻尔兹曼分布及其应用（包括输运）。第四章又回到宏观的方法，我们介绍了热力学的基本理论框架，即热力学第一和第二定律。第五章则是热力学理论的具体应用。

我没有注重追求逻辑和理论架构的完整性，特别是对于统计物理的描述方面。这应当留待平衡态统计等后续课程来完成。在

分子动理论（统计物理）的内容上，我仅仅选择了麦克斯韦－玻尔兹曼统计（包括量子版本的）。如果从具体的模型来说，我们的定量处理仅仅局限于经典的理想气体。我决定不讲述量子的玻色统计和费米统计。这倒不是因为量子化的问题，而是考虑到讲述这方面的应用需要太多的课时。初步的量子的观念对于我们这个课程是需要的。尽管在开始这个观念可能会使得大家觉得陌生，甚至觉得不可思议。但是一旦熟悉了以后就会发现，它实际上是很直观的。而且，建筑在量子基础上的统计物理反而比建立在经典基础上的更好理解。非平衡统计的内容我们几乎没有涉及。唯一的例外是关于布朗运动、无规行走和输运的讨论。

我们对于热力学的理论框架的介绍还是比较完整的。我选择了传统的讲述熵的方法。这种方法尽管从理论上讲不是最优美的，但却是最容易理解、也符合历史认识规律的。热力学理论有着极其广泛的应用，这包括在化学方面的应用。我们选择了一些有代表性的应用加以讲述。这包括：均匀系的热力学性质、相变和多元系热力学的介绍。

很显然，上述这些内容的选择是不完整的，同时很有可能是有偏见的。我们讲述它们的主要目的是希望同学们能够通过这些例子了解热物理学的基本理论方法（包括宏观和微观两方面的）。一旦掌握了这些基本方法，其他的应用也可以类似地处理。

作为一个普通物理课程，我在讲述热学课程的主要内容的时候，更多的是侧重于各种现象的物理分析（包括数量级的估计）、重要物理量的测量、微观模型的建立、模型的成功与失败的原因等等。另外，在关于重要的理论建立方面，我加入了一些历史的回顾。通过这些历史的描述，大家可以更加深切地体会到热物理学中一些重要结论的诞生经过。历史有时候并不

象我们所想象的那样逻辑，但是它实际上却充满着历史的逻辑。

4. 参考书及其他

作为本课程的参考书，我推荐赵凯华和罗蔚茵两位老师的《新概念物理教程·热学》、包科达老师的《热物理学基础》、秦允豪老师的《普通物理学教程·热学》。我的这个讲义主要参考了前两本教材。另外，目前由于有些内容已经涉及到康先热力学和统计物理的范畴，我还推荐大家可以参考汪志诚先生的《热力学统计物理》。关于经典热力学的内容，我推荐王竹溪先生的《热力学》以及 Zemansky 的“Heat and Thermodynamics”。

最后，我要开始致谢啦！首先，我要感谢北大理论物理所的所有同仁，他们对我的一贯支持和鼓励。我要特别感谢刘玉鑫教授和马中水教授。在与他们的讨论中，加深了我对热学的认识。特别是刘玉鑫教授，将他多年讲授热学课程的 ppt 课件提供给我参考，使我受益非浅。

由于时间仓促，本讲义中错误和不妥之处比比皆是。热忱希望广大教师、同学提出宝贵意见。本讲义（PDF 格式）可以供选修本课程的同学免费下载。但作者保留其版权。在未经过本人许可情形下，希望大家不要外传（也就是说，拜托不要挂在网上）。

刘川，于二零零六年正月

目录

1 热学的基本概念 2

§1 平衡态及其描述 2

§2 温度与温标 3

§2.1 热力学第零定律与温度的定义 4

§2.2 温标的确定 5

§3 状态方程 7

§3.1 理想气体定律 7

§3.2 理想气体状态方程 9

§3.3 其他系统的状态方程 12

§4 准静态过程及广义功 15

§4.1 机械功 16

§4.2 电磁功 17

2 分子动理论 20

§5 分子动理论的基本物理图象 20

§5.1 原子论 21

§5.2 分子运动的体现 – 布朗运动 24

§5.3 原子分子之间的力与键合 27

§6 理想气体的压强公式 30

§6.1 理想气体的微观模型 30

§6.2 理想气体的压强公式 31

§6.3 再谈温度的统计含义 34

§7 实际气体 34

§8 液体和固体的性质 37

§8.1 液体的彻体性质 37

§8.2 液体的表面性质 40

§8.3 固体的结构和性质 41

3 气体分子速度的统计分布 44
§9 无规行走 . . . 44
§10 麦克斯韦速度分布律 . . . 51
§10.1 麦克斯韦速度分布律 . . . 51
§10.2 麦克斯韦分布律的应用 . . . 56
§11 玻耳兹曼分布 . . . 61
§12 能均分定理与理想气体的热容量 . . . 64
§13 微观粒子按照量子态的分布 . . . 66
§13.1 一个微观粒子的量子态描述 . . . 66
§13.2 系统的量子态描述与微观态数目 . . . 68
§13.3 粒子数按照量子态的最概然分布 . . . 69
§13.4 玻耳兹曼统计熵 . . . 72
§13.5 理想气体热容量的量子力学解释 . . . 74
§14 气体分子的碰撞与自由程 . . . 78
§15 输运过程 . . . 79

4 热力学基本定律 84
§16 热量、内能与热力学第一定律 . . . 84
§16.1 热量与热质说 . . . 85
§16.2 内能与热量 . . . 88
§16.3 能量守恒与热力学第一定律 . . . 90
§17 气体的内能、热容量和焓 . . . 92
§17.1 热容量与焓 . . . 92
§17.2 理想气体的内能 . . . 93
§17.3 节流过程 . . . 94
§18 热力学第一定律对理想气体的应用 . . . 96
§18.1 理想气体的等温、绝热和多方过程 . . . 96
§18.2 绝热大气模型 . . . 99
§19 热力学循环与热机 . . . 103
§19.1 热力学循环与热机效率 . . . 103
§19.2 理想气体的卡诺循环及其效率 . . . 103
§20 热力学第二定律 . . . 105
§20.1 热力学第二定律的表述 . . . 105
§20.2 卡诺定理与热力学温标 . . . 107
§20.3 克劳休斯不等式与熵 . . . 109
§20.4 熵增加原理 . . . 111
§20.5 克劳修斯热力学熵与玻尔兹曼统计熵的一致性 . . . 113
§21 关于热力学第二定律和熵增加原理的讨论 . . . 115
§22 热力学基本微分方程 . . . 117

5 热力学理论的应用 119
§23 单元均匀系的热力学 . . . 119
§23.1 热力学势与麦克斯韦关系 . . . 119
§23.2 均匀系热力学函数的确定与特性函数 . . . 122
§23.3 辐射场的热力学 . . . 125
§23.4 磁性介质的热力学 . . . 126
§24 相变热力学 . . . 128
§24.1 平衡判据、平衡条件和稳定性条件 . . . 128
§24.2 相图与克拉珀龙方程 . . . 132
§24.3 范德瓦耳斯气体的气液相变 . . . 136
§24.4 曲面分界面时的气液相变 . . . 139
§24.5 连续相变 . . . 141
§25 多元系的热力学简介 . . . 142
§25.1 多元系的热力学基本方程 . . . 142
§25.2 多元系的复相平衡及相律 . . . 144
§25.3 化学反应的平衡条件 . . . 145
§25.4 混合理想气体与理想溶液 . . . 147

A 数学附录 151
§1 高斯积分 . . . 151
§2 多元函数的微积分 . . . 153
§3 随机变量与概率分布函数 . . . 155

索引 158

第一章　　热学的基本概念

本章提要

- 热力学基本概念（§1）
- 温度与温标（§2）
- 状态方程（§3）
- 准静态过程的功（§4）

本章中，我们将介绍热学中最为基本的一些概念。热学中我们要研究的对象是各种各样纷繁复杂的系统。我们将对它们的各种与热性质有关的物理性质进行研究。作为研究的基础，我们首先要给出那些可以科学地、定量地描述性质的物理量。这些物理量中有些是我们在力学中就已经熟悉的，例如力、压强等等；但还有一些是热学所特有的，例如热量、温度等等。恰恰是这些热学所特有的物理量，在热学中起着十分重要的作用。纵观热学发展的历史可以发现，恰恰是人们对于这些概念的革命性变革带来了热学的革命性发展。因此，在热学课程的第一章中，将这些重要的物理概念讲述清楚，是十分必要的，这是我们后面所有内容的基础。我们这一章中的描述，主要是用宏观的语言（或者说是利用热力学的方法）。这些概念的微观描述将在下一章中介绍。

§1 平衡态及其描述

热力学体系（或简称为体系 或系统）是指一个宏观的系统，它一般由大量的微观粒子组成。 在没有外界影响的条件下，若体系的各部分的宏观性质在长时间内不发生变化，我们称体系处于平衡态。 为了研究热力学系统的平衡态性质，我们一般可以用一些宏观（经典）的变数来描述一个热力学系统，这些变数一般包括：几何变数 （长度、面积、体积、形变等），力学变数 （力、压强、胁强等），电磁变数 （电场强度、电极

化强度、磁场强度、磁化强度等），化学变数（各个组元的浓度、各个相的物质的摩尔数、化学势等）等。这些变数统称为热力学体系的状态参量，或状态变量，或者简称为态变量（state variables）。描述一个热力学体系的所有的[1]态变量组成的参数空间称为该热力学体系的状态空间，或简称态空间。态空间中的任意一个点都对应于该热力学体系的一个平衡态。

热力学体系中物理性质均匀的一个宏观的部分称为一个相。热力学系统可以按照相的多少分为单相系，即仅有一个相的系统（例如液态的纯水）和复相系，即具有多于一个相的系统（例如冰水混合物）。还可以按照化学组元的个数来分，分为单元系，即仅含有一种化学组元的系统（例如化学纯的水）和多元系，即具有多个化学组元的系统（例如盐水、空气等）。[2]

§2 温度与温标

¶ 温度，这个热学中最为核心的概念的建立实际上是相当晚的。这一点看似十分荒诞，但是仔细想一想是有道理的。粗略地说，温度是人们对于冷热程度的一种主观感受。这就是温度最为原始的定义。但是这个原始定义中显然包含了太多的主观的因素。它依赖于去感受它的人。人的体温实际上是不稳定的。一般来说，绝大多数的人的正常体温处在 36.2 至 37.3 摄氏度之间。这不仅因人而异，而且每个人身体的各个部位也不相同。例如，我们测体温的体温表必须标明是在口腔中用的还是腋下用的，因为后者平均比前者低 $0.2-0.3$ 摄氏度。另外，同一个人在一天中不同的时间的体温也是不同的。甚至在刚刚喝了一杯热茶以后也会有所升高。显然，以纯粹人体的感受来定义温度很难做到科学、准确和唯一。但是，对于热学这个学科来说，一个准确的温度定义是不可或缺的。如何将原始温度的概念中的这些主观因素剔除，从而定义一个客观、科学的温度概念将是我们这一节讨论的主题。

一旦有了温度的科学定义，另一个对于热学重要的问题就是所谓的温标的确立和温度的实验测量。这也是一个古老的问题。事实上，在现代的温度定义之前，就已经有了各种温度计了。对于我们绝大多数的同学来说，大家在知道温度的科学定义之前已经知道如何利用温度计测量温度了。当然，我这里说的是测量日程生活中能够遇到的温度。物理学中一些极端的（我们下面会看到何谓极端）温度如何测量，我们也将给出一个介绍。温度科学测量的依据是一个科学的、方便的温标，即如何设定温度的标准。

[1] 这当然取决于我们关心系统的那些物理性质。例如，如果我们仅仅关心流体系统的体积、压强、温度的性质，这个流体系统就可以仅仅由这三个态变量描写（即所谓的 PVT 系统）；如果我们同时还关心系统的电磁性质，那么还应该加上相应的电磁态变量；如果我们还关心它的相变或化学反应，那么化学参数也必须加到态变量中。

[2] 如果在有外界影响下系统的性质长时间不发生改变，我们称这样的状态为一个稳衡态。例如：在恒定外电场下有电流通过的导体，这时导体的宏观性质也长时间不变，但是这只是一个稳衡态，不是一个平衡态。

§2.1 热力学第零定律与温度的定义

¶ 温度的科学定义来源于我们日常生活的一个经验的总结。当我们将两个冷热不同的物体放在一起进行热接触时，温度较高的物体一般会向温度较低的物体传递热量。在这个过程中，原来温度较高的物体会变凉一些，而原先温度较低的物体会变热一些。如果等待足够长的时间，[3] 我们发现这两个物体会变得具有一样的“冷热程度”。这时我们称两个物体达到了热平衡。经验告诉我们，两个孤立的物体达到热平衡后，它们会一直保持这个同样冷热程度的平衡状态。

现在，如果我们引入一个“第三者”到前面提到的热平衡的两个物体的关系中。这第三个物体当然可能并不与前两个物体具有同样的冷热程度，它可能比它们热，也可能比它们冷。但是，如果它正好与前两个已达到热平衡的两个物体中的其中一个具有相同的冷热程度，或者说它与前两个中的一个也正好达成热平衡，那么，经验再次告诉我们，这第三个物体一定也与另一个物体正好热平衡。换句话说，这个经验告诉我们，当物体彼此达到热平衡时，它们具有一种可传递性的物理性质。这个物理性质其实正是温度科学定义的所在。 为此，R.H. Fowler 建议将上述经验作为一个热力学定律引入到热学的研究体系中。我们下面会看到，由于这个定律直接导致温度的定义，而温度的定义又是所有热学讨论的基础，Fowler 称它为热力学第零定律，又称为热平衡定律。它的确切表述为：

热力学第零定律

- *如果系统 A 与系统 B 达成热平衡，系统 B 与系统 C 达成热平衡；那么系统 C 一定与系统 A 达成热平衡。*

注意，按照热力学第零定律，热平衡是一种具有传递性的等价关系。事实上，从热力学第零定律出发，可以证明以下的结论：

原理 1 *对于达成热平衡的两个系统，每个系统都存在一个物理量－我们称之为温度－它是该系统的其他所有状态参量（包括力学参量、几何参量、化学参量、电磁参量等）的函数：*

$$\begin{aligned} \theta_1 &= f(x_1, x_2, \cdots, x_n) \,, \\ \theta_2 &= g(y_1, y_2, \cdots, y_m) \,, \end{aligned} \tag{1.1}$$

其中 $(x_1, x_2, \cdots, x_n)$ 表示第一个系统的所有状态参量，$(y_1, y_2, \cdots, y_m)$ 表示第二个系统的所有状态参量；而这两个系统达成热平衡的条件就是，两个系统的温度 θ 值相同：

$$\theta_1 = \theta_2 \,. \tag{1.2}$$

[3] 一个热力学体系从非平衡态达到平衡态所需要的典型时间称为这个热力学体系的驰豫时间（relaxation time）。一个热力学系统的驰豫时间的大小与达成平衡的具体微观过程的动力学有关系。不同体系的驰豫时间可以相差很远。

这个结论又被称为喀喇氏（C. Carathèodory，1873－1950）温度定理。[4] 之所以称它为定理是因为它可以从热力学第零定律出发加以“证明”，尽管我们并不想这样做。[5] 当然，我们会说明为什么这个结论是合理的。显然，热力学第零定律以及它的推论（温度定理）说明了两个十分重要的结论：第一，一个处于热平衡的宏观系统具有一个明确定义的物理量－温度，而且两个互相达成热平衡的系统的温度相等；第二，每个处于热平衡的宏观系统的温度是这个系统的其他状态参量的函数。换句话说，一个处于热平衡的宏观系统的所有状态参量以及它的温度 θ 之间存在一个函数关系：

$$F(x_1, x_2, \cdots, x_n; \theta) = 0 \,, \tag{1.3}$$

这个函数关系被称为一个系统的物态方程 或者状态方程。

在热学中，我们将那些描述系统性质的参数集合称为状态参量，将状态参量的确定的函数称为状态函数，或者简称态函数。 显然，任何一个态函数也可以取为态参量，只要它与已有的其他态参量相互独立就可以了。按照热力学第零定律和温度定理，一个处于平衡态的热力学体系的温度是该体系其他态参量的一个态函数。在热力学中我们特别强调态函数仅仅是态参量的函数，主要是在强调它的数值仅仅依赖于系统所处的状态，不依赖于系统到达这个状态的历史过程。热力学中还有另外一些物理量，它们不仅仅依赖于系统所处的状态，还依赖于到达该状态的过程，这些物理量就不是态函数。

总结一下，热力学第零定律确立了处于平衡态系统温度和状态方程的存在性，以及达成热平衡的两个系统温度的相等性。因此，热力学第零定律的引入使得温度的定义摆脱了的对于主观因素的依赖，使得它的存在性变为客观的。我们下一小节将讨论如何设置温度的标准以及如何测量温度。关于状态方程的确立以及状态方程的一些例子，我们将在下一节中讨论。

§2.2 温标的确定

¶ 温标是一种确定的、关于温度数值标定方法的规定。热平衡定律仅仅确定了温度的存在性，但是并没有对于温度的具体数量标定做出规定。这一步是由温标 的确立来完成的。

要确立温标，就不能不涉及到温度的测量。具体来说，温标的确立需要：测温物质、测温属性、固定标准点三个要素。其实这三个要素都和用于测温的物质密切相关。众所周知，测量温度的科学仪器被统称为温度计。 早期用到的测温物质五花八门。所利用的测温属性一般都是物质热涨冷缩的普遍特性。历史上最早记载的温度计是伽利略（Galilei Galileo，1564－1642）等人制造的（1593 年）。 当时伽利略在 Padua 大学任职，他和他的同事发明了各种各样的东东（包括著名的伽利略望远镜）。最初的“温度计”是十分粗糙的，它甚至是没有数量刻度的，仅仅是根据液柱的高度来确定温度的高低之分。因此更准确地说应当称之为量温器（thermoscope）， 而称不上温度计（thermometer）。

[4] 喀喇氏可不是旗人中的那个姓氏。而是一个著名的希腊数学家。他的主要贡献在测度论方面。
[5] 有兴趣的同学可以参考 [5]。

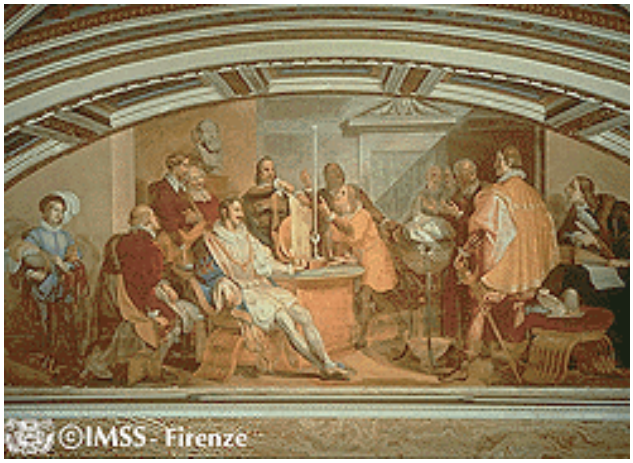




图 1.1：伽利略时期的量温器以及用现代技术制造的类伽利略温度计。

他的同事 Santorio 将刻度加上（但是十分不精确），这大概就是最初的温度计了。在图 1.1 中我们显示了伽利略时期的量温器以及后来用现代技术制造的“类伽利略”温度计。这类伽利略温度计的现代仿制品中加入了各种颜色的浮子，人们可以根据浮子浮起的数目判定大致的温度。

1714年，德国人 Fahrenheit 发明了一种高明得多的温度计。他利用水银作为测温物质，这一点直到我们今天几乎也没有改变。这就是著名的水银温度计。事实上，在 1709 年，Fahrenheit 首先制造了酒精温度计。有了真正的温度计，就可以创建温标了。他将盐水的冰点定为 0°F，将人的正常体温定为 96°F。后来为了使得这个温标更精确，而且在更广的温区可以使用，有规定纯的冰水混合物的温度是 32°F，一个大气压下的水的沸点是 212°F。后来考虑到人体的体温实在是太不稳定，因而只保留了客观的标准点：即冰水混合物和纯水的沸点。这就是目前仍然在美国、英国以及其他一些英联邦国家所广泛使用的华氏温标。

1742 年，瑞典人 A. Celsius 创立了另一套温标。他使用水的冰点和沸点为固定点。但是这个变态竟然把沸点定为 0°C，而把冰点定为 100°C。幸好他的助手 Strömer 随后说服了他，把上述规定倒过来，这基本上就是我们现在天天打交道的摄氏温标。

尽管华氏温标、摄氏温标是我们日常生活中所习惯的，而且对于我们日程所接触到的温度来说，它们似乎也已经足够好了。但是它们都属于“经验型”的温标。它们都有一个十分严重的缺陷，那就是它们都严重依赖于测温物质。也就是说，假如我们都是按照某个指定的温标－比如摄氏温标－来制造两个温度计，但是一个用水银，一个用酒精。而且我们让这两个温度计在固定点的温度测量值都是标准值。但是，由于测温物质的不同，当你用两个温度计测量同一个体系的温度时，你十有八九会测出不同的温度值来。这个现象在温度变化范围比较大的时候更加明显。这个结果一点也不奇怪，因为这些最初的温度计利用的都是测温物质的热胀冷缩特性。但是，物质的膨胀并不是永远线性

的。当温度变化范围比较大时，非线性的效应开始显现。而且，不同的测温物质的非线性特性一般是不同的。因此，只要非线性的相应出现，就一定会出现不同测温物质的温度计之间无法线性校准的问题。上述温标的另外一个缺陷，就是很难扩展到极端的温度区域。因此，从科学的角度来说，我们迫切需要一种不依赖于，或者少依赖于测温物质的温标。这类温标的代表就是所谓的理想气体温标 和绝对热力学温标。

理想气体温标实际上是利用理想气体物态方程来定义的温标。热力学温标则是源于热力学第二定律。就像热力学第零定律确立了温度的存在性一样，热力学第二定律确立了一个绝对良好定义的温标，这就是绝对热力学温标。当然，与它们摆脱了前面经验型温标的缺点，但是同时又产生了新的缺点。那就是它们往往具有不易操作性。尽管它们都是良好定义的，但是要利用这种温度计实在是太不方便了，姑且还不说这类温度计十分昂贵。因此，一种综合经验型温标和科学性温标的新的温标产生了。它实际上两类温标的杂交体。这就是所谓的国际实用温标（IPTS）。具体来说，这类温标尽可能保持科学性温标的准确、科学的特点，由尽力结合了经验型温标的方便性。

§3 状态方程

¶ 前一节提到，热力学第零定律除了确立温度的存在，还指出处于热平衡的系统存在一个状态方程。热力学体系的状态方程的具体形式可以是纷繁复杂的。它可能涉及到系统的各个状态参量。在热力学的范畴内，一个系统的状态方程只能够通过实验的方法加以确定。在统计物理中，体系的状态方程还可以通过微观模型的建立而利用统计物理方法得到。我们这一节中，着重围绕理想气体状态方程的建立进行讨论；随后，我们也会对于其他系统的物态方程稍作介绍。

§3.1 理想气体定律

理想气体的物态方程源于早期对于气体状态的几个实验定律。它们分别是：玻意尔定律、盖－吕萨克定律和查理定律。

¶ 这些气体实验定律中最早建立的是玻意耳定律（1662 年），这不是偶然的。玻意耳定律涉及的是气体在温度保持不变的情形下，压强与体积、的关系。剩下的两个定律都涉及到气体温度的变化。因此，在可靠的温度计诞生之前，是决不可能被发现的。考虑到第一个可靠的温度计是 Fahrenheit 发明了水银温度计之后（1714 年）才诞生，这就理解了为什么三个气体定律中，玻意耳定律第一个被发现。

1660年，玻意耳（R. Boyle，1627－1691）把他关于压缩气体的实验结果编纂成书《涉及空气弹性及其效果的新物理－力学实验》。这本书当时受到了不少基督徒的非难，认为书中必定有诈。玻意耳本人是个相当虔诚的教徒，为了“洗清罪名”，他又仔细地研究了气体的体积随压强的变化关系（在温度保持不变的前提下，尽管玻意耳没有明确意识到这点）。结果他发现了著名的玻意耳定律。这个定律的重大意义在于，它是人



图 1.2：英国物理学家玻意耳（Robert Boyle, 1627-1691）。他经过多年的实验研究发现了气体的玻意耳定律。

们在经典力学定律之外发现的第一个物理定律。七年以后，法国物理学家马略特（E. Mariotte）也独立发现了同一规律。 由于马略特的表述也许比玻意耳更完整些，又或许数据更加令人信服，所以这一定律后来又称为玻意耳－马略特定律。

如果用 p 表示气体的压强，用 V 表示它的体积，那么玻意耳定律可以表达为：

$$pV = C\,, \tag{1.4}$$

其中 C 对于给定数量的气体和给定的温度是一个常数。

查理定律（J.A.C. Charles, 1787）是关于一定量的气体 在体积保持不变的情形下，它的压强随着温度的变化规律：

$$p = p_0(1 + \alpha_p t)\,, \tag{1.5}$$

其中 t 是在某个固定温标（我们取为摄氏温标）中的温度；α_p 称为气体的压强系数， 它对于理想气体来说是一个常数；p_0 是温度 $t = 0$ 时的压强；p 是气体在任意温度 t 时的压强。

盖－吕萨克定律（L.J. Gay-Lussac, 1802）是关于一定量的气体在压强保持不变的情况下，它的体积随着温度的变化规律：

$$V = V_0(1 + \alpha_V t)\,, \tag{1.6}$$

其中 t 也是在某个固定温标中的温度；α_V 称为气体的体膨胀系数，它对于理想气体来说是一个常数；V_0 是温度 $t=0$ 时的体积；V 是气体在任意温度 t 时的体积。

¶ 气体定律中除了涉及到温度的测量以外，还涉及到气体压强的测量。人类第一个测量的气压的仪器也是伽利略时期的托里拆里（E. Torricelli，1608－1647）设计的。这类仪器现在通称为气压计（barometer）。其实，当时在意大利已经有很多人知道大气压的事情。很可能在罗马时期的引水渠的修建中，人们发现要从山下将水汲取到山上，这个高度不能太高。用现在的单位来说，这个高度差似乎不能高于大约 10m。如果需要将水汲取到更高的地方，人们需要在沿途建若干个中转的储水槽，每相邻的两个高度差不要大于 10m。这样就可以完成引水的任务。因此，实际上当时许多工匠们已经有了这个估计，只不过真正从科学角度研究这个问题的是托里拆里。他最初也是利用水柱，发现大气压大约是 10m 的水柱高度。后来，伽利略建议他换成水银，这样就不用整天与一个很高的水柱打交道了。同时，大气压的测量也更为准确。这就是我们大家都熟知的大气压的测量。换算成现在的单位，托里拆里的结果是：

$$1\text{atm} \simeq 760 mmHg\ . \tag{1.7}$$

§3.2 理想气体状态方程

¶ 理想气体的状态方程是三个气体定律的直接总结。盖－吕萨克定律和查理定律中涉及到的压强系数和体膨胀系数，原则上它们不一定是真正的常数。例如，盖－吕萨克定律中的压强系数 α_p，虽然它不依赖于压强和温度，但是它可以是气体的体积、气体的数量等的函数；同样的，体胀系数 α_V 也可以是压强的函数。

详细的实验研究表明，α_V 和 α_p 的确不完全是常数，α_V 微弱地依赖于气体的压强；α_p 则微弱地依赖于气体的体积。而且，它们都还依赖于气体的数量，也就是说所考察的气体的摩尔数 n。于是，我们可以将这两个系数记做：$\alpha_V(p,n)$ 和 $\alpha_p(V,n)$。实验的研究还表明，尽管$\alpha_V(p,n)$ 和 $\alpha_p(V,n)$ 分别依赖于压强和体积，但是，如果我们取无穷稀薄的气体，也就是说，如果我们对于$\alpha_V(p,n)$ 和 $\alpha_p(V,n)$ 分别取压强趋于零和体积趋于无穷大的极限，我们发现它们趋于同一个常数。而且，大量的实验还表明，在无穷稀薄气体的极限下，这个共同的常数是一个绝对的常数，它不依赖于气体的种类（即是氧气还是氢气）。也就是说：

$$\lim_{p\to 0}\alpha_V(p,n)=\lim_{V\to\infty}\alpha_p(V,n)=\frac{1}{T_0}\ . \tag{1.8}$$

上面公式中的常数 T_0 的数值依赖于我们所选取的温标。如果我们在实验中的温度 t 的测量选用的是摄氏温标，那么这个常数的数值为：

$$T_0=273.15^\circ\text{C}\ . \tag{1.9}$$

利用这个实验事实，我们可以定义一个新的温标，在这个温标中，温度被记为 T，我们定义：

$$T=t+T_0=t+273.15\ , \tag{1.10}$$

其中 t 为摄氏温标中的温度。我们称这种新的温标为理想气体温标，它又被称为热力学温标。[6] 在早年，这个温标又被称为绝对温标。

理想气体温标（绝对温标）是在气体无限稀薄的情况下定义的，因此这个温标具有一些优点和缺点。它的优点是摆脱了那些经验温标对于测温物质的过度依赖，因此它具有绝对性。但是，它的缺点也由此而生。理想气体温标的温度计是十分娇贵的。

按照理想气体温标，当 $T \to 0$ 时，气体的压强和体积都会趋于零。因此，这个极限在实际上是不能达到的。这个温度的极限被称为绝对零度。它是所有物理温度的下限。在实际的过程中，任何（不仅仅是气体）系统只可能无限地接近它，但是无法真正到达。在科学界，大家普遍使用的是绝对热力学温标。因此，本课程以后谈到温度时，除非特别声明，一般都是指在绝对温标下的温度。

¶ 尽管我们人类只能够生存在非常狭窄的温度区间中，但是我们人类所认识的温度的范围已经远远超出了我们能够生存的温度范围。目前人类所达到的最低温度已经接近或达到纳开尔文（或简称纳开，即 10^{-9}K）的范围。人类产生的热核聚变（氢弹爆炸）的温度大约是 10^8K；而在所谓的相对论性重离子碰撞的实验中，人们能够在加速器中很小的范围内产生温度高达 10^{12}K 的物质。自然界中高温的极端例子来自宇宙大爆炸的早期，例如在宇宙大爆炸后的大约 10^{-11} 秒的时候，我们宇宙的温度可以达到大约 10^{16}K。注意，上述所提到的高温的情况还是人类利用实验已经实现，或者利用已经验证过的理论所推算出来的情况。在宇宙的更早期，其温度显然会更加高，只不过那个时期的宇宙的情况，我们目前没有公认的理论来估计。

¶ 现在，我们将利用新的温标来重新描写理想气体的三个实验定律。如果我们的温度都利用热力学温度来衡量，我们可以将盖－吕萨克和查理定律表述为：

$$\frac{p}{T} = \frac{p_0}{T_0}\,, \quad \frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0}\,, \tag{1.11}$$

其中 p_0，V_0 是气体在某个固定（可以选为摄氏零度）温度 T_0 下的压强和体积。于是，我们可以结合玻意尔定律得到：

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0}\,. \tag{1.12}$$

为了进一步确立等式右边的常数，我们必须利用另一个实验定律，它被称为阿伏伽德罗定律（Avogadro's law）：（理想）气体在相同的温度和压强下所占据的体积与它的摩尔数成正比。这是意大利化学家阿伏伽德罗（Amadeo Avogadro，1776-1856）提出的一条（当时是猜想性的）定律。实验表明在 $p_0 = 1$atm 和 $T_0 = 273.15$K 下，一摩尔理想气体体积为 $\omega_0 = 22.41410$L。因此，我们得到：一个普适的比例系数 R：

$$R = \frac{p_0 \omega_0}{T_0} = 8.31451 J \cdot mol \cdot K\,. \tag{1.13}$$

它被称为普适气体常数。

[6] 严格来说，我们这里定义的仅仅是理想气体温标。热力学温标的定义实际上来源于热力学第二定律。但是可以证明，热力学温标与理想气体温标完全一致。



图 1.3：意大利物理学家阿伏伽德罗（Amadeo Avogadro，1776-1856）（左）和奥地利物理化学家洛施密特（Josef Loschmidt，1821－1895）（右）。阿伏伽德罗提出了一个假定：任何气体在标准条件下所占据的体积与气体的微观粒子数目（或者说摩尔数）成正比。洛施密特是第一个估计阿伏伽德罗常数的人。

阿伏伽德罗定律是原子论的哲学的具体体现。因此，如何估计出一摩尔物质中微观粒子的数目 N_A－这现在通常被称为阿伏伽德罗常数－在早年是十分重要的。尽管阿伏伽德罗提出了猜想，但是他本人并没有对我们后来称为阿伏伽德罗常数的数值做出估计。这方面的第一个尝试中是奥地利物理学家、化学家洛施密特（J. Loschmidt，1821－1895），他对于一克气体中分子数目给出了一个估计（1865）。洛施密特的另外一项重要贡献是他首先提出了苯环的环状结构，尽管苯环的结构的发现往往归功于德国有机化学家凯库勒（Kekulévon Stradonitz，1829－1896）克劳休斯（R. Clausius，1822－1888）利用分子自由程，爱因斯坦（A. Einstein）利用布朗运动也对阿伏伽德罗常数进行了估算（1905）。目前，公认的阿伏伽德罗常数的数值为：

$$N_A = 6.022 \times 10^{23}\text{mol}^{-1}\,. \tag{1.14}$$

按照阿伏伽德罗定律，普适气体常数 R 实际上是与一摩尔气体中气体分子数目，也就是阿伏伽德罗常数成正比的。因此，我们可以定义平均到一个分子的普适气体常数：

$$k_B = R/N_A = 1.3806503 \times 10^{-23}\text{J/K}\,. \tag{1.15}$$

这个常数被称为玻耳兹曼常数。我们这个课程中将不停地与它打交道。

例题 1.1 *利用法拉第电解定律估算阿伏伽德罗常数*

按照法拉第电解定律，在电解池中析出一摩尔的银大约需要 $96400C$ *的电量，已知一个电量单位（也就是一个电子所带的电量的绝对值）为：* $1.6 \times 10^{-19}C$*，因此我们可以估计出阿伏伽德罗常数为:*

$$N_A \simeq \frac{96400}{1.6 \times 10^{-19}} = 6.025 \times 10^{23}\,. \tag{1.16}$$

这个数值与现代的数值相当接近。 ⋈

例题 1.2 *估计地球上所有大气分子的数目*
我们用一个大气压乘以地球的表面积就给出地球大气对于地球表面的总压力。这个压力也就是所有大气分子的总重量。我们知道大气的摩尔质量平均为 $29g/mol$，由此就可以估算出地球上大气分子的总数目大约为：10^{44} 个。 ⋈

¶ 利用普适气体常数，我们可以将理想气体的物态方程总结为：

$$pV = \nu RT\ , \tag{1.17}$$

其中 ν 是气体的摩尔数；R 是普适气体常数；p，V，T 则分别是气体的压强、体积和热力学温标下的温度。这个一个简单的方程中包含了我们前面介绍的三个实验定律，同时还包含了阿伏伽德罗定律。事实上，这个物态方程甚至可以作为理想气体的一个定义。

§3.3 其他系统的状态方程

¶ 前面我们仔细的讨论了理想气体的状态方程，现在我们对于其他系统的物态方程作一个简要的介绍。

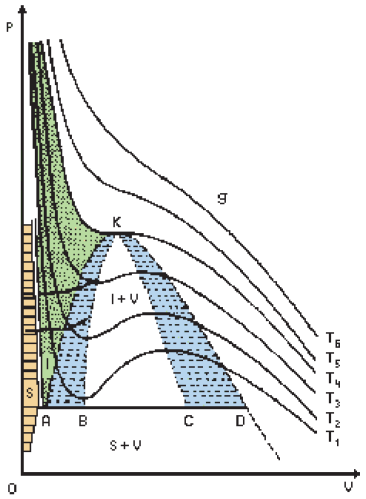


图 1.4：范氏气体的等温线。

我们仍然从气体开始。前面提到过，理想气体只是实际气体无限稀薄极限下的结果。真实气体的物态方程只是在气体密度比较小的时候才服从理想气体物态方程 (1.17)，如果气体的密度不是很小，那么它的物态方程就比理想气体的情形要复杂得多。一个比较好的近似物态方程是半经验性的范德瓦尔斯物态方程，或简称范德瓦耳斯方程。它是荷

兰物理学家范德瓦尔斯（J.D. van der Waals，1837－1923） 首先提出的一个唯象物态方程。对于一摩尔的气体，范德瓦尔斯 物态方程为：

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT\,, \tag{1.18}$$

其中 p，v，T 是气体的压强、（摩尔）体积、温度；a 和 b 是两个参数；它们分别体现了气体分子之间的相互吸引和排斥作用。[7] 如果这两个参数为零，我们就回到了一摩尔理想气体的物态方程。范德瓦尔斯物态方程是对于理想气体物态方程最为简单的推广。它在定性地解释实际气体的许多问题中出奇地成功。图 1.4 中，我们在 PV 图上画出了范氏气体的几条等温线。

范氏气体的状态方程十分有意思的一点是它可以定性地描写实际气体从气态到液态的相变。对于理想气体的等温线来说，它的压强永远是体积的单调渐函数。但是，对于范氏气体来说，这一点并不永远成立，而是取决于温度。存在一个临界温度 T_c，对于 $T>T_c$ 的等温线，$(\partial p/\partial V)_T<0$。但是如果 $T<T_c$，那么等温线在中间的一段区间会出现转弯的现象（见图 1.4）。这一段区间实际上是范氏气体发生气体－液体相变并且两相共存的区域。也就是说，对于这些等温线来说，大体积的区域对应于气体，小体积的区域则对应于液体，中间的一段是气液共存区。对于温度大于临界温度的等温线，则不存在这样的相变区域。也就是说，这时范氏气体永远是气态。

例题 1.3 *计算范氏气体的临界点的各参量*

显然，范氏气体的临界温度 T_c 满足：

$$\left.\frac{\partial p}{\partial v}\right|_{T=T_c}=\left.\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right|_{T=T_c}=0\,. \tag{1.19}$$

将范氏气体的物态方程代入并计算我们得到：

$$T_c=\frac{8a}{27Rb}\,,\quad p_c=\frac{a}{27b^2}\,,\quad v_c=3b\,. \tag{1.20}$$

这就是范氏气体在临界点处的参量数值。 ⋈

卡默林·昂尼斯（Heike Kamerlingh Onnes，1853－1926） 提出了更为一般的描写实际气体的经验物态方程：

$$\frac{p}{k_BT}=n+B_2(T)n^2+B_3(T)n^3+\cdots\,, \tag{1.21}$$

其中 $n=N/V$ 表示单位体积中的气体分子的个数，$k_B\equiv R/N_A$ 为平均一个分子的气体常数（N_A 是阿伏伽德罗常数）。$B_2(T)$，$B_3(T)$ 等等被称为实际气体的位力系数。 它们原则上都是温度的函数。这个物态方程被称为昂尼斯方程。 昂尼斯方程右边如果仅仅取

[7] 详细的微观讨论参见后面的第 §7 节。

第一项，我们就回到理想气体物态方程。后续的各项只有在气体密度增加时才变得越来越重要。

尽管对于液体范德瓦尔斯物态方程和昂尼斯方程也可能有用，但是它们往往在定量上是不够精确的。而且，对于液体已知的多种理论方法往往都不能够得到准确的物态方程。因此，液体的物态方程很大程度上仰仗于实验的测定，更进一步的讨论可以参考第§8 节。

一般来说，气体和液体可以统称为流体。流体一般来说具有各向同性的性质。[8] 在没有电磁、化学等因素的影响下，流体的状态参量可以取为：压强 p，体积 V 和温度 T 三个，它们之间由流体的状态方程联系着：$F(p,V,T)=0$。也就是说，三个状态参量只有两个是独立的。这当然是十分简单的一类热力学系统。我们称之为 PVT 系统。我们这个课程中实际上主要讨论的是这类简单系统。

固体的物态方程实际上也十分复杂。首先，绝大多数的固体是所谓各向异性的。这主要源于固体—特别是晶体—的微观结构。因此，要准确描述一个晶体系统的热力学性质，我们无法仅仅用体积和压强这样简单的两个物理量来刻划。为了描述一个固体的形变，我们实际上需要更多的几何参数；同样的，我们也需要比一个压强更多的力学参数。例如，我们可以用所谓的胁变来描写固体的微小形变。随着这些胁变的出现，固体也会出现相应的力学响应，它们被称为胁强。固体的协变、胁强、温度以及其他状态参量由一个状态方程联系在一起。当然，固体有一个简单特点，那就是固体一般都具有比较固定的、稳定形态。只要它的形变对于其稳定的平衡状态偏离不远，一切的力学响应都是线性的，也就是说固体中的胁强与协变成正比。这方面的简单例子就是大家力学里面熟悉的胡克定律。如果协变胁强两者呈正比关系，我们称固体处于弹性区域。这时的固体被称为弹性体。当然，固体的胁强与胁变之间的线性比例系数（例如胡克定律中的倔强系数）一般是温度的函数。具体的依赖形式往往依赖于实验的测定。

¶ 我们前面提到的都是气体、液体、固体的一般性质的物态方程。实际上物态方程不仅仅涉及几何参数、力学参数、温度，它还可以涉及电磁的、化学的参量。例如，如果我们考察一个电场中的电介质系统，那么它的电位移矢量与电场强度之间的关系也是物态方程的例子：$\mathbf{D}=\mathbf{D}(\mathbf{E};T)$。最为简单的情形下，在一个均匀电介质中，两者成正比关系：

$$\mathbf{D}_i=\epsilon(T)_{ij}\mathbf{E}_j\,, \tag{1.22}$$

$\epsilon(T)_{ij}$ 被称为介电张量，它一共有 $3\times3=9$ 个分量，这些分量中的每一个都可以是温度的函数。类似的，对于磁介质，它的磁化强度矢量 $\mathbf{M}$ 则可以依赖于磁场强度 $\mathbf{H}$。同样的，最为简单的情形是两者直接成正比：

$$\mathbf{M}=\chi(T)\mathbf{H}\,, \tag{1.23}$$

[8] 某些特殊的液体也可以是各向异性的，例如液晶。我们这个课程中不会涉及这类特殊的液体。

其中的比例系数 $\chi(T)$ 称为等温磁化率，一般是温度的函数。对于一般的顺磁介质，我们有：

$$\chi = \frac{C}{T}\,, \tag{1.24}$$

其中 C 是一个常数，T 是绝对温度。这个结论被称为居里定律，是居里（P. Curie，1859－1906）首先通过实验发现的。他还发现对于铁磁物质，等温磁化率对温度的依赖关系变为：

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}\,, \tag{1.25}$$

其中 T_c 是发生顺磁－铁磁相变的临界温度。这个规律被称为居里－外斯定律。临界温度 T_c 又被称为居里温度。

§4 准静态过程及广义功

¶ 热力学中，所谓过程是指一个系统的热力学状态参量的改变。一般来说，一个已经处于热平衡态的宏观体系，当它的状态发生改变的时候，它很可能不再处于平衡态。要描述一个不处于平衡态的系统远远比描写一个处于平衡态的系统要复杂。因此，如果一个系统的变化过程中，它根本不处于平衡态，我们基本上就无法用平衡态的语言来描述它了。也就是说，在系统的状态变化的过程中，我们似乎对系统失去了了解。当然，如果我们让系统的各个参量不再变化，那么只要我们等待足够长的时间，系统又会回到平衡态，尽管在变化的过程中它不一定处于平衡态。为了避免在过程中无法了解系统的情况，我们可以设想这样的一种过程，它进行的无限缓慢。在这个极限下，系统在整个过程中的每一时刻都处于平衡态。这样的一种过程就被称为准静态过程。

在热力学中我们还将系统经历的过程分为两类，一类称为可逆过程（reversible process，RP）；另一类称为不可逆过程（irreversible process，IP）。如果系统经历的一个过程从状态“1”变化到状态“2”，如果系统也可以逆向进行，即从状态“2”变回状态“1”，同时不会造成任何其他影响，那么这个过程就称为可逆过程。反之，这个过程就称为不可逆过程。 我们上面提到的准静态过程，如果过程中不存在耗散（如磨擦等），那么就是一个可逆过程。除非特别声明，我们这个课程中提到的准静态过程都是指的无耗散的准静态过程，因而也是可逆过程。

在这个课程中我们将不停地与准静态过程打交道，因为它们是最为简单的（尽管是假想的）热力学过程。在整个过程中，系统都处于平衡态。也就是说，在准静态过程中的每个瞬间，系统的状态都可以用一系列态参数来描述。如果利用我们前面提到的状态参量的参量空间的语言，那么准静态过程中的每一个时刻，系统都可以用其状态参量空间中的一个点来表示。整个的准静态过程就可以用系统状态参量空间中的一条曲线来描写。但是，如果系统经历一个非准静态过程，那么尽管系统在初态和终态都处于平衡态，系统在过程中并不一定处于平衡态。所以，系统在这个过程中并不能在态参量空间

中用一个点来代表。因此，一个一般的非准静态过程并不能用态参量中一条曲线来代表。一个不可逆过程一定是非准静态过程。

研究热力学过程的目的主要是希望研究在这个过程中系统的重要物理量的变化。在热力学中最为重要的、依赖于过程的物理量有两个：一个是系统吸收的热量，我们将在第四章中讨论；另一个就是外界在过程中对系统所做的功。如果系统经历的过程是一个无穷小准静态过程，那么在这个过程中外界对系统所做的无穷小功（称为元功）可以用系统的态参量及其微分来表达。下面我们将分为机械功和电磁功两个部分，分别介绍一下。

§4.1 机械功

¶ 最为简单的机械功就是流体（例如：气体、液体）的体积经过准静态过程变化时的功。为此，我们考虑一个活塞中的一定量的气体，它的体积是 V，压强是 p。如果我们无限缓慢地移动活塞，令气体的体积发生一个无穷小的改变：dV，那么这个过程中外界对于系统所做的无穷小功（又被称为元功）为：

$$đW = -pdV\ , \tag{1.26}$$

其中的符号意味着：当我们压缩气体的时候（即：$dV < 0$），我们必须对气体系统做正功；反之，当我们令气体膨胀的时候（即：$dV < 0$），我们则对气体系统做负功，或者说，气体系统对外界做正功。我们称这个功为体积功，因为它是由于流体的体积变化而发生的做功。注意，流体的体积功对于所有各向同性流体（气体、液体）都是成立的。

细心的同学可能注意到了，流体的体积改变时的体积元功我们记为：$đW$，而不是 dW，这是有着深刻的原因的。在热力学中，我们一般用普通的微分符号来表示某个状态参量，或者某个状态函数的微分改变。按照这个定义，任何一个态函数 f 的微分变化 df 仅仅依赖于两个无穷接近的状态，不依赖于系统究竟经过什么过程完成这个变化。但是，我们前面提到的过程中的功却不是这一类物理量。在一个过程中（哪怕是无穷小的过程）所做的功不仅仅依赖于过程的起点和终点，还依赖于过程中间是如何进行的，即依赖于系统是经过什么样的过程完成从起点到终点的变化。这个结论不仅仅对于有限大的过程是这样，对于无穷小过程也是如此。它不仅仅对于准静态过程是正确的，对于非准静态过程也是如此。所以，我们不能够将一个无穷小过程中的元功记为 dW，因为它不是某个态函数 W 的无穷小改变，而是依赖于变化过程的无穷小物理量。这就是我们将它记为 $đW$ 的理由。类似的依赖于过程的物理量（以及无穷小物理量）我们在后面的课程中还会遇到。典型的例子就是一个过程中系统吸收的热量。这一点我们会在第四章中详细讨论。

如果我们考察一个有限大的准静态过程中的功，它可以通过对元功积分得到：

$$W = \int_C đW\ , \tag{1.27}$$

其中 C 是联结系统状态空间中起始点和终止点的一条曲线。有限大准静态过程中的功也是一个依赖于过程的物理量，它不仅仅依赖于起点和终点的位置，还依赖于积分的路径 C，即中间的过程。对于一个 PVT 流体系统的体积功，如果系统在 PV 图上经历一个准静态过程，那么描述这个过程的曲线与 V 轴之间的面积就是这个过程中的体积功。

我们的课程中还会讨论对于一根一维弦所做的功。描写一根弦的几何参量是它的长度 L，这相当于流体的体积；与压强相对应的是弦中的张力 F。如果我们令弦的长度发生一个准静态的、无穷小的变化 dL，那么这个无穷小的准静态过程中外界对于弦做的元功可以写为：

$$đW = FdL\ . \tag{1.28}$$

弦中的张力 F 一般依赖于弦的拉伸长度和温度。类似的，对于一个具有表面张力的二维表面系统，它的相应几何参量为表面的表面积 A，相应的力学参量则是该表面的表面张力系数 σ。一个表面系统的表面积如果发生一个准静态的、无穷小的改变 dA，那么外界对于表面系统所做的元功为：

$$đW = \sigma dA\ . \tag{1.29}$$

一般来说，一个表面系统的表面张力系数 σ 是正的，而且依赖于温度。因此，如果我们试图增加表面系统的面积，我们必须对它做正功。也就是说，一个表面系统本身有一个减小自己面积的趋势（因而称为表面张力，而不是表面胀力）。关于液体具有 表面张力的定性微观解释，我们会在下一章给出。各向异性的固体的准静态元功形式比较复杂，我们就不讨论了。

§4.2 电磁功

¶ 前面我们讨论了机械功。现在我们介绍一下电磁功。 当空间中存在静电场，并且存在电介质，那么在静电场从零增加到一个非零的数值的时候，外界必须做功。这个功实际上可以分为两个部分：第一个部分是真空中建立电场所需要的功；第二部分是极化电介质的功。电磁学的知识告诉我们，如果我们令电位移矢量 $\mathbf{D}$ 发生一个无穷小的、准静态改变：$\delta\mathbf{D}$，那么外界必须做的元功可以表达为：

$$đW = \int d^3\mathbf{x}\mathbf{E}(\mathbf{x})\cdot\delta\mathbf{D}(\mathbf{x})\ , \tag{1.30}$$

其中 $\mathbf{D}(x)$ 是空间的电位移矢量。我们知道，在存在电介质的空间，电位移矢量 $\mathbf{D}$ 与电场强度 $\mathbf{E}$ 以及电介质的电极化强度 $\mathbf{P}$ 之间存在如下的关系：

$$\mathbf{D} = \epsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P}\ , \tag{1.31}$$

其中 ϵ_0 为真空中的介电常数。于是，上面给出的元功可以写为两项：

$$đW = \delta\left(\int d^3\mathbf{x}\frac{\epsilon_0}{2}\mathbf{E}^2\right) + \int d^3\mathbf{x}\mathbf{E}(\mathbf{x})\cdot\delta\mathbf{P}(\mathbf{x})\ , \tag{1.32}$$

翻 版 必 究

其中的第一项是真空中改变电场所需要的能量，第二项则纯粹是极化介质所引起的元功。因此，如果我们仅仅考虑与介质极化有关的热力学过程，我们可以仅仅考虑后者。也就是说，我们有：

$$đW = \int d^3\mathbf{x}\mathbf{E}(\mathbf{x}) \cdot \delta\mathbf{P}(\mathbf{x}) \,. \tag{1.33}$$

如果我们的电场强度和电极化矢量都不依赖于空间位置，那么我们可以简化上述公式：

$$đW = \mathbf{E} \cdot d\mathbf{p} \,, \tag{1.34}$$

其中 $\mathbf{p} = \int d^3\mathbf{x}\mathbf{P} = V\mathbf{P}$ 为介质的总电偶极矩，同时为了与其他元功保持一致性，我们将电偶极矩的热力学改变写成了 $d\mathbf{p}$。

¶ 磁性介质也有类似的表达式。代替公式 (1.30)，我们有：

$$đW = \int d^3\mathbf{x}\mathbf{H}(\mathbf{x}) \cdot \delta\mathbf{B}(\mathbf{x}) \,, \tag{1.35}$$

其中 $\mathbf{H}(\mathbf{x})$ 和 $\mathbf{B}(\mathbf{x})$ 分别是空间的磁场强度和磁感应强度矢量。同样的，对于磁介质，我们有：

$$\mathbf{B} = \mu_0\mathbf{H} + \mathbf{M} \,, \tag{1.36}$$

于是，在扣除了真空的能量之后，我们得到元功的表达式：

$$đW = \int d^3\mathbf{x}\mathbf{H}(\mathbf{x}) \cdot \delta\mathbf{M}(\mathbf{x}) \,. \tag{1.37}$$

如果磁场和磁化强度都是常矢量，我们有：

$$đW = \mathbf{H} \cdot d\mathbf{m} \,, \tag{1.38}$$

其中 $\mathbf{m} = \int d^3\mathbf{x}\mathbf{M} = V\mathbf{m}$ 为磁介质的总磁偶极矩。

¶ 前面提到的几个无穷小准静态过程中的元功的表达式都具有类似的形式。事实上，一个热力学系统在一个无穷小准静态过程中，外界对于系统所做的的元功可以普遍地表达为：

$$đW = \sum_i Y_i dy_i \,, \tag{1.39}$$

其中 y_i 代表描述系统的一系列的状态参量，它们一般与系统中包含的粒子数目成正比，被称为广延量。体积、面积、长度、电偶极矩等等都是这一类物理量。我们称这一系列 y_i 为系统的广义坐标；与此相对，Y_i 则是与广义坐标 y_i 相对应的表述某种强度的状态参量，我们称之为广义力。广义力一般不依赖于粒子数目，它们被称为强度量。压强、表面张力系数、张力、电场强度则是分别与体积、面积、长度、电偶极矩相对应的广义力。一个热力学体系在无穷小准静态过程中的元功总可以写成各个广义力所做的元功之和，而每一种广义力所做的元功可以表达为广义力乘以相应的广义坐标无穷小变化的形式。

关于系统在一个过程中的功，我们特别强调以下两点：第一，所有的元功的表达式都仅仅适用于无穷小的准静态过程，一般来说，一个非准静态过程中的功是没有一般表达式的；第二，上述所有的元功都是过程依赖的无穷小物理量，它们不仅依赖于初末态，还依赖于中间过程（因此，应当记为 $đW$）。



总结与相关阅读

这一章是对于热物理学一些宏观基本概念的介绍。我们讲述了热物理学中最基本的概念温度的科学定义并介绍了各种温标。我们简单介绍了各种体系的状态参量和这些状态参量所满足的物态方程。最后我们介绍了各种热力学体系在一个（无耗散的）准静态过程中的功。虽然我们介绍了许多准静态过程中的元功，但是我们并没有具体计算有限过程中的功。这部分内容我们会在第 4 章中结合具体的例子讨论。

我们并没有试图严格证明喀喇氏温度定理。对此有兴趣的同学可以参考 [2, 5]。对于热物理学的历史有兴趣的同学，可以参考 [12]。对于固体的物态方程及其在准静态过程中的功，有兴趣的同学可以参考王竹溪先生的书 [5]，不过其中有些内容涉及到弹性力学。我们对于电介质和磁介质物态方程的介绍涉及到一些电磁学的基本概念。对于这些还不了解的同学，可以参考相关的电磁学书籍（或者等半个学期吧，相信绝大多数同学这个学期同时在修电磁学）。

第二章　　分子动理论

本章提要

- 分子动理论的基本物理图象（§5）
- 理想气体的压强公式（§6）
- 温度的统计含义（§6.3）
- 实际气体（§7）
- 液体与固体（§8）

前一章中，我们用宏观的热力学描述方法对热学中的重要概念做了一个介绍。正如我们在绪言中指出的，研究热现象除了可以从宏观的、热力学的方法出发外，还可以利用微观的描述方法进行研究。所谓的微观的描述方法的基础就是著名的原子论，以及由原子论所派生出的所谓分子动理论（kinetic theory of moledules），又被称为分子运动轮。这一章中，我们将回顾这种微观描述方法对于宏观世界热现象的解释。我们将介绍分子论是如何描述我们通常所见到的气体、液体和固体；我们将从分子论出发，定性地解释它们的性质。对于理想气体，我们将“相当严格地”推导出它的压强公式。这个结果也将给出温度这个重要的宏观物理量的微观统计含义。

§5 分子动理论的基本物理图象

¶ 这一节中，我们将回顾原子论，或者说分子论的基本图象。需要首先申明的是，原子与分子的区别只是在近代才变得有明确的意义。在分子动理论的年代（大约是十九世纪的后半页），这两个词在物理学中基本上混合使用的。[1] 除了个别需要区分的地方以外，

[1] 最早区分原子和分子的是化学家。它们认为分子是保持物质性质的最小单元，而原子则是构成分子的最小单元。

我们这个课程中常常不加区分地使用它们。

原子和分子的概念是现代物理学中如此重要的一个概念，以至于它们几乎已经渗透到物理学的所有分支中。我们这里要介绍的内容，除了传统的原子分子论之外－这在狭义上往往仅仅是指物质的构成－我们还会关注原子与分子的运动，特别是原子和分子的运动对物质性质（主要是热性质）的影响。这种形式的原子分子论被称为分子动理论（kinetic theory of molecules）。我们虽然会介绍原子、分子本身的一些性质，但是这些不是我们这个课程的重点（它们将是原子分子物理的主要内容）。我们对这些内容的介绍，目的只是为我们研究物质热性质提供一个必要的基础。我们的讲述虽然从古老的希腊原子论开始，但是我们将主要讨论那些与我们的课程密切相关的部分。我们会简单介绍量子的概念，这个概念是如此重要，绝对有必要在我们的课程中提及，虽然我们并不会过多地讨论它的物理和数学细节（这应当是原子物理和量子力学的内容）。然后我们介绍分子的运动。它最为直接的体现就是布朗运动。最后，我们讨论分子是如何结合成各种宏观物质的凝聚态。

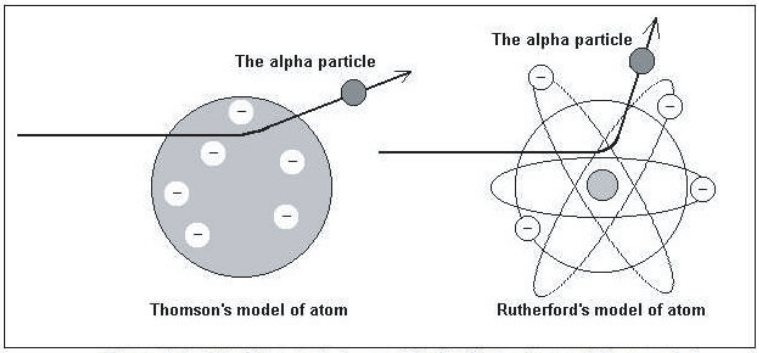
§5.1 原子论

¶ 我们通常所遇到的物质由原子构成，地球人都知道。但是这个现在广为人知的事实的建立过程并不是很简单的。它的正式确立一直延续到二十世纪初。

¶ 古希腊的原子论无疑仅仅是一种信仰，是一种纯粹哲学范畴的东西。这一点并不奇怪，因为在那个时代，几乎不可能有任何实证的方法来验证这个观念的正确性（或不正确性）。而且，在那个时代，哲学本来就是与物理学纠缠在一起的共生体。但是，这种哲学的信仰对后世的影响无疑是至关重要的。

第一个比较明确的、验证物质由微观颗粒构成的证据来自于化学。道尔顿（J. Dalton，1766－1844）利用化学实验试图证明，化学反应的各个反应物之间存在简单的比例。而这种简单的比例的最为自然的解释，就是物质是由一些基本的微粒构成的。注意我们说他“试图”证明，因为实际上他很可能并没有证明，而是从数据中猜测出结果，因为他当时所能够使用的实验设备实在是太简陋了。无论如何，化学的发展无疑对原子分子论在十九世纪的兴起起到了重要的作用。

¶ 按照现代物理学的理解，原子的尺度基本上是 10^{-10}m，又称为埃。要探测到这么小的尺度是不容易的。因此，在历史上原子一直被认为是不可分割的。这个观念一直延续到卢瑟福（E. Rutherford，1871－1937）的著名实验。这个实验后来被称为卢瑟福实验。卢瑟福用 α 粒子去轰击金的原子，发现了原子具有类似于我们太阳系的结构，只不过尺度上缩小了 25 个数量级。在图 2.1 中，我们显示了卢瑟福实验所确立的原子有核模型。最初，人们认为原子就算有结构，也应当是象蛋糕似的模型（所谓的 Thomson 模型，参见图 2.1 中的左图）。在这个模型中，入射的 α 粒子应当不会有大角度的偏折。但是，卢瑟福实验中却观察到了。这意味着原子的质量主要应当是集中在很小的一个核心处，就像太阳系的质量主要集中在太阳一样。原子中相当于太阳位置



The models of the Thomson's atom and Rurtherford's atom; and the expected aberrations of alpha particle in both cases.

图 2.1：卢瑟福实验以及卢瑟福关于原子的模型。

的称为原子核，它几乎集中了所有原子的质量，但其尺度比起原子的尺度又要小 5 个数量级，而且它是带有正电荷的；相当于各个行星的是所谓电子，它们带有负电荷。静电库仑吸引力将电子与原子核结合成原子，就像万有引力将太阳与行星结合成太阳系一样（参见图 2.1 中的右图）。

这看起来似乎是一个自然的、十分诱人的图象。自然界似乎在不同的尺度上在重复着自己。但是，很快人们就意识到：原子决不可能是太阳系的简单“微缩景观”。原因是按照经典电动力学，电子绕原子核的运动是具有加速度的（即使是匀速圆周运动），而按照经典电动力学，加速运动的电荷一定会辐射电磁波。这种辐射使得电子的能量会不断减小，从而最终无法维持稳定的轨道。这意味着，这种模型的原子无法稳定存在。[2] 大家也许有个疑问，为什么我们宏观的太阳系就可以稳定存在，行星绕太阳公转难道不辐射能量吗？这就要从太阳系和原子的相互作用力的不同特性说起。将太阳系结合起来的是牛顿的万有引力；而将原子结合起来的是静电力。尽管两者初看起来十分类似，都是平方反比的力，但是两者有两个重要的差别：第一，万有引力的强度比起库仑力要弱很多；第二，万有引力是在*同种*质量之间的引力；[3] 库仑力则是在*不同*电荷之间的引力。这个细微的差别造成原子这个由符号相反的电荷相互吸引构成的体系会强烈地辐射电磁波。相应的，太阳系这样的系统原则上也会辐射所谓的引力波，但是这个辐射是非常、非常弱的。[4] 实际上，它弱到我们根本都探测不到。但是，对于原子这样的体系，如果按照经典电动力学的估计，它的辐射强到使得原子无法稳定存在。

可是，卢瑟福的实验事实又明白无误地暗示原子的结构的确是类似于太阳系的有核结构。这个矛盾一直到量子力学诞生才彻底解决。原来造成这个矛盾的根源是电子实际上是所谓的“量子客体”，而不是象行星这样的“经典客体”。也就是说，我们不能用经

[2] 这也就是为什么 J.J. Thomson (1856 – 1940) 认为原子的模型应当是所谓的“葡萄干面包”式的（参见图 2.1中的左图），而不是有核模型。

[3] 即不存在负质量的物体。

[4] 如果用专业术语来描述，原子中的核外电子主要的辐射模式是所谓的电偶极辐射；而太阳系中行星与太阳系统辐射的主要模式是引力四极辐射。

典力学（包括经典电动力学）来处理一个原子中的电子，因为它根本不遵守我们宏观物理中总结出来的那些规律，这包括经典的牛顿力学和经典的麦克斯韦电磁理论，而是遵从另外的微观力学规律－量子力学。

量子力学并不仅仅是发明出来解释原子的。我们现在知道，它是所有微观粒子的普遍规律。而我们所熟悉的经典力学不过是量子力学的某个特殊极限而已。这一点就像我们知道狭义相对论时空观是普遍的规律而牛顿的时空只是它的低速极限一样。量子力学中最为不可思议的事情就是所有的微观粒子都失去了我们经典力学中所习惯的“精确的、决定性的描述”，它们都变得不可琢磨。或者准确一些说，它们都具有一种称为波粒二象性（wave-particle duality）的特性。这种特性使得一个遵从量子力学的微观粒子的坐标和它相应的动量不可能同时被确定：

$$\Delta x \Delta p \simeq \hbar \,, \tag{2.1}$$

其中 $\hbar$ 是普朗克（M. Planck）在 1900 年引进的一个常数，被称为普朗克常数。这个著名的公式就是海森堡（W. Heisenberg，1902－1976）测不准原理（uncertainty principle）。

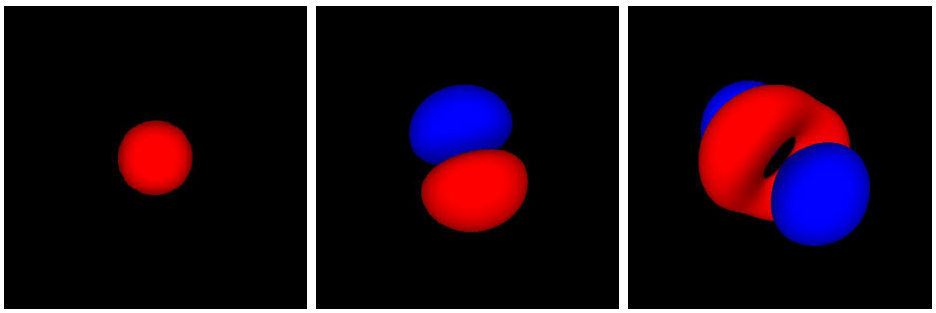


图 2.2：氢原子中几个量子化的状态所对应的“电子云”。从左至右，它们分别对应于：$n=1, l=0$，$n=2, l=1$，$n=3, l=2$ 的量子态。

由于微观粒子的坐标与动量不能同时确定，因此经典力学中的轨道的概念在量子力学中变得不复存在。取而代之的是一种概率的描述。对于原子这个系统来说，我们所能够预言的只是原子核外某个位置处发现电子的概率密度，而不可能象经典力学中那样完全确定地跟踪电子的轨迹，因为轨迹这个概念在量子力学中已然毫无意义。所以，经典力学中确定性的描述被代之以量子力学中的概率描述。一个电子的运动被一个称为波函数的复函数来描写，波函数的模方代表在某个地方发现电子的概率密度。一种形象地描述波函数的方法是利用所谓的“电子云”。每一个电子－这个在经典力学中具有确定坐标和动量的客体－在量子力学中都变为一团电子云，这个电子云弥漫在原子核的周围。“电子云”密度大的地方表示在那里找到电子的概率相对大一些；而“电子云”密度小的地方表示在那里找到电子的概率相对小一些。在图 2.2 中我们展示氢原子中三个量子态所对应的电子云的性状。

好，让我们还是不要扯得太远，回到我们的原子稳定性问题上来。如果利用量子力学的方法来描述原子中的电子，我们就发现原先经典电动力学造成的稳定性矛盾不存在了。尽管电子不再具有确定的坐标和动量，电子可以处在一系列稳定的、具有确定能量的电子云所描写的量子力学的状态中。由于这些状态并不是经典力学中的那些圆轨道，因此不能利用经典电动力学来计算它的辐射。事实上，由这些电子云描写的状态（在量子力学中被称为定态）根本不辐射任何电磁波。也就是说，它们是可以稳定存在的。因此，用量子力学的逻辑来看，原子是可以长时间稳定存在的。需要放弃的只是经典物理的描述方法而已。最后我们强调，原子的稳定性对于化学、生物和生命现象是十分重要的。没有稳定的原子，就不可能有稳定的生命。

¶ 这一小节，我们回顾了原子论和分子论的基本概念之一：物质是由原子分子构成的。同时简要介绍了原子的基本结构和性质。我们发现，要正确理解原子的行为，我们需要量子力学这样全新的描述方法。下面我们将转向原子－分子论的另一个重要观念，那就是构成物质的分子处在不停的运动中。

§5.2 分子运动的体现－布朗运动

¶ 分子动理论不仅认为宏观的物质是由许多微观的颗粒－分子－所构成，而且认为这些分子一直处在不停的运动中。这种物质分子的无规运动被称为分子的热运动。分子动理论认为恰恰是这种热运动是宏观物质的热性质的根源。

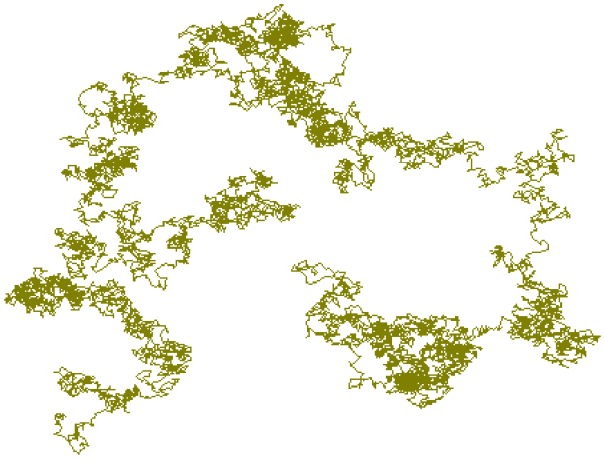


图 2.3：一个从事布朗运动的粒子的轨迹。

这个事实最有说服力的实验就是著名的布朗运动。1827 年，英国的植物学家布朗（R. Brown）用显微镜观察悬浮在液体中的花粉颗粒。他发现，这些花粉颗粒并不是静止不动的，而是不停地在做无规则的运动。这种现象不仅仅对于花粉颗粒如此，其他足够小的颗粒都会有类似的现象。这种无规则的运动就被称为布朗运动。类似于花粉这样的可进行布朗运动的颗粒被称为布朗粒子。在图 2.3 中我们显示了一个进行布朗运动的粒

子的轨迹。布朗本人并没有对布朗运动给出物理的解释。首先给出正确解释（尽管只是定性的）的人是法国人 Desaulx。他在 1877 年明确提出布朗运动是由于液体中的分子运动造成的。这个解释被 1889 年 G.L. Gouy 的实验所证实。他发现颗粒越小，布朗运动就越显著，这充分说明布朗运动的确是由于液体分子对颗粒的碰撞的涨落所造成的。对于布朗运动真正定量的、科学的处理来自爱因斯坦（A. Einstein，1879－1955）和朗之万（P. Langevin，1872－1946）。他们的理论研究后来被法国实验物理学家皮兰（J.B. Perrin，1870－1942）的一系列实验所证实。

¶ 考虑一个质量为 m 的布朗粒子，它悬浮于液体（比如说水）中。它在液体中运动时会受到液体的阻力，这个阻力一般正比于粒子的速度，但是方向与速度相反。这个布朗粒子的牛顿运动方程可以写为：

$$\frac{d^2\mathbf{x}}{dt^2} + \gamma\frac{d\mathbf{x}}{dt} = \mathbf{X}(t)\,, \tag{2.2}$$

这里 $\mathbf{x}$ 表示我们所考察的布朗粒子的质心位置；γ 表示布朗粒子在液体中运动的阻尼系数。对于一个在液体中的球形布朗粒子来说，我们可以运用 Stokes 的公式：

$$\gamma = 6\pi\eta a/m\,, \tag{2.3}$$

其中 η 表示液体的粘滞系数，a 是球形布朗粒子的半径，m 是布朗粒子的质量。公式 (2.2) 中的 $\mathbf{X}(t)$ 表示在时刻 t 作用于布朗粒子的总的随机外力。这个方程又被称为朗之万方程。它是物理学史上第一个随机微分方程。因此，具有十分重要的意义。按照前面的解释，这个外力来源于包围布朗粒子的液体分子对布朗粒子的碰撞。这个碰撞是随机的。因此，作用于布朗粒子上的外力也是随机的。注意，这个方程虽然与我们力学中熟悉的牛顿运动方程看起来很类似，但是它实际上已经包含了新的内容。我们在力学中从来没有处理过随机的力。从数学角度来说，外力 $\mathbf{X}(t)$ 不仅仅是未知的，而且它是另外的一种数学客体，称为随机变量。

为了方便，我们选取 $t = 0$ 时刻布朗粒子的位置为坐标的原点，即：$\mathbf{x}(0) = 0$。利用等式：

$$\frac{d^2(\mathbf{x}\cdot\mathbf{x})}{dt^2} = 2\left(\frac{d\mathbf{x}}{dt}\right)\cdot\left(\frac{d\mathbf{x}}{dt}\right) + 2\mathbf{x}\cdot\frac{d^2\mathbf{x}}{dt^2}\,,$$

我们可以用 $2\mathbf{x}$ 点乘方程 Eq.(2.2) 的两边，然后取平均得到：

$$\frac{d^2(\overline{\mathbf{x}\cdot\mathbf{x}})}{dt^2} - 2\overline{\left(\frac{d\mathbf{x}}{dt}\right)\cdot\left(\frac{d\mathbf{x}}{dt}\right)} + \gamma\frac{d(\overline{\mathbf{x}\cdot\mathbf{x}})}{dt} = 2\overline{\mathbf{x}\cdot\mathbf{X}(t)}\,. \tag{2.4}$$

表达式 $\overline{(d\mathbf{x}/dt)(d\mathbf{x}/dt)} = \overline{\mathbf{v}^2}$ 就是布朗粒子的速度平方的平均值。一般来说，如果我们仅仅考虑布朗粒子的速度的平均值，我们一定得到零，因为布朗粒子的速度各个方向是等概率的，它的平均值为零。但是，它的速度平方的平均值则反映了一个布朗粒子运动的剧烈程度。由于布朗粒子的运动是由于周围液体分子碰撞它的结果，因此，布朗粒子的速度平方的平均值也反映了液体中分子运动的剧烈程度。由于液体分子的运动速度有的

大，有的小，同时每次碰撞所交换的能量也不尽相同。但是平均来讲，布朗粒子的平均动能的大小基本上反映了液体中分子的平均平动能的大小。实验上发现，布朗粒子的平均平动能与液体的绝对温度成正比。这个关系，我们可以写为：

$$\frac{1}{2}m\overline{\mathbf{v}^2} = \frac{3}{2}k_BT\ , \tag{2.5}$$

其中的 k_B 是一个比例常数。[5] 注意，公式 (2.5) 是分子动理论中十分重要且伟大的结论。它说明通过测量布朗粒子的平均动能，我们可以“感知到”碰撞它的那些液体分子的平均动能；而且液体分子的平均动能与液体（用热力学温标）的温度 T 成正比。换句话说，我们得到了分子动理论的一个重要观念，即一个宏观体系中分子平均平动能实际上体现了该宏观体系的绝对温度。或者倒过来说，分子动理论认为：*温度就是分子运动的平均平动能的宏观体现*。

如果我们考虑布朗粒子的位移的平均值，我们一定得到平庸的结果。也就是说，由于布朗粒子的运动对于各个方向是等概率的，因此它的位移的平均值一定为零。因此，为了描述布朗粒子的移动，我们可以进一步研究布朗粒子的位移平方的平均值：$\overline{\mathbf{x}^2}$。回到公式 (2.4)。这个等式的右边涉及到平均值：$\overline{\mathbf{x}\cdot\mathbf{X}(t)}$。由于布朗粒子所受到的随机外力 $\mathbf{X}(t)$ 与布朗粒子的位置没有任何关联，因此这个平均值应当为零。现在，我们利用公式 (2.5) 得到：

$$\frac{d^2\overline{\mathbf{x}^2}}{dt^2} + \gamma\frac{d\overline{\mathbf{x}^2}}{dt} = \frac{6k_BT}{m}\ . \tag{2.6}$$

我们仅仅关心这个方程的长时间的解。简单的考虑发现，它一定具有如下的形式：

$$\overline{\mathbf{x}^2} = \frac{6k_BT}{m\gamma}t = 2Dt\ . \tag{2.7}$$

这个解被称为方程的扩散解。它的的典型特点是，布朗粒子的位移的平方的平均值正比于时间。这个行为与不均匀介质中的扩散行为完全相同。在一个典型的扩散问题中，扩散的距离的平方平均值也是与时间成正比，比例系数为 $2D$，其中 D 被称为扩散系数。对于一个球形的布朗粒子，在利用了公式 (2.3) 后我们有：

$$D = \frac{k_BT}{2\pi\eta a}\ . \tag{2.8}$$

由于一个布朗粒子所在液体的阻尼系数 η 是可以测定的，因此通过测量布朗粒子的扩散系数 D，就可以确定玻耳兹曼常数 k_B。这在当年被用来确定阿伏伽德罗常数 N_A，这个结果与其他方法得到的估计相当吻合。

¶ 因此，布朗运动的实验和理论分析告诉我们：物质的构成是分立的，同时分子一直处在不停的运动中。分子平均的平动动能体现了一个宏观体系的温度，这就是分子动理论关于温度的统计（或者说微观）解释。

[5] 顺便说一下，它就是玻耳兹曼常数。不过这一点在这里并不重要。

§5.3 原子分子之间的力与键合

我们前面介绍了分子动理论的两条基本逻辑：第一，宏观物质是由大量分子构成的；第二，构成物质的分子处在不停的热运动中，并且分子热运动的平均动能与体系的绝对温度成正比。但是，我们还没有回答一个十分重要而且也十分困难的问题：原子和分子如何结合成纷繁复杂的各种物质形态？这一小节中，我们将对此做一个简要的介绍。

¶ 原子或者分子本身是电中性的。这就决定了它们之间的作用力在大距离上是比较弱的。但是不难想象，由于原子或分子虽然整体呈电中性，它仍然包含着分别带有正负电荷的组分，因此，在远距离处，两个原子之间应当有弱的吸引力。实验的结果也的确如此。但是，如果两个电中性的原子或分子之间的距离很近，达到原子和分子本身的尺度，这时两个原子或分子之间一般（指两者不出现键和，也不出现任何化学反应时）会有一个随着距离减小迅速增加的排斥势能。这个排斥势能相对应的排斥力会倾向于将两者分开。 在图 2.4 中，我们显示了分子－分子之间的势能 $\phi(r)$ 随两个分子距离

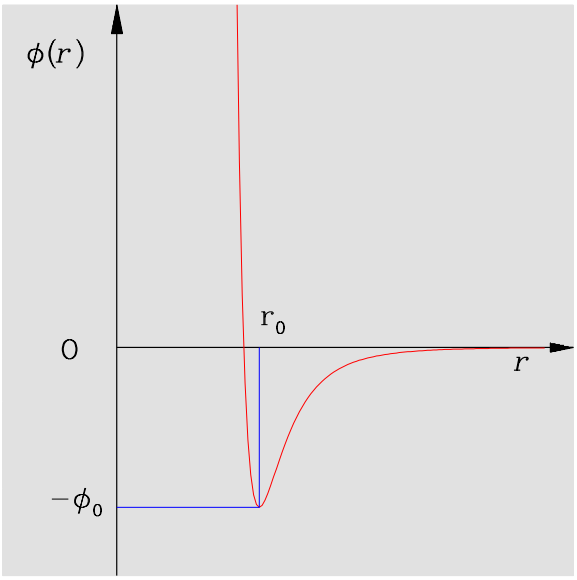


图 2.4：列纳德 - 琼斯势的示意图。

r 变化的一个示意图。这个示意图中我们画的是分子势中十分常用的一个模型，它被称为连纳德－琼斯势。 它的具体形式是：

$$\phi(r) = \phi_0 \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^{6} \right] \quad . \tag{2.9}$$

这个势中引入了两个参数，ϕ_0 体现了势的总体强弱；r_0 则体现了势能极小值点的位置。列纳德－琼斯势最大的特点是它由两个部分构成，一个是随着距离 r 的六次方衰减的大

距离上的吸引势；另一个则是在小距离处按照 r^{-12} 发散的排斥势。这两者的竞争造成了在距离 $r = r_0$ 处存在一个势能的极小值。一般来说，r_0 总是在原子尺度附近，也就是说它大致在几个埃附近。在极小值处，势能的取值是负的，这意味着两个原子可以结合在一起，这样可以具有比分开无穷远更加低的能量。这个势阱的深度 ϕ_0 则依赖于不同原子的结合机制。这些机制包括：离子键、共价键、金属键、范德瓦耳斯键、氢键等。对于强的键和（例如，离子键、共价键），ϕ_0 可以达到几个 eV，而对于弱的键和（例如范德瓦耳斯键）则在 10^{-1}eV 的量级。

虽然我们这里只是以列纳德－琼斯势为例，讨论了原子或分子之间的势能，但是我们必须强调指出：原子或分子之间的势能是一个十分复杂的原子分子物理问题。原子或分子之间的相互作用也远比我们这里所描述的要复杂得多。为了能够很好地描写原子或分子之间的势能，人们已经提出过 N 多种理论的、半理论半经验的甚至是纯经验的公式。我们这里给出的列纳德－琼斯势只不过是这些公式中比较简单的一种。它在定性上正确的，定量上对多数原子分子也还不错。但请大家决不要把它理解为对于所有的原子分子都适用。

¶ 有了上面这些基本观念，我们实际上已经可以定性地解释物质通常凝聚的三种状态：气态、液态和固态。

任何一个由大量分子组成的宏观体系，它的总能量可以分为各个分子的动能之和再加上各个分子之间的相互作用势能。一般来说，如果各个分子的动能远远大于各个分子之间的势能，那么各个分子基本上可以在整个体系中自由地游荡而基本不受其他分子的影响。所以，这个体系一定具有流动性。同时，势能很小意味着平均来讲分子与分子之间的平均间距很大。所以这种状态一定是很容易压缩的。这就是气态。 在另一个极端，如果各个分子之间的势能远远大于各个分子的动能，那么这些分子两两之间的距离都倾向于停留在它们势能的极小值附近。当然，由于有多个分子而不仅仅是两个分子，所以仅仅用两个分子之间的势能不能完全描述。但是可以想象，各个分子一定倾向于停留在固定的、有规则的空间位置上。由于分子的动能很小，因此可以认为分子基本上不动。所以这种状态一定没有流动性。同时，我们前面提到，势能的极小值的位置已经十分接近分子的尺度。一旦分子间的距离比这个位置更小，分子间的排斥势就会陡然增加，产生强大的排斥力。因此，要压缩这样的体系一定不太容易。这就是固态（晶体）。 如果分子体系的势能与动能大体相当，那么这种状态就会具有上述气体和固体的某些共同属性。有时它体现出可流动性，有时它又体现出固定性和难压缩性。这就是液态。

¶ 前面提到了原子分子之间的势能存在一个极小，这使得原子或分子之间可以结合起来。这在化学上称为化学键。 一般按照结合的方式不同，可以将化学键分为：离子键、共价键、金属键、范德瓦耳斯键、氢键等五种。我们下面简要介绍一下。

典型的离子键出现在 碱金属与卤族元素构成的盐（比如 NaCl）中。NaCl 的晶体具有整齐的立方晶格结构，带正电的 Na^+ 离子和带正电的 Cl^- 离子相间规则排列。晶格中相邻的带正电和带负电的离子之间的间隔称为晶格常数。不同的离子晶体的晶格常数是

不同的，但是它们一般都在几个埃的量级。不难想象，将正负电荷靠的如此接近所产生的静电能（的绝对值）是很大的。因此，离子晶体体现出高度的稳定性和比较大的硬度。[6] 离子晶体平均到一个键的结合能的量级是几个 eV，如果换算成宏观的单位就是几十 kcal/mol。

典型的共价键发生在两个氢原子结合成氢分子的过程中。这个成键的过程实际上是一个量子力学的过程。粗略来说，每一个氢原子都提供出自己的电子。两个电子变成为两个原子核所公有，所以称为共价键。前面提到过，要正确理解氢原子的稳定性，我们必须放弃经典的物理图象，转而运用量子力学的物理图象。在量子的图象中，每个电子不再具有轨道，而是由一团电子云描述。共价键的图象就是原先各自围绕着两个氢原子核的两团电子云，在两个氢原子靠近时，倾向于融合并且重新分布。形成一团在两个氢原子核连线中点处密度比较大的新的电子云。电子云密度比较大就意味着两个电子在那里出现的概率就比较大。因此，形成共价键以后，两个电子更多概率地出现在两个氢原子核连线的中点附近。由于两个电子带负电，两个原子核带正电，因此靠着中点附近的电子云的吸引，将两个氢原子结合在了一起。这就是共价键的大致物理图象。虽然共价键形成的机制与离子键不同，但是它也是很强的化学键。一般平均到一个键的能量也是几个 eV 的量级。特别值得一提的是，有一种纯粹由 C 原子经共价键结合成的共价晶体具有所有物质中最高的硬度。这种物质由于其高度的稳定性、最高的硬度、美丽的晶体结构、时尚的追捧而变得不平凡了。

典型的金属键出现在 各种金属的晶体中。金属键也是一种比较强的化学键。它与前两种化学键不同的是，每一个金属原子都倾向于失去它的外层的电子。这些电子于是变成整个体系所公有的。这些电子可以比较自由地在整个晶体中巡游，因此被称为巡游电子。失去了巡游电子的、带正电的原子实一般会比较紧密地排列成规则的晶格。金属就是靠巡游电子与原子实之间的电磁相互作用结合成一个整体。由于金属晶体中存在着巡游电子，它们可以比较自由地移动。因此，金属最大的特点是可以导电。这就是金属键的大致图象。金属晶体平均到一个键的结合能的量级也是 eV，因此它也是一种比较强的化学键。

一种弱的化学键－范德瓦耳斯键－出现在分子与分子的结合中。由于分子整体呈现电中性，因此两个分子之间的静电力是比较弱的。一般可以仅仅考虑电偶极相互作用力。由于这种相互作用很弱，因此一旦温度升高，这种化学键就会被破坏。但是在比较低的温度下，分子与分子可以通过范德瓦耳斯键结合成所谓的分子晶体。这种化学键的结合能一般在 10^{-1} eV。因此，分子晶体一般的熔点很低。

氢键是由氢原子参与的一种特殊的、弱的化学键。它可以看成是氢原子与另一种电负性的原子（例如卤族的原子）形成的共价键的残余效应。也就是说，氢原子在与一个电负性的原子形成共价键后，还残余一些电正性。这一点残余的电正性可以与另外一个电负性的原子形成弱的化学键，这就是氢键。典型的氢键出现在水分子的结合中。氢键也

[6] 按照日常的经验，你也许并不觉得 NaCl 是很硬的。那是因为我们日常接触的食盐不是 NaCl 的单晶体。

翻 版 必 究

是弱的化学键，其结合能与上面讲的范德瓦耳斯键大体相类似。由于水中的氢键十分丰富，每个水分子有两个氢键，这就使得水这种物质的相变潜热特别大。

§6 理想气体的压强公式

¶ 如果说前面的讨论还不够细致和严密的话，本节中我们关于理想气体压强公式的讨论应当可以满足绝大多数的机械论者。最早关于理想气体的压强公式的推导出现在伯努利（Daniel Bernoulli，1700－1782）的流体力学书中（1738 年）。 我们现在的推导当然已经稍微进行了“润色”，但是主要的思想和结论实际上在 Daniel Bernoulli 的书中已经有了。

§6.1 理想气体的微观模型

¶ 在推导具体的公式之前，让我们将理想气体的微观模型表述清楚。这是所有分子动理论的研究中最为重要的一步。我们对于理想气体的微观模型的假设如下：第一，我们忽略气体分子之间以及气体分子与容器壁的相互作用，除了两个分子或者一个分子与容器壁发生弹性碰撞的那一个瞬间；第二我们忽略气体分子的“固有体积”，将它们看成是无尺度的质点。这样的一个模型足够的简单，同时又足够的复杂。我们将看看这样的一个模型会导致什么后果。虽然说起来理想气体只有这么两个假设，但实际上还有一个隐含的假定，那就是：第零，我们假定气体分子由牛顿力学描述。下面我们分别对这三个假定进行一些评论。

¶ 我们首先从最后一个“潜规则”开始，也就是我们假定气体分子遵从牛顿力学。这一点看起来似乎是很自然的，其实不然。首先，从牛顿力学的发展来看，它从没有被应用到象气体分子这样的微观客体。我们所有的对于牛顿力学的实验检验，都来源于宏观的对象。因此，简单地断言我们从宏观现象中总结出来的牛顿力学也同样适用于分子这样的微观客体，实际上是一种大胆的推广。当然，这种推广如果被实验证实是正确的，这将是牛顿力学的一次伟大胜利。但是在它被证实之前，我们必须明确，这个推广并不一定就是正确的。事实上，如果你还记得我们前面曾经提到的量子力学，这个推广从原则上讲甚至是错误的。只不过对于多数情形下，利用量子力学的描述得到的结果与利用经典的牛顿力学差别很小。因此，我们这个课程中，将假定所有这些条件得到了满足。也就是说，我们假定牛顿力学已经可以足够好地描写这些气体分子的运动。

接着，我们来评论一下忽略气体分子的相互作用问题。严格来说，由众多分子组成的力学系统的总能量包含两个部分。一个部分是各个分子的动能之和；另一个部分就是分子之间的相互作用的总势能。我们上一节认识到，在分子动理论的框架内，分子的平均平动能是与气体的温度联系着的；而分子体系的势能则是与分子－分子之间的相互作用有关。前面提到过，分子与分子之间即使在较大的距离上也存在弱的相互吸引作用。当然，这种相互吸引作用随着分子之间的距离的增加而迅速下降。因此，如果分子之间的平均距离比较大，或者等价的说，气体的密度比较小（即所谓的稀薄气体），同时，气

体的绝对温度不太低，那么分子之间的相互作用的势能就会比分子之间的平动能要小很多。因此，理想气体就是上述情形的一个极限：温度不太低，而气体的密度趋于零。这时，我们完全可以忽略分子与分子之间在大距离的相互作用能量。但是，这还没有涉及分子与分子的碰撞问题。这也是分子之间的一种相互作用，只不过它仅仅发生在短距离上。这个相互作用是必须的，不可忽略的。如果连分子与分子之间的碰撞也去掉，这样的气体实际上根本无法达到热力学的平衡态。因此，我们对于理想气体分子之间相互作用的假定就变成前面提到的那个怪怪的样子：除了分子－分子碰撞的一刹那，我们忽略分子之间的相互作用。

最后，我们再来评论一下忽略气体分子的体积问题。这个问题显然仅仅在经典力学里才有意义。如果我们将分子都看成是尺度是零的经典质点，那么十有八九它们是不会发生碰撞的。但是，正如我们前面说到的，分子之间的碰撞是十分重要的。只有通过分子之间的碰撞，它们才能交换能量从而达到热平衡态。因此，原则上讲，我们必须将分子看成是有尺度的。例如我们可以将它们看成是具有一定半径的刚性小球。这个尺度可以保证它们发生碰撞并达到平衡。但是，这个尺度又不能太大，如果这个分子的固有体积与气体的总体积可比拟，气体分子运动就会变得复杂起来。这时也就不再是理想气体了。因此，我们对理想气体分子尺度的要求是它足够使得气体分子发生弹性碰撞以达到平衡，同时比起气体的总体积又完全可以忽略。

¶ 以上就是我们对于理想气体的分子动理学模型。我们看到，虽然这是一个十分简单的模型，但是这个模型的前提假定中还是有许多需要注意的细节。下面我们来讨论如何从这个模型出发，导出理想气体的压强公式。

§6.2 理想气体的压强公式

¶ 首先我们需要对压强这个宏观物理量给出一个微观的、分子动理学的解释。当一个气体分子与容器壁发生碰撞时，由于容器的质量远远大于气体分子的质量，因此气体分子基本上完全反射出去。与此同时，它也传递给容器壁一定的动量。从微观上讲，分子碰撞容器壁造成动量的传递实际上是分立的。但是，由于分子碰撞容器壁的频率是如此之高，以至于从宏观上看，这种动量的转移似乎是持续不断的。这有些象下雨天雨点打在雨伞上面造成的压力。虽然就一个雨点来说，它对于雨伞造成的压力是瞬时的，但是大量的雨点的平均效果就会对雨伞造成一个宏观的压力。这就是分子动理论对于气体压强的解释。

为了具体的给出压强的大小，我们假定容器的壁垂至于我们选取的 x 轴，而气体位于容器壁的左侧，坐标的原点就选取在容器壁上，如图 2.5 所示。我们考察容器壁上面面积为 ΔS 的一个面元。我们希望计算在时间间隔 Δt 内，发生在容器壁上的面元 ΔS 内的碰撞。在这些碰撞中，气体分子传递给容器壁的总动量，除以时间间隔 Δt，再除以面积 ΔS 就是气体对容器造成的压强。

为了求出碰撞到面元上的分子所传递的总动量，我们有需要考虑两个问题：一个是以一定速度碰撞到容器上的分子所传递的动量，另一个就是碰撞到容器壁上且具有这种速

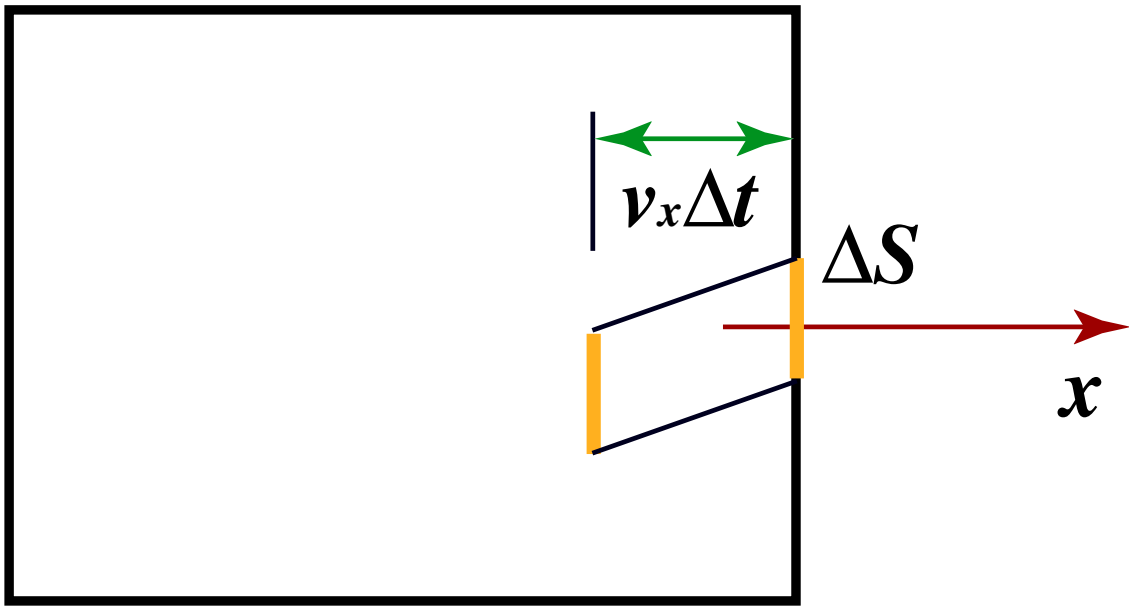


图 2.5：理想气体压强公式的推导。

度的分子的数目。显然，如果一个分子的沿着 x 方向的速度是 v_x，那么它在与容器壁发生碰撞之后，传递给容器壁的动量为：$2mv_x$。但是需要注意的是，气体中的分子并不是都具有同样的速度。事实上，气体分子的速度往往是各不相同的。它们实际上满足一个特定的分布（虽然这一点我们在这里不必涉及）。由于一个分子的动量转移与其速度有关，因此不同速度的分子所传递的动量显然也不同。为此，我们设想将气体分子的速度按照大致相同的速度分成很多组，用指标 i 来标志。那么，对于一个沿着 x 方向的速度为 $v_x^{(i)}$ 的这一组分子，它们要能够在 Δt 时间间隔内，碰撞到 ΔS 面元上，那么这些分子的质心一定要位于 ΔS 为底，$v_x^{(i)}\Delta t$ 为高的一个柱体之中。因此，它们对于容器壁的动量传递为：

$$\Delta I_i = n(v_x^{(i)})2mv_x^{(i)}\Delta S v_x^{(i)}\Delta t \tag{2.10}$$

其中 $n(v_x^{(i)})$ 表示沿着 x 方向的速度大致上为 $v_x^{(i)}$ 的分子的数密度。于是整个气体对于容器壁动量的转移就是上面这个式子再对于所有的组 i 求和，但是求和必须保证分子的 v_x 是正的：

$$\Delta I = \sum_{i,v_x^{(i)}>0} n(v_x^{(i)})2m\left[v_x^{(i)}\right]^2 \Delta S\Delta t \tag{2.11}$$

如前所说，分子对于容器壁造成的压强可以写为：

$$p = \sum_i n(v_x^{(i)})m\left[v_x^{(i)}\right]^2 , \tag{2.12}$$

其中我们已经将求和遍及了所有的速度，按照对称性这正好贡献一个因子 2。现在我们可以将上述公式稍微改写一下：

$$p = 2n\sum_i n(v_x^{(i)})\frac{1}{2}m[v_x^{(i)}]^2 / \left(\sum_i n(v_x^{(i)})\right) , \tag{2.13}$$

其中 $n\sum_i n(v_x^{(i)})$ 就是总的气体分子数密度。我们发现气体的压强可以写为分子 $(1/2)mv_x^2$ 的平均值。再次由于对称性，我们有：

$$\overline{\frac{1}{2}mv_x^2} = \left(\frac{1}{3}\right)\cdot\overline{\frac{1}{2}mv^2} ,$$

于是我们得到：

$$p = \frac{2}{3}n\overline{\varepsilon_T} , \tag{2.14}$$

其中 $\varepsilon_T = (1/2)m\mathbf{v}^2$ 为分子的平动动能。这个结果就是著名的理想气体压强公式。它告诉我们，理想气体的压强等于构成气体的分子的动能的平均值再乘以三分之二的分子数密度。或者说，压强等于三分之二的动能密度。这个结果实际上对于一切的非相对论性粒子构成的体系都成立，而不仅仅适用于经典的理想气体。

最早得到理想气体压强公式的是 D. Bernoulli。他在他的著名著作《流体力学》中首先推导了这个公式（1738 年）。Bernoulli 的这个结果是超时代的。在当时相信分子动理论的人寥寥无几。而且，在他推导了这个公式一百多年以后（也就是麦克斯韦、玻尔兹曼的年代），才出现了类似的推导（例如克劳修斯的推导）。而且，即便是在那个时候，分子动理论仍然没能完全占据统治地位。我们不得不赞叹 D. Bernoulli 这位将门虎子的天才创造。

¶ 如果我们将上面得到的理想气体压强公式与我们从宏观气体物态方程中得到的结论结合，我们就得到一个十分重要的结果。按照前面关于理想气体物态方程的讨论，它的压强：

$$p = \frac{\nu}{V}RT = \frac{N}{N_A V}RT = nk_B T , \tag{2.15}$$

其中我们定义了玻尔兹曼常数：

$$k_B = \frac{R}{N_A} , \tag{2.16}$$

这里 N_A 表示阿伏伽德罗常数，即一摩尔任何物质所包含的分子数目。另一方面，我们刚刚得到的理想气体压强公式又告诉我们：$p = (2/3)n\overline{\varepsilon_T}$，两者的一致性导致：

$$\overline{\varepsilon_T} = \frac{3}{2}k_B T . \tag{2.17}$$

这个公式是一个十分重要的关系。它建立了一个微观物理量－即分子的平均平动能－与一个宏观物理量－即体系的温度之间的重要关系。换句话说，这个公式告诉我们，按照分子动理论，所谓温度就是构成体系的微观粒子的平均平动能的体现，两者之间是正比的关系。这也就是温度的统计含义，或者说温度的微观解释。也就是说，我们这里以理想气体为例，再次验证了分子动理论的重要观点：*温度就是分子运动的平均平动能的宏观体现*。

§6.3 再谈温度的统计含义

在讨论了布朗运动和理想气体的压强公式后，我们再次讨论一下温度的统计含义。

¶ 布朗运动中，结合相关的理论和实验，我们定性地说明了，液体分子的平均平动能与它的温度成正比。在理想气体的压强公式的讨论中，结合理想气体的物态方程，我们发现理想气体的温度的确与构成它的分子的平均平动能成正比，即公式 (2.17)。而且，通过与实验确立的理想气体物态方程的比较，我们确立了其中的比例系数就是所谓的玻尔兹曼常数，也就是平均一个分子的气体常数。我们强调，这一点实际上是气体分子动理论的最为重要的贡献之一。这个观念的确立，标志着热学这个从前被认为与力学完全不同的物理学领域已经与力学有了共同的基础。热学中最为重要的概念－温度－已经可以用一个力学的量－分子平均的平动能－来加以定义。

¶ 虽然按照分子动理论温度可以通过力学量来定义，但是这个定义中又包含了与普通的力学的明显区别。这个区别就在于“平均”这两个字。也就是说，热学中的核心概念温度，尽管它可以利用分子平动能来定义，但它并不是某一个特定分子的平动能，而是大量分子平动能的统计平均。 换句话说，说某一个分子具有多少平动能是有意义的，但是说一个分子的温度是多少则是完全没有意义的。温度这个概念仅仅对于大量分子的平动能的统计平均才有意义。因此，尽管温度的定义可以利用力学的概念，但它仍然包含了超出纯力学范畴的另一概念－统计平均。

注意统计平均这个概念我们在推导布朗粒子的扩散规律，以及在推导理想气体的压强公式的时候都运用过。在分子动理论（以及后来的统计物理）处理的物理问题中，这是必须有的重要的一步，这一步中必须引入某种统计的处理。这是所有分子动理论框架内的理论都不能例外的。也就是说，分子动理论的结论决不是纯力学的结论。纯粹的力学是得不到这些结论的。它们是超出力学的结论，是热学的结论，因为在得到这些结论的过程中，我们自觉或不自觉地、自愿或不自愿地、明显或隐讳地运用了统计的观念。[7]

¶ 总结一下，在分子动理学（统计物理）的概念中，所谓热现象，就是构成系统的微观粒子运动的体现。这些微观粒子的运动过程虽然是纯力学的，但体系的宏观物理量是构成体现的微观粒子的相应微观物理量的统计平均值。这些宏观物理量遵从所谓的统计规律。 这些规律是独立于 微观力学规律之外的新的规律。在分子动理学的观念来看，恰恰是这些统计的规律使得热现象不同于纯粹力学现象，也使得热学不同于力学。关于统计规律性，我们将在下一章中更为细致地进行讨论。

§7 实际气体

现在我们简要地讨论一下实际气体。原则上讲，只要我们破坏上一节对于理想气体模型所设定的假定中任何一条，这个气体就不再是理想气体了。这样的气体我们可以统称为实际气体。

[7] 明确指出这一点的是美国物理学家吉布斯（J.W. Gibbs，1839 - 1903）。

如果我们破坏理想气体假设中的最根本的一条，即我们不假定气体分子遵从经典的牛顿力学，而是遵从量子力学。我们就得到所谓的量子气体。如果剩余的两条假设我们仍然保持，我们就得到所谓的量子理想气体。量子理想气体的详细讨论我们这个课程中不会过多地涉及。

如果我们不破坏最根本的假设，也就是说我们仍然局限于经典物理的范畴内讨论问题，那么我们可以破坏剩下的两个假设。无论破坏了那一点，或者两个都破坏，我们都得到所谓的经典实际气体。我们冠之以经典之名，是为了强调这类气体中的分子仍然符合牛顿的经典力学规律。

经典实际气体中最有代表性的模型就是我们前面介绍过的范德瓦耳斯气体，或简称范氏气体。它的物态方程我们在第 1 章的第 §3 节中中曾经介绍过。如果我们取一摩尔的范氏气体，它的物态方程为：

$$\left(p-\frac{a}{v^2}\right)(v-b)=RT\,, \tag{2.18}$$

其中 p 是气体压强；T 是绝对温度；R 是气体常数；a 和 b 分别是描写气体偏离理想气体的两个参数。这两个参数实际上对应于不同的物理效应。参数 b 实际上体现了气体分子的体积效应，或者说体现了气体分子在短程的排斥；而参数 a 则体系了气体分子之间在长程的弱的相互吸引。换句话说，它们分别破坏了我们上一节关于理想气体假设的第一和第二点。我们下面分别来讨论一下。

¶ 首先，我们来看参数 b。如果我们将气体分子看成是有尺度的经典钢球，那么显然气体分子的质心所能够自由运动的体积就会缩小，因为真实的容器的体积 v 中会有一小部分不允许分子的质心进入。除此之外的体积，分子是可以自由出没的，因此我们只需要将原先理想气体状态方程中的体积 v 换成分子可以自由移动的有效体积 $(v-b)$ 就可以了。这一点从几何上讲似乎是十分好理解的。不太好理解的是，如果我们将分子看成是半径为 r 的小球，那么一个近似估计 b 的公式是：$b=4N_A(4/3)\pi r^3$，其中 N_A 是阿氏常数。这个估计是说，参数 b 并不是真正分子的总体积（即 N_A 个半径为 r 的钢球体积的简单和），而是分子总体积的 4 倍。怎么样，有点儿困扰吧？

为了解释这种困扰，我们可以找到 N 条理由。只要你认可其中的任何一条，你都不会再有这个困扰了。第一种解释是，请你别把这个事情太当回事儿。因为，所谓的分子固有体积实际上根本是不太确切的概念。原则上讲，描写分子的是量子力学。分子根本也不是什么经典的小球，而是一团“分子云”。云有固定的体积吗？[8] 第二种解释是，假定你一定要认真，我们可以对这个因子 4 给出如下的说明。它实际上来源于考察一对分子的相互作用。我们现在仅仅考虑排斥相互作用。假定一个分子固定在某一点，我们考虑另一个分子的质心在容器中移动，我们想知道这第二个分子的质心所不能进入的区域的

[8] 我们这里讨论的理由，都是在假定范德瓦耳斯物态方程是正确的前提下进行的。实际上，这个物态方程只是实际气体物态方程的一个近似。它在气体的密度不太大的时候，是比较符合实际的。但是如果密度很大，它与实际气体物态方程有明显的偏离。因此，原则上这个方程只能适用到 $v\gg b$ 的范围。

体积。注意到当第二个分子的质心距离第一个分子的质心为：$2r$ （而不是 r ）的时候，两个分子已经不能再靠近了，因为我们假定球是刚性的。所以，这个不能进入的区域的体积是：$(4/3)\pi(2r)^3$，它是一个分子固有体积的 8 倍。但是记住这个体积实际上是两个分子所公有的。因此，平均到一个分子来说，它的质心所不能自由进入的体积就是一个钢球的体积的 4 倍。这就是因子 4 的正式来源。第三种其实不是一个解释，而是一个“非解释”。我试图说明参数 b 实际上不应当是所有分子固有体积之和。理由很简单，我们试图用 $(v-b)$ 来替代理想气体物态方程中 v 的位置。因此，$(v-b)$ 应当是气体分子的质心可以自由出没的空间体积。[9] 如果真是所有分子密集排列的话，所有钢球实际上完全不能移动了。也就是说，我们需要从体积 v 中减除的体积 b 一定要大于所有钢球的体积之和。这至少从定性的角度说明，b 不应当是所有钢球体积之和，而是应当比它大。有了这些讨论，希望大家不会再有困扰了。

¶ 下面我们讨论一下反映分子之间吸引力的参数 a。这一项的影响是由于当气体分子撞向容器壁的时候，由于受到内部气体分子的吸引力，使得它撞向容器壁的时候比起没有吸引力的情形要舒缓一些。因此，这种分子之间的吸引力一定造成压强比起理想气体的压强要小。由于每一个撞向容器壁的分子都受到影响，同时，影响每个分子的吸引力又来自于所有其他分子，因此总的压强的减少一定正比于 v^{-2}，这个比例系数就是范德瓦耳斯气体中的参数 a。

¶ 综合上述的讨论，我们对于范德瓦耳斯气体的物态方程的微观物理根源有了一个进一步的了解。我们强调，上面的讨论只是对范德瓦耳斯气体的物态方程的一个物理诠释，而不是一个推导，更不是一个严格的证明。事实上，范德瓦耳斯物态方程是一个半经验的物态方程。它其实并不能通过十分严格的推导得来的。另一方面，它又是十分成功的一个物态方程。它比理想气体物态方程仅仅多两个参数，也就是前面反复提到的 a 和 b，可以定性地、半定量地解释实际气体的很多问题。因此，作为一个唯象学的理论，它无疑是十分成功的。[10]

¶ 最后，让我们介绍一下经典实际气体的所谓集团展开理论。这套理论是一个相当严格的理论框架。它处理的是符合经典力学的分子所构成的实际气体。一般假设分子之间的相互作用势只是两体相互作用，或者说忽略三体以及三体以上的相互作用。利用统计物理的集团展开理论，可以得到这类气体的物态方程，它具有形如昂尼斯方程的形式：

$$\frac{p}{k_BT}=n+B_2(T)n^2+B_3(T)n^3+\cdots\,, \tag{2.19}$$

其中的各个系数 $B_n(T)$ 被称为位力系数（古称维里系数），它们一般来说都是温度的函数，但是与气体的密度无关。利用集团展开理论，可以逐阶计算这些位力系数，只要分

[9] 显然，用许多刚性的小球是无法填满一个三维的方盒子的。无论你怎么排列，球与球之间总是有空隙的。

[10] 衡量一个唯象学理论的成功与否，是看这个理论的投入产出比。如果投入少（引入的参数少），而能够解释的物理现象多，就是一个成功的唯象理论。反之，则是一个失败的唯象理论。

子与分子之间的相互作用势能的形式是已知的。这个物态方程在统计物理中常常被称为实际气体的集团展开物态方程。在热力学中，它则被称为昂尼斯物态方程。从历史上看，是昂尼斯首先唯象地提出这种普遍形式的物态方程来描写实际气体。统计物理的集团展开理论（归功于 M.G. Mayer，1906－1972）则是给出了这种物态方程的微观诠释。需要注意的是，尽管一般来说实际气体的物态方程可以写成昂尼斯方程这样的一个级数展开（集团展开），但是这个级数收敛性随着气体密度的增加会越来越不好。这意味着必须计算级数中更多的项，才可能得到有意义的结果，如果级数本身还收敛的话。

§8 液体和固体的性质

§8.1 液体的彻体性质

¶ 水是一切生命之源。水是我们日常生活中最经常接触到的液体。但是，要了解液体的物理性质往往是最为不容易的。在第 §5.3 小节中，我们曾经给出了分子论对于气态、液态、固态的定性解释。从能量的角度来看，液态是一种介于气态和固态之间的一种物态。构成液体的分子的平均动能与势能大体同量级，不能忽略任何一个，必须统一考虑。因此，这就使得液体在某些方面呈现出气体的特性；在另一些方面又会呈现出固体的特性。

前一节我们提到，一些实际气体的物态方程，例如范德瓦耳斯方程或者更一般的昂尼斯方程可以用来处理液体的问题。但是，这种处理往往只能够在定性的层面上来理解。因为这些处理实际气体的方法往往只是对于密度比较小的流体。对于真正的液体，它们往往不能给出定量上令人满意的结果。

最为有效的研究液体物理性质的物理量是液体分子的对分布函数。虽然对于分布函数的概念我们将在下一章作比较详细的阐述，但是这里我们先简要地提一下。所谓对分布函数 $g(\mathbf{r})$ 是指在一个给定的分子（假定取它的位置为坐标原点）周围，其他分子的平均数密度由 $n(\mathbf{r}) = n_0 g(\mathbf{r})$ 给出，其中 $\mathbf{r}$ 是我们所考察的任何一个空间点。一般来说，流体具有空间平移的不变性。因此，流体中的单粒子的平均数密度一定是不依赖位置的常数，并且它就等于 $n_0 = N/V$。但是，对分布函数不是单粒子的平均数密度，而是在附加了一个条件下，即已经有一个分子在原点的前提下，位于 $\mathbf{r}$ 处的粒子数密度除以平均数密度。如果液体分子之间没有任何关联，那么其他分子根本就不在乎原点是否有分子存在，其他分子的数密度都是常数。也就是说，如果液体分子对之间没有关联，那么对分布函数 $g(\mathbf{r}) = 1$。但是，我们知道液体分子之间有比较强的相互作用。这就造成两个分子之间存在关联。因而，当一个液体分子位于原点时，其他分子－由于它们与位于原点处的分子有相互作用－就不是机会均等地出现在空间任何地方。它们出现的概率就会依赖于它们距离原点的位置 $\mathbf{r}$。因此，对分布函数 $g(\mathbf{r}) \neq 1$ 从某种程度上就体系了液体中一对分子之间的关联。在许多文献中，称：

$$h(\mathbf{r}) \equiv g(\mathbf{r}) - 1 \ , \tag{2.20}$$

为对关联函数（ pair correlation function ）， 它实际上衡量了流体中不同位置的两个粒子之间的关联。对于理想气体，由于 $g(\mathbf{r})=1$，所以 $h(\mathbf{r})=0$，即理想气体分子之间是无关联的。

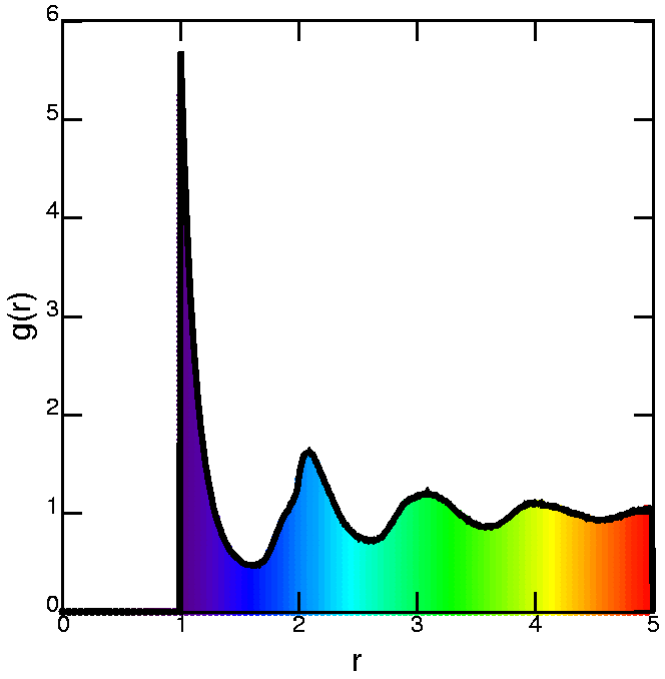


图 2.6：二维钢球流体的对关联函数的示意图。这个图是蒙特卡罗的计算结果。

液体的很多性质都可以用对分布函数 $g(\mathbf{r})$ 表达出来。例如，如果它的对分布函数已知，那么液体的物态方程，内能等等都可以用对分布函数表达。例如，我们不加推导地引用：

$$pV = Nk_BT\left[1-\frac{n}{6k_BT}\int d^3\mathbf{r}[\mathbf{r}\cdot\nabla U(\mathbf{r})]g(\mathbf{r})\right] \quad . \tag{2.21}$$

这个方程被称为位力物态方程。 同样的物态方程还可以表达为：

$$n_0\int d^3\mathbf{r}[g(\mathbf{r})-1] = -1+n_0k_BT\kappa_T \quad . \tag{2.22}$$

这个重要的关系被称为涨落物态方程，或压缩物态方程。 大家很容易验证，这个压缩物态方程对于理想气体至少是正确的。这时，等号两边都等于零。在通常情况下，液体的 $nk_BT\kappa_T$ 是比较小的。所以我们说在通常情况下液体几乎是不可压缩的。这时：

$$n_0\int d^3\mathbf{r}h(\mathbf{r}) \approx -1 \quad . \tag{2.23}$$

例外的情况发生在临界点附近。这时，流体的压缩率趋向于无穷大。涨落物态方程 (2.22) 告诉我们，这个发散起因是对关联函数 $h(r)$ 在大的 r 处衰减得不够快，从而方程 (2.22) 的左边的积分发散，这时我们称流体中具有长程关联。

• • • •

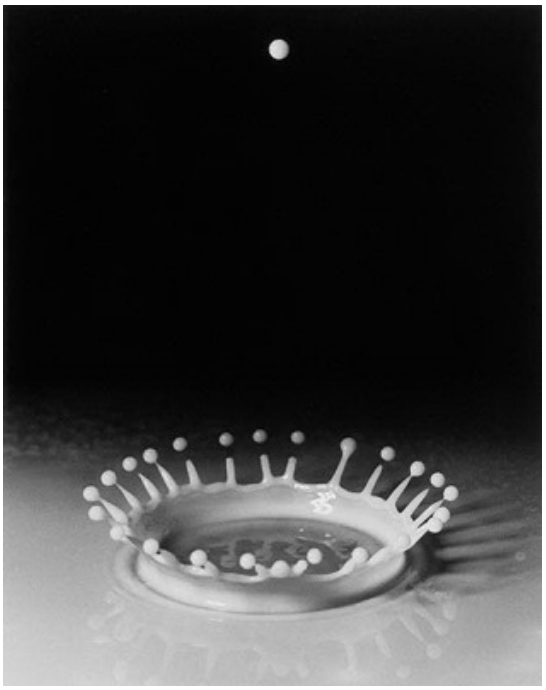


图 2.7：图中显示了一滴牛奶落入牛奶杯中的一瞬间所造成奇妙图案。这个现象说明，只要相互作用的时间足够短，液体实际上会体现出类似固体的性质。

对于各向同性的流体，对分布函数 $g(\mathbf{r})$ 只依赖与距离：$r = |\mathbf{r}|$。一般来说随着距离 r 的增加，它会出现一系列的振荡，然后在 $r \to \infty$ 时会趋于 1。在图 2.6 中，我们显示了二维钢球流体的对分布函数。对分布函数在大距离处趋于 1 说明远距离的分子之间的关联减弱。在较小距离处的振荡则说明在近距离处，分子的分布不是均匀的。这种在小距离处的振荡行为是随着温度变化的。一般来说，液体的温度越低，这种振荡的幅度越大。而且，它的第一个峰的位置，大致对应于相应的固体的晶格间距。从这个角度来说，液体可以看成是分布没有长程序，但是有短程序的“解体的固体”。事实上，液体的确在某些时候体现出固体的性质。这中类固体的性质在液体受到短时间的机械冲击时显得很明显。在图 2.7 中我们显示了一滴牛奶落入牛奶杯子一瞬间的图象。这个图象说明，在足够短的时间尺度来看，液体很像固体，会出现破碎的现象。

¶ 液体的对关联函数（或者对分布函数）可以通过实验的方法加以测定。这个方法是利用各种波（可以是光波，也可以是物质波）在液体中的衍射和散射。 通过对散射波的强度的测量，人们可以确定出一个称为结构因子的物理量：$S(\mathbf{k})$。这个东东实际上是我们前面提到的对关联函数 $h(\mathbf{r})$ 的傅立叶变换。于是，通过实验上测定的 $S(\mathbf{k})$，再进行一个逆傅立叶变换，就可以得到液体的对关联函数 $h(\mathbf{r})$。

翻 版 必 究

¶ 另外一种计算和“测量”对关联函数的方法是利用蒙特卡罗 数值模拟方法。这是一种数值计算的理论方法。 与真实的实验比较，这种方法的好处是可以“计算”一些虚拟的系统的对关联函数。例如，图 2.6 中所显示的对分布函数就是利用蒙特卡罗方法计算出来的。显然，真实的实验中很难制备出严格的二维钢球流体。所谓二维钢球流体只不过是某些实际系统的近似。因此，利用真实的实验是不大可能测量出二维钢球流体的对关联函数的。但是，利用蒙特卡罗方法，却可以计算出这类虚拟系统的对关联函数。 蒙特卡罗数值模拟的另外一个优点是，它可以排除许多真实实验中的不确定因素（例如外界环境等对系统的影响）。因此，从这个角度来说，又有人称蒙特卡罗数值模拟为“理想实验”，或者“虚拟实验”。当然，蒙特卡罗方法也有它的弱点。它一般对于计算机资源的要求比较高。同时，人们必须很好地处理数值模拟中遇到的新问题，例如舍入误差的控制等等。但是随着计算机技术的发展，这个方法已经越来越称为主流的研究方法。

§8.2 液体的表面性质

这一小节我们讨论液体的表面性质。之所以液体的表面的性质需要与它的彻体性质（bulk properties）分开讲述，是因为液体的表面附近的分子具有与液体体内分子不同的一些特性。



图 2.8：从树叶上滴下的雨滴在空中呈现球形。其中的原因就在于水的表面张力的存在。

我们知道，分子之间的相互作用实际上只有在分子间的距离接近到一定程度时才是显著的。相距很远的两个分子之间的相互作用基本上可以忽略。分子力有效作用的力程基本上就是分子尺度的几倍。对于液体内部的一个分子，它的周围的各个方向完全被其他分子包围。但是，由于各个方向分子出现机会相同，所以它们对于一个液体内部的分子的相互作用力平均来说是抵消的。现在我们考虑液体表面上几个分子尺度的表面层中的液体分子。它们只是在一边被液体分子包围，另一边则没有液体。因此，平均来说，表面层的液体分子会受到一个向液体内部的吸引力。正是这种吸引使得液体表面的分子之间的平均分子间距比起内部来要大一些。由于液体表面的分子之间的间距比起液体的平衡位置的间距要拉大了一些，因此它们之间就产生了一种抵抗这种拉伸的张力。这种张力的趋势是使得液体表面分子之间的距离恢复到液体内部的值。或者说，这种张力倾向于使得液体表面积缩小。这就是液体表面张力的分子动理学解释。 表面张力最为明显的体现就是空中的雨滴都呈现球形（如图 2.8 所示）。

在热力学中，我们可以用液体表面的表面积 A 和表面张力系数 σ 来表征一个液体的表面相。如果液体的表面积发生一个无穷小的准静态变化 dA，那么外界必须对表面做功，这个无穷小的元功为：

$$đW = \sigma dA\,, \tag{2.24}$$

也就是说，如果表面的面积增加，那么外界需要做正功，这说明液体表面本身倾向于缩小自己的面积；反之，如果表面积减小，那么外界对系统做负功，或者说系统可以对外界做正功。注意，一般来说表面张力系数 σ 是温度的函数，它的热力学含义我们会在后面（参见第 §23.2 小节中的例题）更加详细讨论。

§8.3 固体的结构和性质

这一节中，我们从分子动理论的观念简单介绍一下固体的物性。固体包括很多类型。粗略的分，可以分为晶体、非晶体、准晶体等几类。

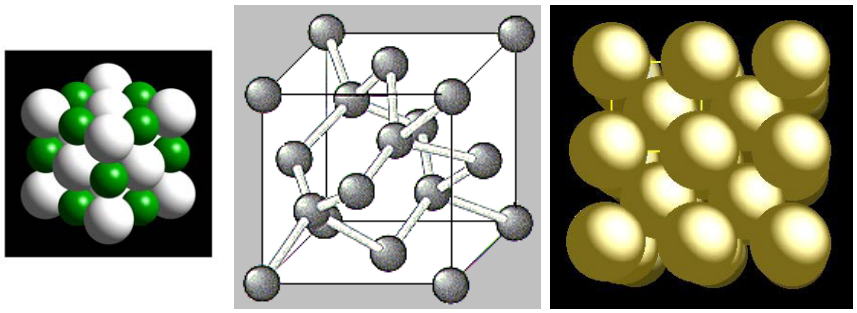


图 2.9：几种固态晶体的微观结构示意图。从左至右，它们分别对应于：NaCl 的晶体（简单立方结构）、钻石晶体（晶刚石结构）和金属 Na 的晶体（体心立方结构）。

晶体是最为简单而优美的固体，也是相当大的一类固体。它包括所有的金属固体，典型的共价键、离子键形成的固体。在图 2.9 中我们给出了NaCl 的晶体、钻石晶体和金属

Na 的晶体的微观结构图。它们分别属于离子晶体、共价晶体和金属晶体。 晶体的最大特点是构成它的原子（分子）在空间具有完美的周期性排列。这种周期性的排列中蕴含着许多的对称性，而这些对称性又隐含着许多物理的推论。按照我们前面的讨论，固体应当是原子（或离子）之间势能远远大于动能的系统。各个原子的运动最为基本的模式就是在各自的平衡位置附近的小振动。随着温度的增加，晶体的原子的振动的能量不断加剧。因此，固体的热容量主要就是这些振动自由度所携带的能量的释放或吸收的体现。

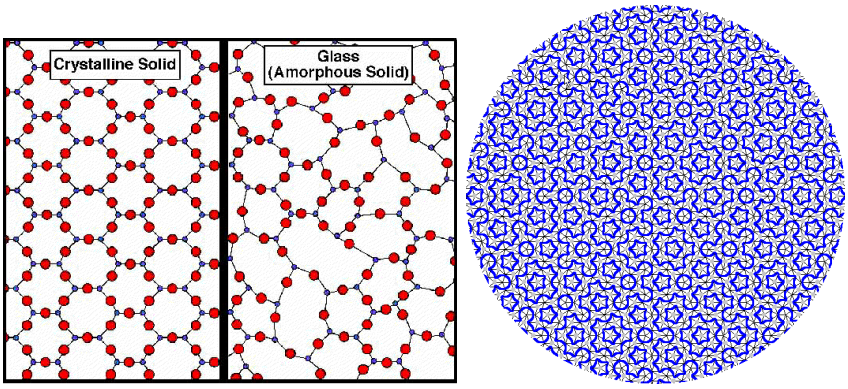


图 2.10：晶体与非晶体的结构对比（左）与准晶体微观结构（右）。

固体的热性质许多都与它的微观结构密切相关。作为一个例子，我们可以利用分子之间的势能的性状来说明为什么固体一般具有热胀冷缩的特性。在第 §5.3 小节中，我们讨论了分子之间的势能，它由类似于图 2.4 中显示的曲线给出。固体的相邻原子之间的距离基本上就是这个势能的极小值点。随着温度的增加，相邻原子之间的振动加剧，其总的机械能也增加。由于在势能极小值点附近分子之间势能不对称，大的距离一方坡度较缓；小的距离一方坡度较陡，因此随着振动能的增加（也就是温度的增加），两个相邻原子之间的平均间隔就会增加，这就是热胀冷缩的现象。

非晶体（Amorphous solids）是不具有周期排列的固体。 非晶体实际上是十分复杂的系统。典型的例子是我们常见的玻璃。但是，几乎任何物质都可以以非晶的形态存在，只要制备它的时候采用快速冷却的方法（又称为淬火）。非晶的原子分布也可以用对分布函数来描写。非晶体的原子分布比较接近于液体，即短程的有序和长程的无序。当然，非晶固体与液体有一个十分不同的地方，那就是它是固体，不具有流动性。在图 2.10 中的左图中，我们对比了晶体和非晶体的微观结构的区别。准晶体（quasi-crystal）是一种特别的、人造的固体。 它具有十分特别的结构。这种晶体首先是英国数学家彭罗斯（R. Penrose）提出的一种假想的结构（参见图 2.10 的右图）。这种结构能够完全铺满二维平面，但是它又不象一般的晶体具有平移不变性。但是它可以有长程的有序。并且它可以具有某些转动不变性。不仅如此，它可以具有一般晶体中所不可能出现的那些转动对称轴（例如五重对称轴）。真实的准晶体是在上世纪八十年代发现的。



总结与相关阅读

这一章我们从原子论、分子论的基本思想出发，介绍了与热现象密切相关的分子动理论的基础。正如我们正文中介绍的，原子、分子的概念和思想可以说几乎渗透到物理学的各个分支，不仅仅是热物理学。我们的介绍不可能是全面的。与热现象密切相关的这部分内容一般称为分子动理论，这也是我们介绍的主要内容。当然，对于物态以及分子键合的某些内容已经不再是分子动理论的范畴了。我们这一章的介绍基本上是定性的或者半定量的，我们的主要目的是希望大家能够逐渐熟悉分子动理论的语言与分析问题的方法。这一章涉及的内容及其广泛。在这样介绍性为主的一章中，要彻底澄清这些问题是不可能的。但是，希望同学们能够从这一章的讨论中获得一些分子动理论的基本的、定性的认识。

这一章唯一一个比较定量的结果就是理想气体压强公式的推导。这个推导的重要意义不仅仅在于它所给出的理想气体压强公式，而更在于让大家熟悉分子动理论处理问题的方法。它还有一个很重要的意义就是给出了温度的统计诠释。

我们对于液体和固体的介绍是十分简略的。说实话，无论是液体还是固体，都可以单独开设课程进行详尽的讲解（例如：软凝聚态物理、固体导论、固体物理、固体理论等等）。这些内容显然大大超过了我们这个课程的容量。哪怕仅仅是对相关重要的内容作一个定性的介绍也会是十分冗长的。因此，我的选择是尽可能的简要，而且基本上不涉及定量的内容。即使如此，我们还是略去了许多内容。例如对于固体的表面性质我们就没有提及。有兴趣的同学可以从其他相关课程中获取。希望这样一个定性的、简单的介绍能够使得大家有一个基础以便将来可以研修相关课程。

第三章　　气体分子速度的统计分布

本章提要

- 概率分布与分布函数（附录 §3）
- 麦克斯韦速度分布律（ §10）
- 玻耳兹曼分布（ §11）
- 能均分定理与理想气体热容量（ §12）
- 气体分子的碰撞与自由程（ §14）
- 输运过程（ §15）

这一章中，我们将继续从分子论的观点出发，更加细致地讨论一个宏观体系中各个分子的运动状态的分布问题。我们前面已经看到，一个宏观系统的热学性质都可以从某些相应的微观物理量的统计平均得到。因此，不同的分子一般具有不同数值的微观物理量。它们对于这些物理量的分布将直接影响统计平均值。这一章中，我们将以最为简单的理想气体为主要研究对象。我们将研究理想气体中气体分子的速度分布规律。我们还会讨论气体分子在一个外势场中按照位置的分布规律。我们还将从统计的角度来讨论气体分子的碰撞问题。最后，我们将讨论流体中近平衡态的输运。这涉及我们日常生活中经常遇到的扩散、热传导、粘滞性等现象。

§9 无规行走

这一节中，让我们暂时抛开物理，来讨论一下在我们以后的讨论中十分重要的一些数学概念。这些概念包括概率、统计、随机过程等等。作为一个入门的讨论，我们从一个十分简单的问题—无规行走问题开始。

¶ 让我们考虑这样一个模型。有一个醉鬼，他沿着一条一维直线无规则地运动。我们取定这个醉鬼某个指定时刻的位置为坐标原点 O。我们假定他的运动是一维的，因此他

只能向前（x 轴的正方向）走，或者向后（x 轴的负方向）走。为了简化讨论，我们进一步做如下的假定：第一，醉汉每次走出一步时，它向前走和向后走的概率相等，都是 1/2；[1] 第二，醉汉每次行走的步长相等，都是 l。我们希望了解的问题是，在醉汉走了 N 步以后，他距离原点的位移的分布会是怎么样的（参见图 3.1）？

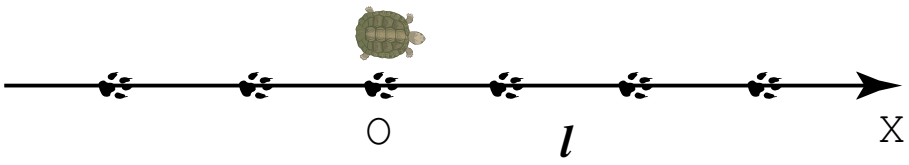


图 3.1：一维无规行走的示意图。一个醉汉在沿着一维的直线无规则的行走。每次他向前或向后走一步的概率相等；同时，每一步的步长也相同，记为 l。我们要研究醉汉走了 N 步以后，他的位移的分布情况。

显然，他能够达到的最远的地方，就是 $+Nl$ 和 $-Nl$。但是很容易想象，这两种状态是不太容易实现的。因为它们分别对应于他每一步都向前走，和每一步都向后走的情形。这对于一个每一步都是等概率的、随机的向前和向后走的情形来说，这显然是一种可能性很小的情况，或者说是一种小概率事件。很容易相象，它们实现的概率都是 $1/2^N$，因此如果 N 很大，这两个极端的情形的确是小概率事件。因此，更大的可能性是醉汉位于距离原点不远的地方。

现在让我们来讨论一般的情形。如果我们考察 N 步以后，他位于距离原点 Δnl 的情形。显然，如果他向前走了 N_+ 步；向后走了 N_- 步，那么我们必须有：

$$N_+ + N_- = N\,, \quad N_+ - N_- = \Delta n\,. \tag{3.1}$$

由于每一步有 2 种选择—向前或向后，如果走 N 步就一共有 2^N 种选择。这些不同的选择之间都是同等可能的。也就是说，每一种选择对应的概率都是 $1/2^N$。但是，这 2^N 等概率的选择中最终的位移有些是相同的。具体来说，如果醉汉总共走的 N 步中共有 N_+ 次向前走，有 $N_- = N - N_+$ 次向后走的不同选择不止一种。具体来说，应当有：$N!/(N_+!N_-!)$ 种，也就是从 N 步中取出 N_+ 步向前走（当然，相应的 $N_- = N - N_+$ 步向后走）的组和数。所以，我们得到他距离原点 Δnl 的概率为：

$$P(\Delta n) = \frac{N!}{N_+!N_-!}\frac{1}{2^N}\,, \tag{3.2}$$

其中 N_+ 和 N_- 满足方程 (3.1) 所给出的约束。这个概率显然满足所谓的归一化条件：

$$\sum_{\Delta n} P(\Delta n) = 1\,, \tag{3.3}$$

其中的求和遍及 Δn 所有可能的值。

[1] 这个简化不是必须的。事实上，我们会在公式 (3.4) 中给出一般的结果。

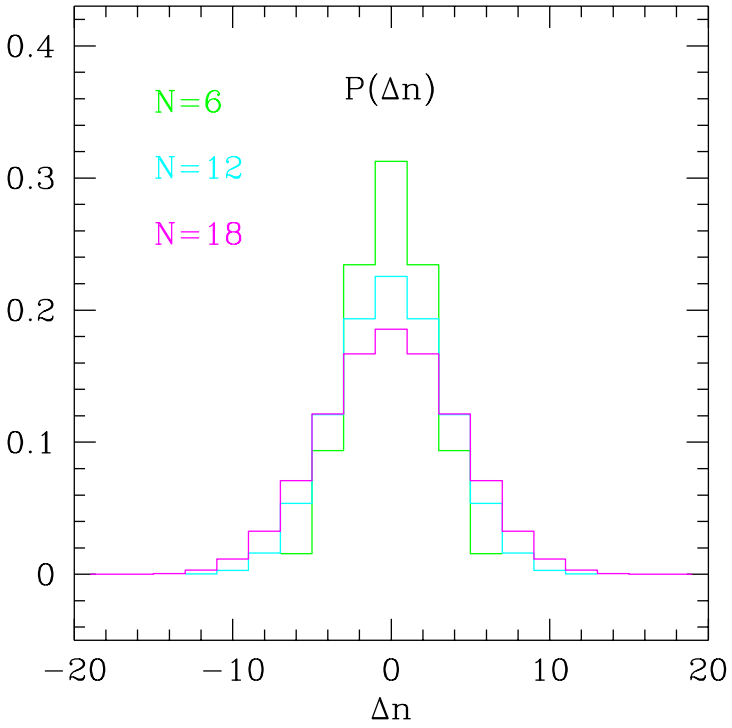


图 3.2：二项式分布的示意图。图中显示了二项式分布 (3.4) 在 $p = q = 1/2$ 情形下，在不同的 Δn 时的概率 $P(\Delta n)$。图中不同颜色的概率分布分别对应于 $N = 6$，$N = 12$ 和 $N = 18$。

我们还可以进一步将这个模型推广一下。如果在每一步，他向前走和向后走的概率不一定相等。也就是说，可以不是各为 1/2 而是一般的 p 和 $q = (1 - p)$。那么，走了 N 步以后，他走了 N_+ 步向前，N_- 步向后的概率为：

$$P(\Delta n) = P(N_+, N_-) = \frac{N!}{N_+!N_-!} p^{N_+}(1-p)^{N_-} , \tag{3.4}$$

其中的 $\Delta n \equiv N_+ - N_-$。这个概率分布就是著名的二项式分布。如果我们取 $p = q = 1/2$，那么这个分布就回到前面的公式 (3.2)。这大概是我们多数同学一生中遇到的第一个概率分布。为了让大家对它有个感觉，我们在图 3.2 中画出了几个二项式分布的直方图。在这个图中，我们给出了在$p = q = 1/2$ 情形下 $N = 6, 12, 18$ 的概率分布。按照一般的概率的归一化条件：

$$\sum_{\Delta N} P(\Delta N) = 1 , \tag{3.5}$$

其中对于 ΔN 的求和遍及它所有可能的取值，具体来说，对于一个给定的 N，它取从 $-N$ 到 N 的所有相间 2 的整数。这个归一化条件从概率分布的直方图上看就意味着每一条概率分布的曲线，它下面的面积是 1。

求出了一般的二项式分布的具体表达式，我们就可以进一步求出各种相关物理量的期

望值（平均值）。任何一个随机变化的物理量（我们称之为随机变量），比如这里的N_+，它的期望值（平均值）的定义就是它可能的取值乘以相应的取那个值的概率，然后对其所有可能取值求和。这样的做法又被称为加权平均值，因为每一个取值在平均的过程中的权重一般不相同，这个权重就等于每个取值出现的概率。[2]

例题 3.1 *醉汉位移的平均值*

我们从最为普遍的情形出发，也就是利用公式 (3.4)。我们首先要求出醉汉向正方向走的步数 N_+ 的平均值 $\overline{N_+}$。这个平均值是相应概率的一个加权平均:

$$\overline{N_+} = \sum_{N_+} N_+ P(N_+, N_-) \,. \tag{3.6}$$

为了计算 N_+ 的平均值，我们利用一个小手段:

$$\sum_{N_+} N_+ P(N_+, N_-) = \sum_{N_+} \frac{N!}{N_+! N_-!} N_+ p^{N_+} q^{N_-} \,,$$

其中 $q \equiv 1-p$。现在我们纯粹形式地将 p 和 q 看成是独立的变量，那么上面这个式子可以变型为:

$$\sum_{N_+} N_+ P(N_+, N_-) = \sum_{N_+} \frac{N!}{N_+! N_-!} p \frac{\partial}{\partial p} \left[p^{N_+} q^{N_-} \right] \,.$$

注意，在这个变型中，我们纯粹形式地将 p 和 q 看成是独立的变量，这样一来，对于 p 的偏微商运算正好产生一个多余的 N_+ 因子，而且会使得原先表达式中 p 的幂次降低一次。因此，在求完对 p 的偏微商之后，我们再乘以一个因子 p。它正好使得 p 的幂次回复到原来的幂次，而净的效应就是多了一个因子 N_+，这也就是我们希望的求出的平均值的表达式。现在注意到，我们可以将操作 $p(\partial/\partial p)$ 与求和号交换次序，而求和号里面的正好是一个 $(p+q)^N$ 的二项式展开。因此我们有:

$$\begin{aligned} \sum_{N_+} N_+ P(N_+, N_-) &= p \frac{\partial}{\partial p} \sum_{N_+} \frac{N!}{N_+! N_-!} \left[p^{N_+} q^{N_-} \right] \,, \\ &= p \frac{\partial}{\partial p} (p+q)^N = pN(p+q)^{N-1} \,, \\ &= pN \,, \end{aligned} \tag{3.7}$$

其中我们在偏微商操作完了以后，利用了 $(p+q)=1$。于是我们得到:

$$\overline{N_+} = pN \,, \tag{3.8}$$

这就是醉汉向正方向走的步数的平均值（期望值）。相应的，由于 $N_+ + N_- = N$，我们可以得到醉汉向后走的步数的平均值: $\overline{N_-} = N - \overline{N_+} = (1-p)N$。我们同时得到醉汉走

[2] 在物理中，我们一般称为“平均值”（average value），但是数学中，比较正式的称呼是“期望值”（expectation value）。

了 N 步以后，它的位移步数的平均值：

$$\overline{\Delta n} = \overline{(N_+ - N_-)} = (2p-1)N \ . \tag{3.9}$$

对于特殊情形：$p = q = 1/2$，显然有：$\overline{\Delta n} = 0$，这也是与我们的直觉相一致的：如果醉汉向前和向后的概率相同，那么他的平均位移一定为零。也就是说，平均来说，他仍然位于原点，这正是醉汉的行走区别于普通人的地方。 ⋈

例题 3.2 *醉汉的最概然位置*

我们还可以问另外一个问题：这个醉汉走了 N 步以后，它最可能的位移在哪里？请注意，这原则上是与它的平均位移不同的一个概念。具体的计算发现，只要：

$$N_+ \leq pN + p - 1 \ , \tag{3.10}$$

就一定有：$P(N_+ + 1, N_- - 1) \geq P(N_+, N_-)$。换句话说，概率的极值点出现在：

$$(N_+)_{max} = [p(N+1)] \ . \tag{3.11}$$

其中 $[\cdots]$ 表示取整运算。显然，如果 $N \gg 1$，那么 $(N_+)_{max}$ 十分接近 $\overline{N_+}$。但是一般来说，两者并不相等。[3] ⋈

概率分布的另一个重要性质是某个随机变量围绕着自身的平均值的涨落。

例题 3.3 *醉汉的位移的涨落*

对于醉汉的位移步数：ΔN 来说，这个量可以定义为：

$$\overline{(\Delta n - \overline{\Delta n})^2} = \sum_{N_+} (\Delta n - \overline{\Delta n})^2 P(N_+, N_-) \ . \tag{3.12}$$

简单的计算发现：

$$\overline{(\Delta n - \overline{\Delta n})^2} = \overline{(\Delta n)^2} - \left(\overline{\Delta n}\right)^2 \ .$$

由于我们已经知道：$\overline{\Delta n} = (2p-1)N$，而 $\overline{(\Delta n)^2}$ 可以通过类似于我们上面计算 $\overline{N_+}$ 的方法计算出来：

$$\overline{(\Delta n)^2} = N^2(2p-1)^2 + 4N(1-p)p \ .$$

于是我们得到：

$$\overline{(\Delta n - \overline{\Delta n})^2} = 4Np(1-p) \ . \tag{3.13}$$

这个物理量就刻划了醉汉位的移分布在其平均位置 $\overline{\Delta n}$ 附近的展宽。对于特例：$p = 1/2$，我们发现醉汉位移平方的期望值就等于 N。 ⋈

[3] 可以证明，如果 $p = q = 1/2$，那么这时最概然的 $N_{\max}$ 数值与其平均值相同。

¶ 另一个有趣的问题是，如果我们等足够长的时间，也就是说让醉汉走了很多步以后，他的位置的分布会呈现什么规律？不难想象，醉汉的分布会越来越弥散开来。原则上说，如果醉汉保持其步长恒定地走无穷多步，他有可能到达一维数轴的任何地方。我们令 $\Delta n = N_+ - N_-$，显然 $\xi = \Delta n l$ 就表示了醉汉的位移。按照二项式分布，Δn 出现的概率为：

$$P(\Delta n) = \frac{N!}{[(N+\Delta n)/2]![(N-\Delta n)/2]!} p^{\frac{N+\Delta n}{2}} q^{\frac{N-\Delta n}{2}} ,$$

为了能够求出这个概率的极限形式，我们来计算它的对数：$\ln P(\Delta n)$。同时，我们利用一个十分重要的公式：

$$\ln N! \simeq N \ln N - N . \tag{3.14}$$

这个公式被称为 Stirling 公式，它是计算很大的整数的阶乘时重要的一个近似公式。[4] 计算中注意到 $(\Delta n)^2 \sim N$，因此，$\Delta n/N \sim 1/\sqrt{N} \ll 1$。于是，我们可以对 $\Delta n/N$ 做小量展开。最后的结果为：

$$\ln P(\Delta n) \simeq -\frac{(\Delta N)^2}{2N} ,$$

也就是说，随着 $N \to \infty$，醉汉的位移：

$$\xi \equiv \Delta n l , \tag{3.15}$$

的分布可以近似地用下面的式子给出：

$$P(\xi) \propto e^{-\frac{\xi^2}{2Nl^2}} . \tag{3.16}$$

如果我们考虑一个特殊的极限情形，即 $N \to \infty$，但同时 $l \to 0$ 并保持：$Nl^2 = \xi_0^2$ 固定，那么在这个极限下，醉汉的位移 ξ 将几乎可以连续变化：

$$d\xi = \delta(\Delta n) l = 2l = \frac{2\xi_0}{\sqrt{N}} . \tag{3.17}$$

同时，醉汉的位移的概率分布函数为：

$$f(\xi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\xi_0} e^{-\frac{\xi^2}{2\xi_0^2}} . \tag{3.18}$$

这就是所谓的正态分布，又称为高斯分布。一个连续的随机变量的概率分布函数的含义是：$f(\xi)d\xi$ 表示了一个连续变化的随机变量 ξ 处于区间 $[\xi, \xi + d\xi]$ 中的概率。这个形式的分布函数满足概率的归一化条件：

$$\int_{-\infty}^{\infty} d\xi f(\xi) = 1 . \tag{3.19}$$

[4] 事实上，Stirling 公式是所谓的 Γ-函数的对数的计算公式。因此，原则上 N 不一定是整数，它甚至不一定是实数。

注意，在取这个极限的过程中，我们的随机变量（例如 Δn）已经从分立的可能取值变为连续的可能取值的变量 $\xi = \Delta n l$。由于我们的极限过程中 $l \to 0$，因此变量 ξ 在此极限过程中就变成连续取值的变量了。相应的，对应于连续随机变量 ξ，它的分布函数也变成了连续的分布函数 $P(\xi)$。上面的归一化条件就是说连续的随机变量 ξ 的所有取值可能性之和是一。为了形象地说明二项式分布向正态分布的过渡，我们在图 3.3 中显示了 $N = 6, 12, 18$ 三种 情形下的二项式分布 $f(\xi) = P(\Delta n)/d(\xi/\xi_0)$，其中 $d(\xi/\xi_0) = 2/\sqrt{N}$。

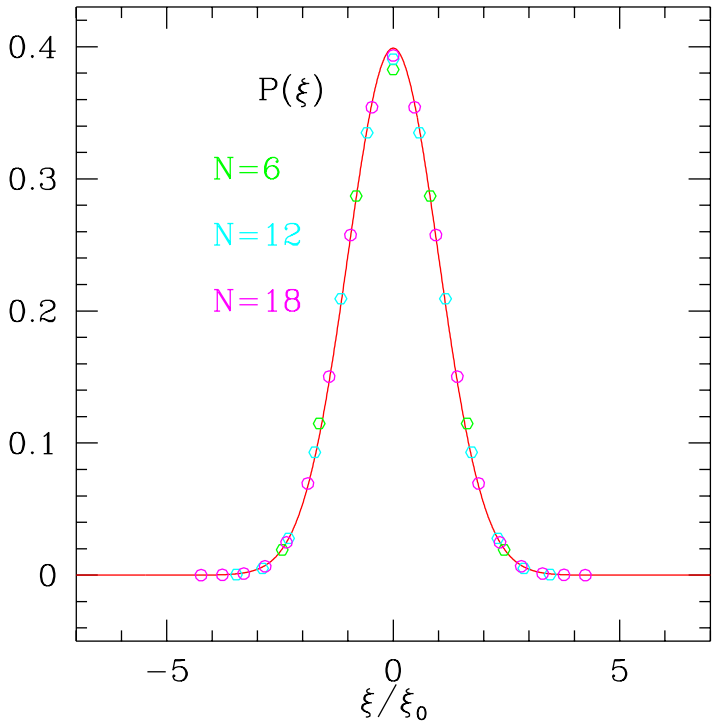


图 3.3：图中显示了二项式分布在 $N \to \infty$ 情形下的极限过程。图中不同颜色的数据点分别对应于 $N = 6, 12, 18$ 的 $f(\xi) = P(\Delta n)/d(\xi/\xi_0)$ 作为 ξ/ξ_0 的函数。显然，随着 N 的增加，不同颜色的点越来越接近正态分布的红色曲线。

我们发现，随着 $N \to \infty$，$f(\xi)$ 迅速趋向于正态分布（红色曲线显示的分布）。

连续的分布函数与分立的分布函数一样，同样可以用来计算各种随机物理量的期望值。例如，利用上面的正态分布，我们显然可以证明醉汉的位移的平均值为零：$\overline{\xi} = 0$。醉汉位移平方的平均值为：

$$\overline{\xi^2} = \int_{-\infty}^{\infty} d\xi \xi^2 f(\xi) = \xi_0^2 \,. \tag{3.20}$$

这也就是我们前面得到的结果。

§10 麦克斯韦速度分布律

¶ 前两节我们以无规行走为例，讨论了随机过程和概率分布函数的一些基本概念。我们现在回到我们的热物理现象。我们首先希望讨论理想气体中分子速度的概率分布。正如我们前一章提到的，从微观角度来讲，理想气体具有最为简单的微观模型。我们这一节中将介绍麦克斯韦速度分布律；然后我们会讨论麦克斯韦速度分布律的一些重要应用。

§10.1 麦克斯韦速度分布律

¶ 当我们考虑理想气体中的分子的速度的分布问题时，我们会发现它与我们前面讨论的无规行走的情形十分类似，只不过现在从事无规行走的不是醉汉，而是一个气体分子；同时，它行走的空间也不是实际空间，而是在速度空间。理想气体分子的速度每次经过一次碰撞就会发生一次改变。注意，气体分子在速度空间的无规行走与我们前面遇到的醉汉有一些不同点：第一，醉汉的无规行走是在实空间而气体分子是在速度空间；第二，醉汉的步长是相同的，与醉汉的位置无关；但是分子速度的改变每一步并不是相同的，而且分子速度的改变与分子目前的速度有关。在醉汉无规行走的过程中，随着他走的步数 N 的增加，醉汉位移的平方的平均值将随着 N 线性增加。但是，这一点对于一个气体分子显然不成立。因为，当一个分子的速度平方的平均值增加时，它在与其他分子的碰撞中一定会趋于减小。也就是说，每一个分子的速度的平方平均值，或者等价地说，每一个分子的平均平动能不可能随着碰撞次数而增加，而是会趋于一个常数值。按照我们前面的介绍，这个常数值与气体的温度密切相关：

$$\overline{\frac{1}{2}mv^2} = \frac{3}{2}k_BT\,, \tag{3.21}$$

其中的比例系数就是玻耳兹曼常数。显然，气体分子的速度分布律在平衡时仍然会趋于一个固定的（不随时间变化的）概率分布 $f(\mathbf{v})$。$f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}$ 表示了气体分子的三维速度 $\mathbf{v}$ 位于：$\mathbf{v}=(\mathbf{v}_x,\mathbf{v}_y,\mathbf{v}_z)$ 到 $\mathbf{v}+d\mathbf{v}=(\mathbf{v}_x+d\mathbf{v}_x,\mathbf{v}_y+d\mathbf{v}_y,\mathbf{v}_z+d\mathbf{v}_z)$ 之间的三维速度空间的体积元中的概率。通常我们考虑的气体系统包含大量的气体分子，因此，气体分子的速度概率分布实际上就是具有特定速度的分子数目占分子总数目的百分比：

$$f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} = \frac{dN(\mathbf{v})}{N}\,, \tag{3.22}$$

其中 $dN(\mathbf{v})$ 表示气体分子速度 $\mathbf{v}$ 位于：$\mathbf{v}=(\mathbf{v}_x,\mathbf{v}_y,\mathbf{v}_z)$ 到 $\mathbf{v}+d\mathbf{v}=(\mathbf{v}_x+d\mathbf{v}_x,\mathbf{v}_y+d\mathbf{v}_y,\mathbf{v}_z+d\mathbf{v}_z)$ 之间的分子数目。理想气体分子的稳定概率分布仍然是正态分布。不过，为了说明这一点我们必须更详细地研究分子的碰撞过程。[5]

¶ 为了简化讨论，我们将分子想象为具有一定大小刚球，并且分子之间的碰撞是完全弹性的。如果两个刚球发生弹性碰撞（参见图 3.4），那么它们的平动动量和平动动能守

[5] 这里引入麦克斯韦分布的讨论取自玻尔兹曼关于玻尔兹曼方程的推导。不过，我们将其中的不必要的复杂细节去掉了。

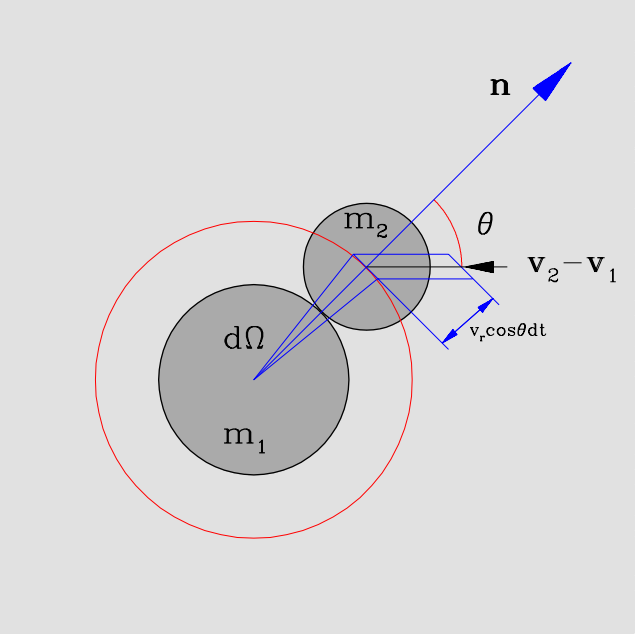


图 3.4：图中显示了一个质量为 m_2、速度为 $\mathbf{v}_2$ 的刚球与一个质量为 m_1、速度为 $\mathbf{v}_1$ 的刚球的碰撞情形。两个球碰撞方向由单位矢量 $\mathbf{n}$ 给出。

恒。因此，如果我们考虑两个初始速度为 $\mathbf{v}_1$ 和 $\mathbf{v}_2$ 的两个刚球的碰撞，碰撞后两个分子的速度分别变为 $\mathbf{v}_1'$ 和 $\mathbf{v}_2'$。仅仅利用动量和能量守恒（一共四个方程），还不足以完全确定 $\mathbf{v}_1'$ 和 $\mathbf{v}_2'$。我们还需要另外两个参数，这可以取为两个球碰撞的一瞬间，从第一个球心指向第二个球心方向的单位矢量 $\mathbf{n}$，这称为两个分子的碰撞方向。一旦给定了碰撞方向 $\mathbf{n}$，我们就可以利用守恒律求出碰撞后的速度：

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_1' &= \mathbf{v}_1 - \frac{2m_2}{m_1+m_2}\left[(\mathbf{v}_1-\mathbf{v}_2)\cdot\mathbf{n}\right]\mathbf{n}\,, \\ \mathbf{v}_2' &= \mathbf{v}_2 + \frac{2m_1}{m_1+m_2}\left[(\mathbf{v}_1-\mathbf{v}_2)\cdot\mathbf{n}\right]\mathbf{n}\,. \end{aligned} \tag{3.23}$$

这个解具有高度的对称性。显然，如果 $(\mathbf{v}_1,\mathbf{v}_2)$ 经过碰撞方向 $\mathbf{n}$ 而发生碰撞变为 $(\mathbf{v}_1',\mathbf{v}_2')$，那么在时间反演变化下，发生的逆碰撞为：$(\mathbf{v}_1',\mathbf{v}_2')$ 经过碰撞方向 $(-\mathbf{n})$ 而发生碰撞变为 $(\mathbf{v}_1,\mathbf{v}_2)$。

现在我们要考虑平衡时气体分子的速度分布函数 $f(\mathbf{v})$。按照定义，$f(\mathbf{v}_1)d^3\mathbf{v}_1$ 表示气体分子的速度处于 $\mathbf{v}_1$ 处的速度体积元中的概率。它也正比于速度位于 $d^3\mathbf{v}_1$ 中的分子的数目 $dN(\mathbf{v}_1)$。随着气体分子的碰撞，数目 $dN(\mathbf{v}_1)$ 会发生变化。一方面，这些分子可以与速度为 $\mathbf{v}_2$ 附近的分子发生碰撞，从而变成速度为 $\mathbf{v}_2'$ 和 $\mathbf{v}_2'$ 的分子。这个概率的减小率应当正比于这两种分子发生碰撞的次数，也就是正比于：$f(\mathbf{v}_1)d^3\mathbf{v}_1 f(\mathbf{v}_2)d^3\mathbf{v}_2$。但是另一

方面，同样由于碰撞，原先速度分别为 $\mathbf{v}_1'$ 和 $\mathbf{v}_2'$ 的两个分子的碰撞可以将原先速度不在 $\mathbf{v}_1$ 附近的分子带回到速度为 $\mathbf{v}_1$ 的速度体积元内。这里的 $\mathbf{v}_1'$ 和 $\mathbf{v}_2'$ 由公式 (3.23) 与 $\mathbf{v}_1$ 和 $\mathbf{v}_2$ 相联系。因此，由于碰撞使得速度在 $\mathbf{v}_1$ 附近的小速度体积元中的分子数目 $dN(\mathbf{v}_1)$ 的变化率一定正比于：

$$f(\mathbf{v}_1)f(\mathbf{v}_2)d^3\mathbf{v}_1d^3\mathbf{v}_2 - f(\mathbf{v}_1')f(\mathbf{v}_2')d^3\mathbf{v}_1'd^3\mathbf{v}_2' \,.$$

但是，根据正、逆碰撞的对称性以及公式 (3.23)，我们有：$d^3\mathbf{v}_1d^3\mathbf{v}_2 = d^3\mathbf{v}_1'd^3\mathbf{v}_2'$。于是，碰撞造成分布函数变化率正比于：$[f(\mathbf{v}_1)f(\mathbf{v}_2) - f(\mathbf{v}_1')f(\mathbf{v}_2')]d^3\mathbf{v}_1d^3\mathbf{v}_2$。所以，如果要求碰撞不改变分布函数，或者说分布函数达到稳定，我们一定要求：

$$f(\mathbf{v}_1)f(\mathbf{v}_2) = f(\mathbf{v}_1')f(\mathbf{v}_2') \,. \tag{3.24}$$

这是系统达到平衡的条件（实际上是充要条件），它被称为细致平衡条件。其中分布函数中的速度综量由公式 (3.23) 联系着。将细致平衡条件两边取对数，我们发现：

$$\ln f(\mathbf{v}_1) + \ln f(\mathbf{v}_2) = \ln f(\mathbf{v}_1') + \ln f(\mathbf{v}_2') \tag{3.25}$$

也就是说，函数 $\ln f$ 是碰撞的守恒量。我们知道，弹性碰撞中守恒的标量只有动能，因此我们断言：平衡的分布函数的对数一定是粒子动能的线性函数即：

$$\ln f(\mathbf{v}) = -\alpha - \beta\left(\frac{1}{2}m\mathbf{v}^2\right) \,. \tag{3.26}$$

这件事情实际上就意味着平衡的速度分布一定是关于速度的正态分布。

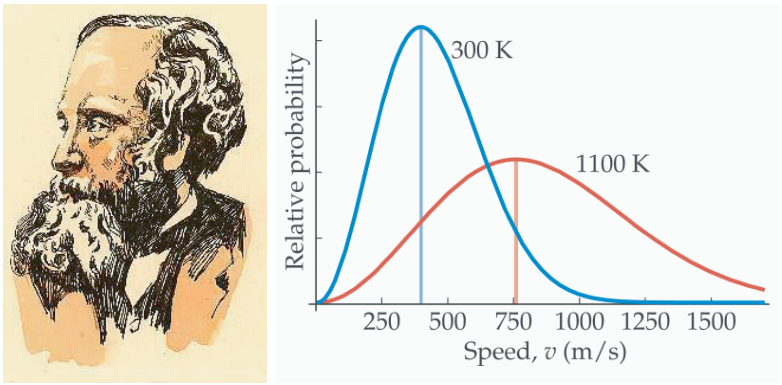


图 3.5：伟大的英国物理学家麦克斯韦（J.C. Maxwell，1831－1879）以及他提出的关于气体分子的速率分布。

¶ 由于正态分布仅仅依赖于期望值和它的展宽两个参数，因此，只要知道了公式 (3.21) 我们实际上已经可以写出气体分子的速度分布了。它就是：

$$f(\mathbf{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2} e^{-\frac{m\mathbf{v}^2}{2k_BT}} \,, \tag{3.27}$$

其中的指数因子直接正比于速度的平方是因为我们有：$\overline{\mathbf{v}} = 0$，而 $\mathbf{v}^2$ 前面的系数完全由速度平方的期望值（展宽）所确定，也就是由公式 (3.21) 完全确定。指数因子前面的系数则完全由归一化条件：

$$\int d^3\mathbf{v} f(\mathbf{v}) = 1 \,, \tag{3.28}$$

所完全确定。也就是说，理想气体的速度分布函数是完全由气体的温度 T，分子的质量 m 所确定。公式 (3.27) 所给出的概率分布就是著名的麦克斯韦 速度分布律。 它是麦克斯韦（J.C. Maxwell，1831－1879）在 1860 年提出的关于气体分子速度的概率分布。由于正态分布的性质，我们很容易验证，在麦克斯韦速度分布律 (3.27) 下，$\overline{\mathbf{v}} = 0$，以及：$\overline{\mathbf{v}_x^2} = \overline{\mathbf{v}_y^2} = \overline{\mathbf{v}_z^2} = \overline{\mathbf{v}^2}/3 = k_B T/m$。

麦克斯韦速度分布率人类关于气体分子的速度分布的第一个定量的结果。它对于分子动理论以及后来的统计物理的发展起着至关重要的作用。这也可以说是麦克斯韦一生第二大的贡献。[6] 当然，麦克斯韦对于热力学和统计物理的贡献还不止于此。仅以我们这个课程会涉及到的内容来说，对于热力学来说，他提出了所谓的麦克斯韦关系；这是热力学中十分重要而且实用的关系式；在一级相变理论中，他提出了所谓的等面积法则；在分子动理论和统计物理方面，他首先利用分子动理论讨论了气体热容量；他还首先利用分子动理论研究了流体的输运现象（包括实验的研究）。此外，麦克斯韦对于统计物理的基础也作出了许多工作。麦克斯韦是一个很乐观的人（与玻尔兹曼截然相反），即使是在病痛的折磨下，他也能乐观地面对。

¶ 上面给出的是气体分子的三维速度矢量的分布函数。有时候，我们并不关心气体分子的三维速度矢量的方向，而仅仅关心气体分子的速度大小的分布。这种形式的分布被称为麦克斯韦 速率分布。 要从麦克斯韦速度分布得到气体分子的速率分布是直接的。我们只需要将速度空间的概率：$f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v}$ 换成速度空间的球坐标表示就可以了：

$$f(\mathbf{v})d^3\mathbf{v} = f(v)4\pi v^2 dv \,,$$

其中 $v \equiv |\mathbf{v}|$ 表示分子的速率。注意由于麦克斯韦速度分布函数本身只依赖于速度的大小，因此速度空间中球坐标的体积元可以直接写为：$4\pi v^2 dv$。于是，我们得到麦克斯韦速率分布为：

$$f(v) = 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} \,. \tag{3.29}$$

这个分布函数的示意图可以参考图 3.5 和图 3.6。

上面得到的麦克斯韦速率分布可以用来计算气体分子速率的一系列平均性质。例如，我们可以计算气体分子中最概然（most probable）速率 $v_{m.p.}$，也就是说使得速率分布函数取极大值的速率：

$$v_{mp} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \,. \tag{3.30}$$

[6] 一般认为，麦克斯韦一生最大的贡献是他对于电磁现象的总结与发展。这体现在著名的麦克斯韦方程组中。

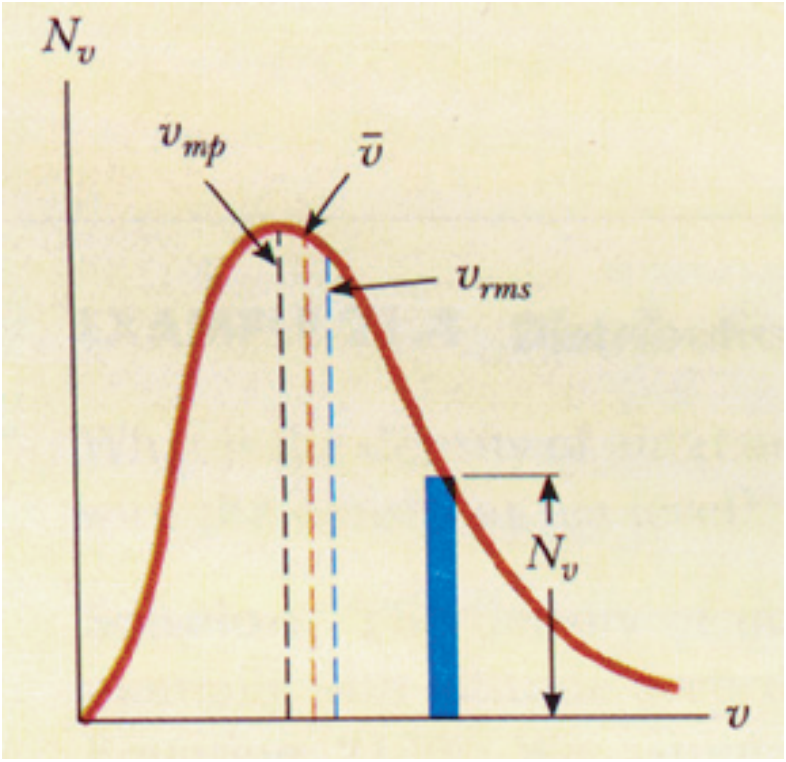


图 3.6 : 麦克斯韦速率分布的示意图。

另外一个重要的平均值是气体分子速率的平均值。请注意，尽管气体分子的速度平均值为零，但是分子的速率的平均值并不是零。简单的计算给出：

$$\overline{v} = \int_0^\infty v f(v) dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \,. \tag{3.31}$$

当然，我们还可以计算气体分子速率平方的平均值：

$$\overline{v^2} = \int_0^\infty v^2 f(v) dv = \frac{3k_B T}{m} \,. \tag{3.32}$$

这实际上就是我们得到正态分布时利用过的条件 (3.21)。通常人们定义气体分子的方均根速率 v_{rms}：

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \,. \tag{3.33}$$

注意，气体分子的最概然速率、平均速率和方均根速率并不相等。最概然速率最小，平均速率次之，方均根速率最大。当然，它们都是同数量级的物理量。在图 3.6 中，我们画出了麦克斯韦速率分布的示意图以及几种平均速率的大致关系。

例题 3.4 *估计室温（300K）下氮气分子的方均根速率。*

解：按照方均根速率的公式： $v_{rms} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$，*我们可以将根号下面的分子分母各乘以阿*

弗加德罗常数 N_A。这样分子上我们就得到气体常数：$R = N_A k_B$，而分母上 $N_A m$ 就是氮气的摩尔质量，也就是 $28g$，于是我们得到：

$$\sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{N_A m}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.3145 \times 300}{28 \times 10^{-3}}} \simeq 517 m/s \ .$$

也就是说，在通常的室温下，气体分子的方均根速率的数量级是几百米每秒。 ⋈

例题 3.5 *速度大于最概然速率 α 倍的气体分子的数目。*

解：麦克斯韦速率分布中的最概然速率 $v_{mp} = \sqrt{2k_B T/m}$ 对应于概率最大的气体分子速率，我们可以利用麦克斯韦速率分布直接计算速率大于最概然速率 α 倍的概率：

$$P(v > \alpha v_{mp}) = \int_{\alpha v_{mp}}^{\infty} 4\pi v^2 \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}} dv \ ,$$

利用一般积分的技巧，将这个积分用初等函数表达的企图将是徒劳的。这个积分实际上不能用初等函数表达。但是，我们可以将上述积分无量纲化：

$$P(v > \alpha v_{mp}) = \int_{\alpha v_{mp}}^{\infty} f(v) dv = 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \alpha e^{-\alpha^2} - \mathrm{erf}(\alpha) \ . \tag{3.34}$$

这个公式中出现的新的函数：$\mathrm{erf}(\alpha)$ 被称为误差函数。它的的标准定义是：

$$\mathrm{erf}(\alpha) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\alpha} e^{-u^2} du \ . \tag{3.35}$$

正如我们前面说的，误差函数不能够用大家熟悉的初等函数表达。但是它的数值可以十分简单地利用数值积分计算得到。例如，如果我们取：$\alpha = 1$，我们发现：$P(v > v_{mp}) = 0.5724$；如果我们取 $\alpha = 2$，我们得到：$P(v > 2v_{mp}) = 0.046$。随着 α 的增加，这个概率会急剧下降，例如对于 $\alpha = 6$，概率下降到大约 10^{-15}。这意味着，气体分子中只有很小的部分具有如此高的速率。将上述得到的概率乘以气体分子的总数，我们就可以得到速率满足相应条件的气体分子的数目。 ⋈

---

§10.2 麦克斯韦分布律的应用

前面我们讨论了麦克斯韦速度分布以及速率分布。这一小节中，我们将举几个实际的例子来说明它们的应用。

例题 3.6 *行星与卫星的大气逃逸。*

解：我们首先来讨论行星和卫星上的大气逃逸问题。我们的讨论并不能运用于宇宙中的

恒星，因为恒星的气体平衡是一个涉及核反应的动态平衡。相比较而言，行星和卫星上的大气基本上没有相互反应，是比较稳定的。我们现在将运用麦克斯韦速率分布来讨论行星和卫星上大气的构成问题。

太阳系中的行星和卫星中并不是都存在大气。这主要是由两个竞争的物理过程所决定。一方面，由于行星和卫星的引力的存在，气体分子倾向于被吸引在行星和卫星的表面而形成大气；另一方面，气体分子的热运动 – 其剧烈程度由星体表明的温度确定 – 使得气体分子的速度呈现麦克斯韦分布。如果气体分子的速度分布中绝大部分的气体分子具有比较大的速率，具体来说，如果绝大部分的气体分子的速率都大于该星体的逃逸速率：$v_E = \sqrt{2gR}$，其中 g 是该星体表明的重力加速度；R 为该星体的半径；那么绝大部分的气体分子将会脱离该星体的引力束缚而逃逸到宇宙空间中去。这样的星体表面就几乎不存在大气。相反的，如果星体表面的温度比较低或者引力比较强，以至于绝大部分气体分子的速率低于该星体表面的逃逸速率，那么这个星体就会存在大气。

上面的讨论还只是一个大概的分析。要详细地分析这个问题还必须区分气体分子的类型。因为对于一个给定的温度，气体分子的方均根速率还依赖于气体分子的质量。我们知道，不同气体分子的质量相差是十分大的。氢气的分子量是 2，氦气是 4，而氮气为 28，氧气为 32；相差了一个数量级。从宇宙空间整体来看，主要的物质是氢和氦，因为宇宙中的物质都是从更为基本的微小单元“制造”出来的，而这些分子量小的分子比较容易合成，因而所占的比例也最大。如果从整个宇宙来看，氢和氦几乎占据了大家所熟悉的物质的 100%，其余的物质几乎是可以忽略的。但是，我们知道绝大多数的行星大气中，并不是氢和氦为主，而是其它的气体。这个理由也是十分简单的。氢和氦的分子量太小，因此在给定的温度下，它们的分子具有较高的速率。其结果是，对于绝大多数的行星条件而言，多数的氢和氦的分子的速率都超过了星体的逃逸速率。也就是说，它们都会脱离星体的引力束缚而逃逸。这就是为什么多数行星和卫星的大气中氢和氦的比例非常低的原因。

上面的定性的讨论可以进一步定量化。我们以地球为例，来计算一下各种气体的逃逸速率与某种特定化学成分的气体分子的最概然速率之比：

$$\alpha = \frac{v_E}{v_{m.p.}} = \sqrt{\frac{GM_e m}{R_e k_B T}} \,. \tag{3.36}$$

上一小节的讨论告诉我们，只要知道了这个比例 α，我们就可以知道某种特定化学成分的气体分子中，速率大于逃逸速率的气体分子的比例。这个比例就可以让我们估计出某种特定化学成分的分子是否能够长期存在于大气之中。 在表 3.1 中我们列出了地球表面的逃逸速率与一些气体分子的最概然速率的比 α。这个计算中我们取地球表面的温度为：$T = 290K$。我们看到，这些比例从 $\alpha \simeq 7$ 一直延展到 $\alpha \simeq 28$。尽管按照前面的估计，$\alpha = 7$ 已经使得气体分子中大于逃逸速率的成分相当的小，但是不要忘记星体已经存在了很久很久。因此，实际上 $\alpha \simeq 7$ 并不足以束缚住气体分子。事实上，经过上亿年的洗礼，这些分子基本上已经完全逃逸。我们地球表面的大气中氢气和氦气的成分是非常小的。显然，α 达到二十几基本上已经足够了。我们发现所有 α 值大于 20 的那些气体，

表 3.1：地球表面的逃逸速率与各种气体的最概然速率之比，其中我们选取地球表面的温度为：$T = 290\mathrm{K}$。

气体种类	H_2	He	CH_4	H_2O	N_2	O_2	Ar	CO_2
$N_A m$	2	4	16	18	28	32	40	44
α	6.63	8.32	16.6	17.6	22	23.5	26.5	27.5

都可以长时间地存留在地球大气之中。对于地球来说，这里面有一个特例，就是 CO_2 气体。按照我们的估计，CO_2 气体应当足够被束缚住，但是地球大气中的 CO_2 气体的含量却出奇的低，这主要是归功于地球表面绿色植物的光合作用（其中主要贡献来自所谓地球之肺的热带雨林）。另外一种对于地球比较特殊的气体是水蒸气。由于地球表面存在海洋，因此地球大气中的水蒸气的成分远大于普通的其它行星。

因此，我们大约可以以 $\alpha \simeq 10$ 为分界线。如果某种气体的 α 值小余 10，那么这种气体不太可能在这个星球的大气中长期存在；反之，如果某种气体的 α 值大于 10，那么这种气体可以相当长时间地存在于这个星球的大气之中。 ⋈

例题 3.7 *气体分子碰壁数与泻流。*

所谓气体分子碰壁数是指单位时间内、碰撞到容器壁上单位面积的气体分子数目，我们记为 Γ。按照定义，$\Gamma dt \Delta S$ 就是在时间 dt 内，碰撞到容器壁上一个面积元 ΔS 上的气体分子数目。我们下面利用麦克斯韦速度分布来计算这个数目。

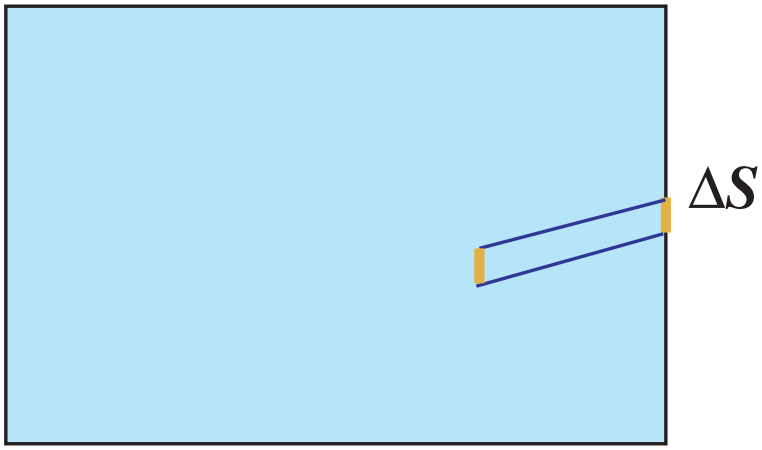


图 3.7：泻流的示意图。

其实类似的问题我们在推导理想气体压强公式的时候已经遇到过。我们假定容器壁的法线方向为 x 轴，气体位于容器壁的左侧。碰撞到容器壁上的气体分子包含各种速度的

气体分子。显然，一个速度为 $\mathbf{v}$ 的气体分子要在时间 dt 内，能够碰撞到容器壁上面积为 ΔS 的面积元上，它必定位于以 ΔS 为底，以速度 $\mathbf{v}$ 为轴，以 $v_x dt$ 为高的斜柱体中（参见图 3.7）。这个数目可以写为:

$$d\Gamma dt\Delta S = nf(\mathbf{v})v_x dt\Delta S dv_x dv_y dv_z \ .$$

于是，为了求出总的碰撞数 Γ，我们只需要将上述表达式对气体分子的速度积分即可。但是，我们必须注意一点。对于 v_y 和 v_z 的积分可以遍及所有值，但是对于 v_x 的积分只能够对那些 $v_x > 0$ 的速度积分，因为 $v_x < 0$ 的分子显然不能碰撞到容器壁上面。于是我们得到:

$$\Gamma = n\int_0^\infty v_x f(v_x) = \frac{1}{4}n\bar{v} \ , \tag{3.37}$$

其中 $\bar{v}$ 为气体分子的平均速率。

如果我们将容器壁上面的一个小面积元 ΔS 挖开一个小孔，那么碰撞到这个面元上面的分子就会从这个小孔飞出（假定容器外为真空）。这种现象被称为泻流（effusion）。需要注意的是，一般泻流是指气体分子从一个很小的孔泻出的现象。这个孔的尺度一般小余气体分子的平均自由程。如果是很大的孔，那么这就是一般的气体的自由膨胀过程，而不是泻流。由于泻流出来的气体分子比起容器中的气体分子数目小很多，因此泻流的过程不会破坏容器内分子的平衡态。我们下面要研究通过泻流飞出容器外的气体分子的速率分布。

按照前面的讨论，飞出的气体分子具有速率 v 到 $v+dv$ 的分子数目可以写为:

$$dN(v) = d\Gamma dt\Delta S = \frac{n}{4\pi}vf(v)dv\cos\theta\sin\theta d\theta d\phi dt\Delta S \ ,$$

其中 $f(v)$ 是标准的麦克斯韦速率分布。由于我们求出了泻流出来的总的分子数目：$N = (1/4)n\bar{v}dt\Delta S$，因此，泻流出来的分子的速率分布可以表达为:

$$\frac{dN(v)}{N} = \frac{v}{\bar{v}}f(v)dv\frac{\cos\theta}{\pi}d\Omega \ , \tag{3.38}$$

其中 $d\Omega = \sin\theta d\theta d\phi$ 是速度的立体角元。由此我们看到，泻流出来的气体分子的速度分布不是各向同性的。也就是说，它的 x 方向的速度分布函数与 y，z 方向的速度分布函数并不相同。这也很好理解。因为那些沿着 x 方向速度较大的分子会更容易泻流出来。多余的 v 因子和 $\cos\theta$ 因子实际上就来源于多余的一个 $v_x = v\cos\theta$ 因子。简单的计算表明，如果我们计算泻流出来的气体分子的平均速率和方均根速率，我们会发现泻流分子的相应数值都大于容器内分子的相应值。 ⋈

例题 3.8 热分子压强差。

前面一个例题里面我们发现泻流出来的气体分子平均来说具有更大的方均根速率。也就

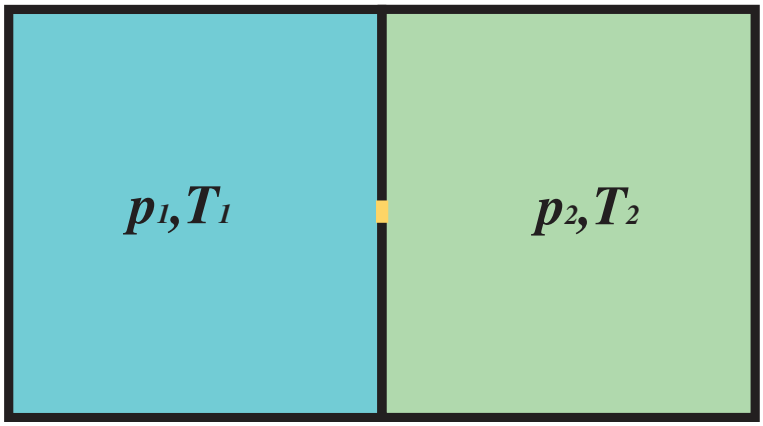


图 3.8：泻流的示意图。

是说，这些分子具有更高的温度。那么，如果泻流的过程持续下去，是否容器中的气体分子的温度会持续下降呢？

这个问题的答案取决于我们怎么处理那些泻流出来的气体分子。为了明确起见，我们这里假定泻流出来的气体分子进入一个真空的容器。这个情形被显示在图 3.8 中。我们有左右两个容器 A 和 B。两个容器中间有一个隔板分开。开始时，容器 A 中是达到平衡的气体，而容器 B 中为真空。现在，我们在分割两个容器的隔板上开一个小孔。按照前面的分析，容器 A 中的气体分子会泻流到容器 B 中。而且，按照前面的分析，这些从 A 泻流出来而进入 B 的分子平均来说具有更高的方均根速率。在泻流刚刚开始的时候，由于容器 B 中的分子数目太小，它们不大可能再回到容器 A 中。但是，随着容器 B 中的分子数目增加，它们就有可能再次泻流回到容器 A 中。也就是说，最终，两个容器中的气体分子的泻流可以达到平衡。按照前面的分析，泻流的碰撞数目：

$$\Gamma = \frac{p}{\sqrt{2\pi m k_B T}} , \tag{3.39}$$

因此，两个容器泻流达成平衡时的条件是：

$$\frac{p_A}{\sqrt{T_A}} = \frac{p_B}{\sqrt{p_B}} . \tag{3.40}$$

我们看到，在泻流一开始的时候，尽管容器 B 中的分子的温度比较高，但是由于分子数目太小，从而容器 B 中的压强 p_B 太小。所以，容器 B 向容器 A 泻流的速率远远小余从容器 A 向容器 B 泻流的速率。因此，泻流过程主要是从容器 A 向容器 B 进行。这个过程一直进行到两个容器的泻流速率相等。这时，两个容器中的气体的压强与温度满足公式 (3.40)。也就是说，两个容器中的气体的压强和温度并不相等，而是满足公式 (3.40)。这种现象被称为热分子压强差现象。需要指出的是，热分子压强差现象与我们通常所熟知的平衡条件：$p_A = p_B$，$T_A = T_B$ 并没有矛盾。后者出现在两个容器的连通部分尺度远大于分子平均自由程的宏观连通情形。热分子压强差则出现在连通的小孔尺度小余分子平均自由程的情形下。 ⋈

§11 玻耳兹曼分布

¶ 我们前一节讨论的麦克斯韦速度分布中，假定了气体分子基本上是自由粒子，它们之间没有长时的相互作用，同时它们也不受任何的外力作用。分子与分子之间，分子与容器壁之间也仅仅是发生碰撞的一刹那有相互作用。在这种情形下，气体分子的分布将仅仅依赖于分子的速度，而它们在坐标空间的分布则是均匀的。气体分子平衡时的速度分布函数就是我们前面讨论的麦克斯韦速度分布。但是，如果我们必须考虑气体分子所受到的外力作用，那么气体分子在坐标空间的分布一般就会出现不均匀性。这一点大家在日常生活中也有体会。尽管并不是每个人都有切身感受，但是我们都知道高海拔地区的空气更稀薄。这种现象实际上主要就是由于气体分子受到地球引力作用而造成的。我们下面就来分析这个问题。

事实上，详细分析这个问题是十分复杂的。我们将首先从一个非常简略的模型出发。这个模型被称为等温大气模型。 我们取地面的高度为 $z=0$，z 轴的正方向垂直于地面向上。由于我们的讨论仅仅局限在地表附近，因此一个质量为 m 的分子的重力势能可以用：mgz 来表达。在等温大气模型中，我们假定不同高度 z 的气体是等温的理想气体。同时，我们还必须引入一个局域平衡假设。这个假设是说，尽管气体分子的密度 $n(z)$ 随着高度 z 的不同而不同，但是在一个确定的高度 z 上，我们总可以取一个宏观小、微观大的体积元，在这个体积元中的气体是处于平衡态的理想气体。所谓宏观小，是指在这个体积元中，气体的密度可以看成是均匀的，即 $n(z)$。所谓微观大，是指这个体积元中的气体分子数目仍然是巨大的，以至于我们可以将它们看成一个热力学系统来处理。我们还将假定气体宏观上是静态的。[7]

在承认了上述假设之后，我们考虑位于高度 z 处，厚度为 dz，底面积为 A 的一个体积元。由于密度随着高度 z 变化，这也导致气体的压强 $p(z)=n(z)k_BT$ 也随着高度变化。上述体积元的力学平衡条件就是：体积元的上下压强差所引起的力应当正好与体积元中气体分子所受到的重力平衡：

$$Adp=-nmgAdz\,,$$

带入理想气体的压强公式：$p(z)=n(z)k_BT$，我们得到：

$$\frac{dp}{p}=-\frac{mg}{k_BT}dz\,,$$

将上式积分我们就得到了气体的密度和压强随高度的变化规律：

$$p(z)=p_0e^{-\frac{mgz}{k_BT}}\,,\quad n(z)=n_0e^{-\frac{mgz}{k_BT}}\,, \tag{3.41}$$

[7]这一点实际上与现实不一致。因为大气中的空气流动是显著的。

其中 p_0 和 n_0 分别表示地表（即：$z=0$ 处）的气体压强和数密度。这个公式中关于压强的表达式又被称为等温大气模型的气压公式。关于气体分子数密度的表达式也可以理解为处于高度为 z 处的气体分子的概率。这个概率随着高度的增加而指数减小：

$$\frac{dN(x,y,z)}{N}=\frac{mg}{Ak_BT}e^{-\frac{mgz}{k_BT}}dxdydz\,, \tag{3.42}$$

这个概率分布被称为玻耳兹曼分布。

上面给出的概率分布仅仅涉及到气体分子按照位置的分布。如果我们需要了解更详细的分布，例如，我们想知道位置在 (x,y,z) 附近、速度在 (v_x,v_y,v_z) 附近的概率，那么我们可以利用气体分子按照速度的分布和按照位置分布独立的原则，这样我们可以得到：

$$\frac{dN(x,y,z,v_x,v_y,v_z)}{N}=\frac{n_0}{N}\left(\frac{m}{2\pi k_BT}\right)^{3/2}\exp\left[-\frac{1}{k_BT}\left(\frac{m}{2}\mathbf{v}^2+mgz\right)\right]d^3\mathbf{v}d^3\mathbf{x}\,, \tag{3.43}$$

其中的总分子数目:

$$N=n_0A\frac{k_BT}{mg}\,, \tag{3.44}$$

可以由概率分布函数的归一化条件完全确定。概率分布 (3.43) 也被称为玻耳兹曼分布。

¶ 这里需要特别提请大家注意的是，玻耳兹曼分布的指数因子中出现的正好是：$\exp(-\varepsilon/(k_BT))$，其中 $\varepsilon=m\mathbf{v}^2/2+mgz$ 是一个气体分子的总能量。玻耳兹曼（Ludwig Boltzmann，1844－1906）通过理论分析认识到，我们这里通过一个十分具体的模型（等温大气模型）得到的分布实际上可以推广到更为普遍的情形。准确地来讲，玻耳兹曼发现：对于任意的微观粒子构成的处于热平衡态的宏观体系，只要构成体系的微观粒子遵从经典力学的规律（这一点当时玻尔兹曼本人并没有清醒认识到），同时，微观粒子之间是完全统计独立的，那么一个微观粒子的总能量取值为 $\varepsilon=\mathbf{p}^2/(2m)+V(\mathbf{x})$ 的概率（密度）一定可以表达为：

$$P(\varepsilon)\propto\exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_BT}\right)=\exp\left[-\beta\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m}+V(\mathbf{x})\right)\right]\,. \tag{3.45}$$

这就是一般的玻耳兹曼分布。需要指出的一点是，上述分布中的粒子的总能量包括动能与势能两个部分。它们都可以是普遍的动能与势能。例如，动能不仅仅是平动动能，它也可以是其他形式的动能（例如转动动能）；势能也不再局限于重力场中的势能，而可以是任意的势能。由于其中与速度有关的因子直接来自于麦克斯韦速度分布，因此它又被称为麦克斯韦－玻耳兹曼分布。麦克斯韦－玻耳兹曼分布适用的条件主要有两点：第一，构成系统的微观粒子的量子效应[8] 可以忽略；第二，构成系统的微观粒子之间统计独立，或者等价地说，系统的总能量可以写成各个微观粒子的能量（包括各种形式的动能和势能）之和。满足上述第二点的宏观系统在统计物理中被称为近独立子系统，或简称近独立子系。近独立子系统又可以按照它是否满足上述的第一点而分为经典的近独立

[8] 主要是指由于量子力学的全同性（参见第 §21 节关于全同性的讨论）原理所带来的量子效应。

子系和量子的近独立子系。用这种语言来说，麦克斯韦－玻耳兹曼分布实际上是所有经典的近独立子系所满足的概率分布。尽管我们这里引入它时利用了一个很特殊的模型－等温大气模型，我们再次强调麦克斯韦－玻耳兹曼分布实际上是对于所有的经典近独立子系普遍适用的。事实上，我们将会在本章的第 §13 节给出它的一个比较普遍的理论推导，这里我们暂时接受这个结论。

¶ 作为麦克斯韦－玻耳兹曼分布的一个应用，我们讨论旋转参照系中粒子按照位置的分布。为此，我们考虑一个相对于惯性系以角速度 ω 匀速旋转的参照系。在旋转的参照系来看，参照系中每个质量为 m 的粒子会受到一个惯性离心力：$F = m\omega^2 r$，其中 r 是该粒子距离旋转轴的距离。这个惯性离心力也可以用离心势能来表达：

$$V(r) = -\frac{1}{2}m\omega^2 r^2 \,, \tag{3.46}$$

由此，惯性离心力可以由：$F = -dV(r)/dr$ 求出。于是，在这个旋转参照系中，粒子按照距离 r 的分布可以写为：

$$\frac{dN(r)}{N} = \frac{n_0}{N}\exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2k_B T}\right) 2\pi r dr dz \,, \tag{3.47}$$

其中我们假定角速度沿 z 轴。离心势能随着角速度的增加而迅速增加。因此，只要 ω 足够的大，它所产生的离心势能可以相当可观。在足够强大的离心势能的作用下，可以迅速使得密度比较大的气体分子分布在尽可能大的 r 的地方。这就是所谓的离心分离技术的基础。

¶ 如果我们承认了麦克斯韦－玻尔兹曼分布，那么我们对于气体分子的速度和位置的概率分布就已经完全清楚了。利用这个分布我们可以计算各种物理量的平均值（期望值）。例如，如果一个分子感受到的外势场为 $V(\mathbf{x})$，那么它的速度和位置的概率密度一定正比于：

$$\exp\left[-\beta\left(\frac{m}{2}\mathbf{v}^2 + V(\mathbf{x})\right)\right]$$

其中 $\beta = 1/(k_B T)$。为了方便起见，我们定义如下的量：

$$z(\beta) = \int d^3\mathbf{p} d^3\mathbf{x} \exp\left[-\beta\left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m} + V(\mathbf{x})\right)\right] \,, \tag{3.48}$$

其中 $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ 为分子的动量。函数 $z(\beta)$ 被称为麦克斯韦－玻尔兹曼分布的子系配分函数。注意到动能和势能分别只依赖于动量和位置，因此，上面配分函数中对于动量和位置的积分可以分别计算。因此：

$$z(\beta) = z_T(\beta)\cdot z_V(\beta) \,,\ z_T(\beta) = \int d^3\mathbf{p} e^{-\frac{\beta\mathbf{p}^2}{2m}} \,,\ z_V(\beta) = \int d^3\mathbf{x} e^{-\beta V(\mathbf{x})} \,. \tag{3.49}$$

子系配分函数是很有用的。例如，一旦我们得到了 $z_T(\beta)$ 和 $z_V(\beta)$ 对于 β 的函数依赖关系，我们可以通过对 β 求偏微商得到分子动能和势能的平均值：

$$\overline{\frac{1}{2}m\mathbf{v}^2} = -\frac{\partial \ln z_K(\beta)}{\partial\beta} \,,\ \overline{V} = -\frac{\partial \ln z_V(\beta)}{\partial\beta} \,. \tag{3.50}$$

这是利用麦克斯韦－玻尔兹曼分布进行计算时经常有用的一个小技巧。

§12 能均分定理与理想气体的热容量

¶ 上一节中我们从一个简单的模型出发，得到了普遍的麦克斯韦－玻耳兹曼分布。这一节中，我们将利用麦克斯韦－玻耳兹曼分布来讨论经典理想气体的热容量。

理想气体的微观模型我们前面已经多次涉及过。但是我们从来没有非常仔细地加以讨论。现在我们更加明确地加以介定。 一种最为简略的模型是假定理想气体的分子象一个经典的质点，它只有平动。但实际上理想气体的微观定义并不一定要这样狭窄。 对于理想气体的分子来说，它们也可以具有更丰富的自由度。最为简单的气体分子是所谓的单原子分子，这类分子由一个原子构成。典型的例子是惰性气体的分子，如：氦气、氖气、氩气等。由于对我们的讨论来说原子的尺度可以忽略，因此，单原子分子相当于一个质点，它只有三个平动自由度。 只要不是单原子分子，就会有除了平动自由度以外的其它自由度。例如，我们可以将不止一个原子构成的分子想象成一个刚体。它除了有质心的 3 个平动自由度以外，还可以有围绕质心的转动自由度。转动自由度的数目取决于气体分子的结构。 对于一个双原子分子（例如：HCl，CO 等），它只有两个转动自由度，因为不存在绕着两个原子连线的轴的转动。对于一般的多原子分子，它们一般有 3 个平动自由度和 3 个转动自由度。如果我们更进一步，假定理想气体的分子并不是刚体，而是可以在平衡位置附近发生相对的类似谐振子般的小振动。这样一来，一个理想气体的分子除了有平动和转动自由度以外，还可以有振动自由度。 而且振动自由度不仅仅有动能，也有势能。例如，对于一个双原子分子，它具有 3 个平动、2 个转动和一个振动自由度。一个一般的由 n 个原子构成的分子，它一般有 3 个平动、3 个转动和 $(3n-6)$ 个振动自由度。

¶ 下面我们来讨论经典分子动理论中十分重要的一个结论：能量按自由度均分定理，或简称能均分定理。 这个定理的内容是：在热平衡下的经典体系，其分子的总能量中的每一个自由度对应的平均动能相同，都是$k_BT/2$。对于振动自由度，由于振动的势能的平均值与动能相同，因此每个振动自由度的势能的平均值也是 k_BT。因此，如果分子具有 t 个平动自由度；r 个转动自由度，s 个振动自由度，那么一个分子的平均能量为：

$$\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}(t+r+2s)k_BT\,. \tag{3.51}$$

由于理想气体的总能量就是每一个分子的平均能量乘以总分子数目，因此我们马上得到一摩尔理想气体的内能：

$$U = N_A\bar{\varepsilon} = \frac{1}{2}(t+r+2s)RT\,. \tag{3.52}$$

于是，我们得到了理想气体的摩尔热容量：

$$C_V = \frac{1}{2}(t+r+2s)R\,. \tag{3.53}$$

也就是说，单原子分子理想气体的摩尔热容量应当是 $(3/2)R$；而双原子分子理想气体的摩尔热容量应当是：$(7/2)R$。

¶ 上面能均分定理的结果可以与实验上测定的气体的热容量进行比较。结果发现所有的单原子分子气体的热容量与能均分定理的结论十分吻合。但是，对于双原子分子来说，能均分定理的预言与实验的结果十分不符。按照能均分定理，双原子分子气体的摩尔热容量应当在 $(7/2)R$，并且是一个与温度、和分子的化学构成无关的常数。但是，实验的结果发现：绝大多数双原子分子气体的摩尔热容量似乎比较接近 $(5/2)R$，而且结果随不同的分子而不同。另一个发现的特点是，双原子分子的摩尔热容量与温度有关，它们一般随着温度增加而增加。对于 H_2 来说，当温度很高（大于 2500K）时，实验测定的摩尔热容量才接近与能均分定理的预言。



图 3.9 : 玻尔兹曼自杀的意大利 Duino 海滨。寂静美丽的亚德里亚海显然无法平复他内心的痛苦。他在此度假时选择了自杀。当时他的家人正在海边游泳。

气体热容量问题上体现出来的理论与实验的不符在当年是困扰麦克斯韦和玻耳兹曼等人的重要问题之一。 正是这些矛盾的结果使得气体分子动理论被广泛接受的时间至少推迟了几十年。这不仅仅是气体分子动理论的挫折，实际上它还进一步演化成整个分子/原子论的挫折。 这些矛盾被当时的唯能论者们（其中最为典型的是 E. Mach 和 Oswald 等人）利用，强烈地抨击正处于萌芽期的统计物理和分子动理论，他们进而从根本上质疑原子与分子的存在性。唯能论挟热力学理论成功之威势，认为物质的构成只是连续的能量，根本不存在什么分立的微观粒子。这种理论在当时是很有市场的。

尽管麦克斯韦也意识到气体热容量问题对于分子动理论的重要性和严重性，但是乐观而坚强的性格使得他并没有沮丧。但玻耳兹曼就没有这么坚强了。毫无疑问，唯能轮者的这些攻击对他造成了极大的困扰。一方面，唯能轮者的观点在当时是相当主流的观点，其原因是热力学理论的巨大成功；另一方面，玻耳兹曼的确也认识到气体分子动理论对于气体热容量的解释存在矛盾；另外，玻耳兹曼是一个相当悲观和忧郁的人。这几方面的因素叠加，使得他在意大利 Duino 海滨（见图 3.9）度假时，最后选择了自杀。不过，他直到最后都相信，气体分子动理论是正确的。我们今天的热学课程中仍然讲述这

个理论，也算是对玻耳兹曼的纪念吧。

按照今天我们的理解，气体分子动理论之所以无法成功解释双原子分子的摩尔热容量，其问题并不在气体分子动理论本身。造成这种理论与实验不符的主要原因是由于分子的能量取值并不是连续的，而是量子化的。换句话说，在这个问题上，完全用经典力学来处理分子是错误的。分子遵从的是量子力学。作为量子力学的一个重要推论，分子的能量可能的取值不是连续的，而是分立的。如果加入这一点修正，量子的分子动理论（更准确应当称为量子统计物理）就会得到与实验完全一致的结果。因此，如果玻耳兹曼今天还活着的话，他可以很欣慰地告诉自己，他的统计物理（分子动理论）本身并没有罪，是伴随着分子动理论的经典力学有罪。正是这个“原罪”的存在，使得分子动理论在气体热容量问题上出现理论与实验的不相符。关于这个矛盾的解决我们将在下一节中简单介绍。

§13 微观粒子按照量子态的分布

¶ 这一节中，我们将从量子的角度来考察微观粒子按照量子态的分布。正如上一节提到的，能均分定理对于理想气体的热容量预言与实验之间的矛盾揭示了麦克斯韦－玻耳兹曼的分子动理论一定在某个方面出了问题。这迫使人们思考其中的原因。我们第二章中曾经提到过分子动理论的基本的假设，这些假设基本上可以归纳为两点：第一，构成宏观系统的微观粒子遵从牛顿力学；第二，宏观物理量是微观物理量的某种统计平均。如果基于这两点的能均分定理与气体和固体的热容量实验结果的矛盾说明我们必须重新考察这两个基本假设。唯能轮者们选择了同时攻击这两点。他们从根本上否定物质是微观粒子构成的观点。事实上，困扰玻耳兹曼的是，他们过分地信任了第一条假设，这当然一部分是出于对于牛顿的信任，但另一方面是由于在当时并不存在替代牛顿力学的另一种力学。现在我们知道，恰恰是分子动理论的第一条假设是有问题的。微观粒子原则上应当用量子力学而不是经典的牛顿力学来描写。这在处理理想气体和固体热容量问题时就出了分歧。本节中，我们将简单介绍一下，如何在量子的框架下运用统计物理的原理来处理宏观系统。我们将会得到量子的麦克斯韦－玻耳兹曼分布。这是微观粒子按照分立的、量子态的一种概率分布。利用这种分布来处理理想气体的热容量，我们就会得到与实验高度一致的结果。

§13.1 一个微观粒子的量子态描述

我们从对于一个微观粒子（不一定是质点）的状态描述开始。按照经典的牛顿力学，一个经典的粒子的运动可以用它的一系列坐标 q_i 以及相应的一系列动量（或者说速度）p_i，其中 $i=1,2,\cdots,f$，这里 f 是这个粒子的自由度。在力学中，我们称 f 个 q_i 和 f 个 p_i 构成的 $2f$ 维空间为粒子的相空间。按照经典牛顿力学的描述，一个具有 f 个自由度的经典粒子的运动状态与它的相空间中的一个几何的点一一对应。但是按照量子力学，这种描述原则上是有问题的。按照量子力学的观点，对于任意一个给定的 i，一个量

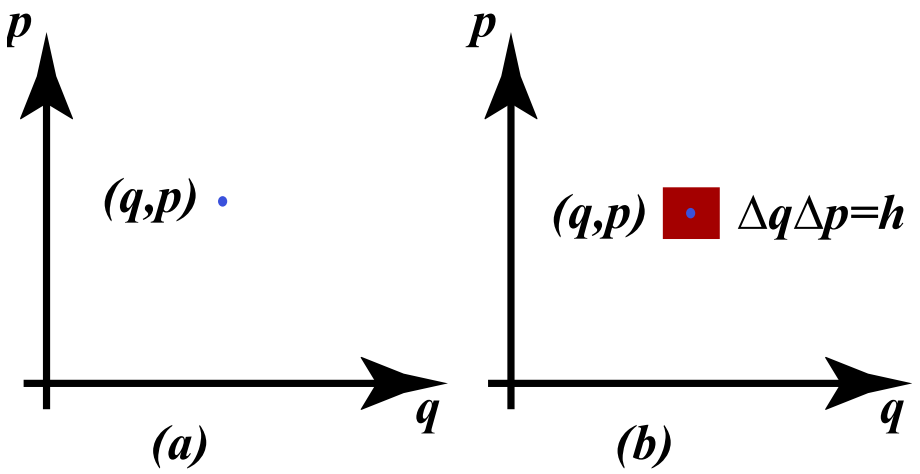


图 3.10：一个粒子的运动状态在相空间中的不同描述。图 (a) 中，是经典力学的描述方法，粒子的运动状态与相空间中一个具有确定“坐标”的几何点对应；图 (b) 中是量子的描述方法，由于不确定性关系，一个量子状态要用相空间中具有体积 h^f 的一个小体积元来描述。

子的粒子的坐标 q_i 不可能与相应的动量 p_i 同时具有确定的数值。这就是我们第 2 章中谈到的不确定性原理（或测不准原理）(2.1)。用现在的符号来写，我们有：

$$\Delta q_i \Delta p_i = h \ , \tag{3.54}$$

其中 h 为普朗克常数。也就是说，经典牛顿力学中粒子的运动状态对应于相空间中的一个几何点；在量子力学中一个粒子则要用一个体积大小是 h^f 的相体积元来描述。这两种不同描述方法我们显示在图 3.10 中。从数学上讲，量子力学中用一个 波函数 $\psi(\mathbf{x})$ 来描写一个粒子所对应的物质波。波函数的物理含义是玻恩给出的：$|\psi(\mathbf{x})|^2$ 代表了在位置 $\mathbf{x}$ 附近观测到这个粒子的概率密度。波函数的一个形象的描述就是所谓的“粒子云”（多数情形下，这种语言往往用来描述原子中的电子，因此更多情形下称为“电子云”）。

虽然在坐标和动量组成的相空间中，一个量子的粒子看上去如此不易捉摸，但是它却可以具有固定的能量。量子力学中起重要作用的是那些具有确定的能量的状态。非常奇特的一点是，上面我们提到的这些量子力学基本的假设会自动产生一个分立的能量谱。也就是说，只要我们利用量子的观点来描述一个粒子，它的能量一般来说就自动是分立的，而不是连续的。我们称这些分立的、具有确定能量的粒子所处的状态为**量子定态**，或者简称**量子态**。 因此，对于一个微观粒子，它的能量的可能取值可以写成：ε_s，其中 $s = 1, 2, \cdots$, 标志一系列不同的分立量子态。这些分立的能量可能取值被称为这个微观粒子的**能级**。 这个情况显示在图 3.11 中。对于一个固定的、分立的能量取值（能级），有时候只有一个量子态，我们称这样的能级为**非简并的**；但是也有的时候同一个能量取值却有不止一个量子态，这时候我们称这个能级为**简并的**。具有同样能量取值的不同的

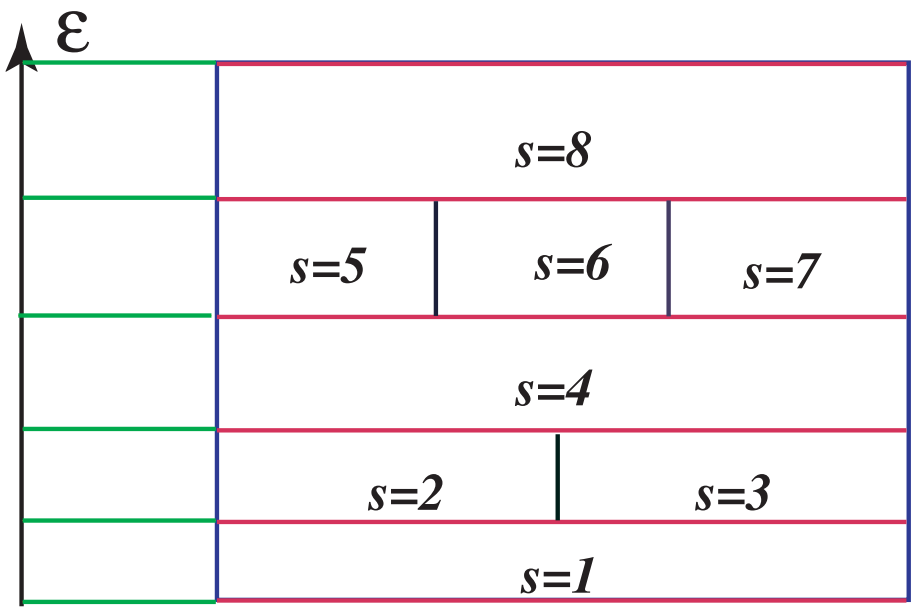


图 3.11 : 微观粒子的量子化的单粒子态。这些量子态就像一间一间的房间。每个房间所在的高度（楼层数）就标志了这个量子态的能量的高低。

（线性独立的）量子态的数目称为这个能级的简并度。 这个关系很像一座楼房里面的各个房间一样。各个楼层的层高就像是不同能级的高低。楼层的高度也是分立的，就像量子化的能级一样。楼里面每个楼层的房间就相当于量子态。同一楼层上可以只有一个房间，这就是非简并的情形；也可以同一楼层有不止一个房间，这就是简并的情形。

§13.2 系统的量子态描述与微观态数目

上面讨论了在量子力学中如何描述一个粒子的运动状态。现在我们来讨论如何描述大量的粒子构成的近独立子系的状态。 这个问题看起来似乎是很平庸的。如果我们有 N 个微观粒子所组成的系统，那么整个系统的状态就是每一个粒子的状态的集合。由于每一个粒子可以处于一系列量子态，因此整个系统的状态可以由：$(s_1, s_2, \cdots, s_N)$ 来描写。由于我们仅仅考虑近独立子系，系统的总能量为：

$$E = \sum_{i=1}^{N} \varepsilon_{s_i} = \sum_{s} a_s \varepsilon_s \,, \tag{3.55}$$

其中 a_s 表示处于量子态 s 上面的粒子的数目。这个式子告诉我们这样一个简单的事实：尽管完全确定系统的状态我们需要知道每一个粒子的状态，但是要确定系统的能量仅仅需要在各个量子态上面粒子的数目：$\{a_s\}$。这样的一组 $\{a_s\}$ 被称为粒子数按照量子态的分布。 由于每一个单粒子的量子态 s 都具有确定的能量 ε_s，因此所谓的粒子数按照量

子态的分布也就是粒子数按照能量的分布。由于我们所考虑的系统具有大量的微观粒子，因此粒子数按照量子态的分布其实也就是在某个量子态上找到粒子的概率分布，因为如果在某个量子态 s 上找到粒子的概率为 p_s，那么我们一定有：

$$\overline{a_s} = Np_s \,, \tag{3.56}$$

其中 N 就是系统中的总的微观粒子数目，$\overline{a_s}$ 表示量子态 s 上的粒子数的平均值。显然，任意一组的 $\{a_s\}$ 一定满足：

$$N = \sum_s a_s \,, \tag{3.57}$$

即各个量子态上面的粒子数之和就是总粒子数。我们的目的就是要求出 p_s 按照能量的分布。

在具体求出这个分布之前，我们总结一下量子与经典的描述方式的异同。我们发现，我们这里介绍的量子的描述方式与前面经典的描述方式唯一的区别就在于量子的描述中，粒子所能够取的能量值是分立的；在经典的描述中，一个微观粒子的能量可以取连续的任意数值。以一个三维空间的质点为例，在经典的麦克斯韦－玻耳兹曼统计中，我们用 $f(\mathbf{x},\mathbf{p})$ 来描述这个粒子取坐标 $\mathbf{x}$ 和动量 $\mathbf{p}$ 的概率密度。也就是说，$f(\mathbf{x},\mathbf{p})d^3xd^3p$ 表示在坐标－动量空间中，$(\mathbf{x},\mathbf{p})$ 处的小体积元 d^3xd^3p 中找到粒子的概率。在量子的描述中，粒子的位置和动量不可能同时被确定，而且粒子的能量只能够取一系列分立的数值 ε_s。相应的，我们用一系列分立的概率：p_s 来表示这个粒子处于某个量子态 s 的概率。

§13.3 粒子数按照量子态的最概然分布

¶ 下面我们来讨论系统微观态的数目。按照前面介绍的量子力学描述方法，一个由 N 个粒子构成的近独立子系的状态可以用每一个粒子的所处的量子态来唯一地确定：$(s_1, s_2, \cdots, s_N)$。这当然是一个十分完备的描述。但是，我们看到系统的总能量实际上只需要知道分布：$\{a_s\}$ 就足够了。事实上，不仅仅是能量，系统绝大部分的宏观物理量都只需要知道粒子数按照量子态的分布 $\{a_s\}$ 就可以了。因此，就统计物理的主要目的来说，我们更关心系统可能出现的分布：$\{a_s\}$。系统的粒子数按照量子态的分布 $\{a_s\}$ 和这个系统的完整量子态的描述 $(s_1, s_2, \cdots, s_N)$ 之间不是一一对应的。知道了后者就可以得到前者，但是仅仅知道前者并不能唯一确定后者。事实上，给定一组 $\{a_s\}$，它可以对应于 N 多个系统的状态 $(s_1, s_2, \cdots, s_N)$。具体来说，这个数目等于：

$$\Omega(\{a_s\}) = \frac{N!}{\prod_s a_s!} \,, \tag{3.58}$$

也就是说，对于一组给定的 $\{a_s\}$，一共有 $\Omega(\{a_s\})$ 个系统的不同微观状态。

分子动理论和统计物理的基本出发点是：宏观系统的物理量是构成系统的微观粒子的微观物理量的统计平均。要进行平均仅仅数清楚微观状态数目是不够的，我们还必须明确每个微观状态在平均值中的权重。这一点恰恰是力学的描述所无法回答的。正是在这里，人们必须引入某种统计的假设。统计物理的一条最为基本的原理就是：

原理 2 *对于一个孤立系统（总能量和总粒子数目固定），系统可能取的所有微观态出现的概率相同。*

这就是著名的等概率原理。这里特别要强调的是：等概率原理是说所有可能的系统的微观态的出现是等概率的，而不是不同分布之间是等概率的。也就是说，等概率原理是说所有可能的 $(s_1, s_2, \cdots, s_N)$ 之间是等概率的。正如我们前面所说，分布 $\{a_s\}$ 与微观态 $(s_1, s_2, \cdots, s_N)$ 之间不是一一对应的。因此，不同的分布之间并不是等概率的。由于宏观系统的多数物理量基本上由分布直接决定，因此我们有必要求出系统出现概率最大的分布：$\{\tilde{a}_s\}$，我们称之为系统的最概然分布。既然所有的微观态 $(s_1, s_2, \cdots, s_N)$ 彼此都是等概率出现的，那么系统最概然的分布一定就是使得给定一组分布时，系统微观态数目 $\Omega(\{a_s\})$ 取极大值的分布。因此，我们想要求出的系统的最概然分布的问题就转化为求系统的微观态数目 $\Omega(\{a_s\})$ 的极大值的问题。当然，这个极大值还稍微有些复杂，因为要运用等概率原理，我们还必须加上它所要求两个约束条件：系统的能量和粒子数目固定。因此，我们寻求最概然分布的问题化为下列数学问题：

$$E = \sum_s a_s \varepsilon_s \ , \quad N = \sum_s a_s \ , \tag{3.59}$$

在 E，N 固定的约束条件之下，求出使得系统微观态数目 (3.58) 取极大的分布 $\{\tilde{a}_s\}$，这也就是系统的最概然分布。

处理有约束条件的极值问题的最为简便的方法是所谓的拉格朗日乘子法（Lagrange multiplier）。为此我们引入两个拉格朗日乘子：α 和 β，考虑一级变分：

$$\delta \ln \Omega(\{a_s\}) - \sum_s (\alpha + \beta\varepsilon_s)\delta a_s = 0 \ ,$$

对于 $\ln\Omega$ 的表达式中的各个项利用 Stirling 公式，我们得到：

$$\sum_s (\ln a_s + \alpha + \beta\varepsilon_s)\delta a_s = 0 \ .$$

由于我们引入了拉格朗日乘子，我们可以假定各个 a_s 是独立的变量，因此要使得系统的微观态数目取极大值，我们只需要另各个 δa_s 前面的系数为零。这样一来，我们得到系统微观态数目取极大值的最概然分布满足：

$$\tilde{a}_s = e^{-\alpha - \beta\varepsilon_s} \ . \tag{3.60}$$

这就是著名的（量子版本的）麦克斯韦－玻耳兹曼分布。注意，这个分布中仍然有两个拉格朗日乘子 α 和 β 还没有确定。拉格朗日乘子 α 是与总粒子数固定的约束条件联系起来的，因此令：$\sum_s \tilde{a}_s = N$ 就可以得到：

$$N = e^{-\alpha} z \ , \quad z \equiv \sum_s e^{-\beta\varepsilon_s} \ . \tag{3.61}$$

其中的函数 z 被称为系统的子系配分函数。它是我们前面曾经定义的子系配分函数（参见公式 (3.48)）的量子版本。两者的类似之处显而易见。另一个拉格朗日乘子 β 的物理含义需要更为细致的考虑才能确定。我们这里不想深入，只是给出结果：

$$\beta = \frac{1}{k_B T} \,. \tag{3.62}$$

至此，我们已经求出了系统最概然的分布，这个分布就是量子的麦克斯韦－玻耳兹曼分布 (3.60)。大家不难发现，这里我们得到的量子的麦克斯韦－玻尔兹曼分布以及相应的子系配分函数与前面我们讨论的经典的麦克斯韦－玻尔兹曼分布在形式上十分类似。唯一的区别是这里的能量只能够取分立的数值。相应的，它的配分函数的定义也由积分改为了分立的求和。

¶ 上面的推导仅仅说明了麦克斯韦－玻耳兹曼分布是系统各种分布中出现概率取极值的分布，还没有说明它一定就是极大值。为了说明这一点，我们必须考虑一个偏离麦玻分布的分布：$a_s = \tilde{a}_s + \delta a_s$，然后我们计算由此带来的微观态数目的变化。由于 $\tilde{a}_s$ 是使得微观态数目取极值的分布，因此：

$$\delta \ln \Omega = \ln \Omega(\{\tilde{a}_s + \delta a_s\}) - \ln \Omega(\{\tilde{a}_s\})$$

一定只包含 $(\delta a_s)^2$ 的项而不会有线性地依赖于 δa_s 的项。具体的计算给出：

$$\delta \ln \Omega = -\sum_s \frac{(\delta a_s)^2}{\tilde{a}_s} \,. \tag{3.63}$$

由于上式的右边一定小余零，这说明我们前面求出的 $\{\tilde{a}_s\}$ 的确是微观状态数的极大值。也就是说，任何对于 $\{\tilde{a}_s\}$ 的偏离都会使得系统的微观状态数减小。事实上，上面这个公式还可以来估计这个极大值的特性。如果我们假定所有的量子态上面的粒子数目相对于最概然的数目有一个极其微小的偏差：$\delta a_s/\tilde{a}_s = 10^{-10}$，那么我们发现：

$$\ln \Omega(\{\tilde{a}_s + \delta a_s\}) - \ln \Omega(\{\tilde{a}_s\}) \simeq -\sum_s a_s \left(\frac{\delta a_s}{\tilde{a}_s}\right)^2 \simeq N \cdot 10^{-10} \,,$$

但是由于宏观系统中所包含的微观粒子的数目很大，一般是：$N \simeq 10^{23}$，于是我们发现：

$$\ln \frac{\Omega(\{\tilde{a}_s + \delta a_s\})}{\Omega(\{\tilde{a}_s\})} \simeq -10^{13} \,. \tag{3.64}$$

我们发现，即使是十分微小的偏离（10^{-10}），也足以使得相对的概率骤然下降。也就是说，我们前面求出的最概然分布不仅仅是系统出现概率最大的分布，而且这个最大值是一个极为尖锐的极大值。粒子数按照量子态的分布 $\{a_s\}$ 只要偏离最概然分布 $\{\tilde{a}_s\}$ 很小一点，这个分布出现的相对概率就会极其迅速的下降。因此，尽管从理论上讲，一个宏观系统中也可能出现其它的分布，但是由于上述极大值异常地尖锐，实际上宏观系统的所有性质都由该系统的最概然分布所确定。

¶ 最后我们指出：如果所考虑的微观粒子典型的量子化能级间隔 $\Delta\varepsilon$ 比起 k_BT 来说足够小，即：

$$\Delta\varepsilon/(k_BT) \ll 1 \,, \tag{3.65}$$

那么我们这里讨论的量子版本的麦克斯韦－玻耳兹曼分布就完全回到了我们前面讨论的经典的麦克斯韦－玻耳兹曼分布。相应的，系统的子系配分函数的求和也可以用积分来替代。条件 (3.65) 被称为准连续条件。当准连续条件得到 满足时，量子的麦克斯韦－玻耳兹曼分布回到经典的麦克斯韦－玻耳兹曼分布。换句话说，我们可以认为量子的麦克斯韦－玻耳兹曼分布是更普遍的分布，而经典的麦克斯韦－玻耳兹曼分布则是它在准连续条件下的近似。显然，准连续条件在温度足够高的情形下总是可以成立的。因此，这就定性解释了前面气体热容量和固体热容量问题中，为什么理论与实验的不一致总是仅仅出现在较低温度的区域。只要温度足够高，经典的麦克斯韦－玻耳兹曼分布（以及相应的能均分定理）总是适用的。我们下面会看到，前面提到的能均分结果不适用的情形，正好都是准连续条件不满足的情形。

§13.4 玻耳兹曼统计熵

¶ 前面我们看到一个宏观系统的绝大多数的微观态都高度集中在以最概然分布为中央的附近，因此对应于最概然分布 $\{\tilde{a}_s\}$ 的系统微观状态数 $\Omega(\{\tilde{a}_s\})$ 几乎就是系统全部可能的微观状态数。一个宏观系统的微观状态数的多少体现了一个宏观系统的“混乱程度”。微观状态数越多，系统的“混乱度”就越大，即所谓的“选择越多越混乱，选择越多越痛苦”。为了衡量一个宏观系统的“混乱度”的大小，玻耳兹曼定义一个宏观系统的统计熵为：

$$S = k_B \ln \Omega(\{\tilde{a}_s\}) \,, \tag{3.66}$$

即一个宏观系统的熵就是它所有可能的微观状态数的对数再乘以玻耳兹曼常数。这个重要的结果被称为玻耳兹曼关系。 由于对于一个平衡孤立系来说，它的最概然分布时的微观状态数几乎包括了绝大多数的微观状态数，因此，我们上面的式子中直接取了最概然分布时的微观状态数。下面我们对这个定义进行一些解释。

首先从统计熵的定义 (3.66) 可以看出，熵这个物理量实际上是有着量子根源的。如果构成系统的粒子的位置和速度真的可以取任意的连续数值，那么任何一个系统的所谓“总状态数目”都将是无穷大，因而也无法按照公式 (3.66) 来定义系统的熵。正是由于微观粒子能够取的状态是分立的（量子化的），这使得一个系统的微观状态数变成一个有良好定义的数目，因此我们也可以定义一个宏观系统的熵。

如果我们考虑两个完全孤立的宏观系统，我们分别称为系统 A 和系统 B。那么，由于两个系统完全没有相互影响，对于这两个系统所构成的总系统的微观状态数，我们显然有：$\Omega = \Omega_A \cdot \Omega_B$，其中 Ω_A 和 Ω_B 分别是系统 A 和系统 B 的微观状态数。按照玻耳兹曼关系，我们得到两个系统的总系统的熵：$S = S_A + S_B$，即按照玻耳兹曼关系的定义的熵是一个具有可加性的物理量。

现在如果我们允许两个系统 A 和 B 可以有相互作用，例如，两者之间可以有热相互作用（热传导）；或者可以有粒子的交换；或者两个系统之间可以发生体积变化但总体积保持不变。在这种情况下，我们一定有：$\Omega > \Omega_A \cdot \Omega_B$，因此我们得到：$S > S_A + S_B$。也就是说，如果我们将两个系统接触，但是整个系统仍然保持孤立，那么接触之后达到平衡的总系统的熵一般来说要大于原先两个子系统的熵之和。换句话说，两个孤立系统在发生相互接触后，总的熵增加了。这实际上是著名的熵增加原理的一个特殊例子而已。

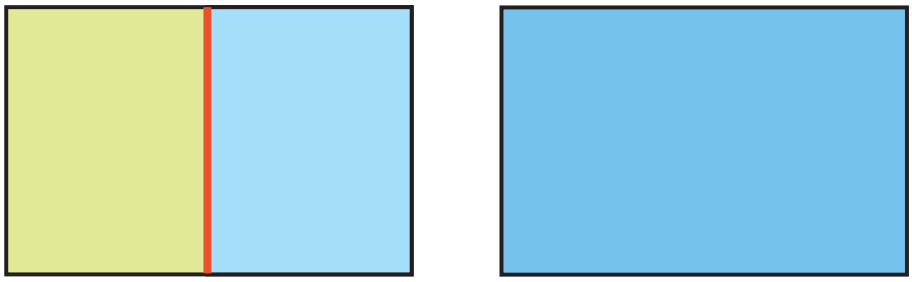


图 3.12 : 两者气体的混合过程。

我们还可以进一步分析一个具体的例子。考虑一个容器，起初它被中间的隔板分为左右（分别称为 A 和 B）相同的两个部分，在两个部分中有等量的（假定都是 N 个分子）两种不同的气体，比如说氧气和氮气；两种气体的压强、体积、和温度都相同（参见图 3.12）。现在我们将中间的隔板撤去。显然，原先在 A 中的氧气分子可以运动到 B，原先在 B 中的氮气分子也可以运动到 A。显然，隔板撤去以后系统的微观状态数 $\Omega > \Omega_A \Omega_B$。事实上，我们甚至可以计算出两者之比：$\Omega/(\Omega_A \Omega_B)$：

$$\Omega/(\Omega_A \Omega_B) = 2^{2N} \,. \tag{3.67}$$

这个结果可以这样来理解：对于每一个气体分子，无论它原先是在 A 还是在 B，在撤去隔板以后它所能够取得的状态数目比原先要大一倍，因为它可以选择在两边的任意一边，而原先它只能选择固定的一边。因此，整个系统在撤去隔板后的状态数目就是原先状态数目的 2^{2N} 倍。于是我们得到隔板撤去以后系统的熵的改变为：

$$\Delta S = 2Nk_B \ln 2 \,. \tag{3.68}$$

这是一个大于零的改变，也就是说两种气体混合以后系统的熵增加了。由于混合前后气体的温度和压强都没有变化，这个熵增加纯粹是由于不同气体混合造成的，因此它被称为混合熵。

• • •

例题 3.9 *一般的混合熵*

我们可以将公式 (3.68) 给出的两种等量气体的混合熵推广到更一般的情形。为此，我们考虑 k 种不同的理想气体。开始时，各个组元有隔板隔开。各个组元各自占据一定的体

积并且它们的温度和压强相同。令第 i 个组元的气体的体积为 V_i，其分子数目为 N_i，其中 $i=1,2,\cdots,k$。于是我们有:

$$pV_i = N_i k_B T \ ,$$

这里 p 和 T 是它们共同的压强和温度。现在我们将所有隔板撤除。让各种气体在总体积: $V=\sum_{i=1}^{k} V_i$ 中混合。我们要计算混合后的熵的改变。显然，混合以后的系统的温度和压强不会变化，因此这个熵的变化纯粹是由于混合造成的。要计算熵的变化，只需要计算系统微观态数目增加的倍数就可以了。显然，对于任意一个第 i 种气体的分子，它的微观态数目变为原先的: $(V/V_i)=N/N_i=(1/x_i)$ 倍，这里我们定义了总的粒子数和相对浓度:

$$N=\sum_{i=1}^{k} N_i \ , \quad x_i = \frac{N_i}{N} \ . \tag{3.69}$$

因此，对于第 i 种气体的所有分子而言，它们的微观状态数变为原先的 $(x_i)^{-N_i}$ 倍，而整个系统的微观状态数就变为原先的 $\prod_{i=1}^{k}(x_i)^{-N_i}$ 倍。因此，我们得到气体混合以后的熵变化（即混合熵）为:

$$\Delta S/k_B = -\sum_{i=1}^{k} N_i \ln x_i = -N\sum_{i=1}^{k} x_i \ln x_i \ . \tag{3.70}$$

这就是我们希望计算的结果。这个熵变永远是大于零的。 ⋈

¶ 最后，我们提前说一下玻耳兹曼关系所定义的熵与热力学中定义的熵（参见本讲义的第 4 章中的第 §20.3 节）的关系。从历史上讲，这个熵的定义并不是人们对于熵的第一个定义。熵这个物理量最早引入物理学是从热力学的框架中进行的。这归功于卡诺、开尔文和克劳修斯等物理学家对于热力学第二定律的研究。从宏观热力学的角度来引入熵将是我们下一章的重要内容。对于宏观热力学引入的熵的微观解释却是玻耳兹曼首先引入的。他在研究统计物理的过程中发现，热力学中的熵与一个宏观系统的热力学概率（普朗克起的名称） W 有着简单的联系， 这个联系就是我们上面给出的玻耳兹曼关系，只不过 W 取代了 Ω。这里所谓的热力学概率实际上与我们所说的微观状态数只相差一个常数因子。因此，克劳修斯定义的熵实际上与我们公式 (3.66) 所定义的熵仅仅相差一个熵常数。这一点我们将在下一章进一步进行说明。玻耳兹曼关系的重要意义在于：它从微观的角度诠释了一个宏观系统的熵的统计含义。正是由于玻耳兹曼关系的重要意义，它被选择为玻耳兹曼的墓志铭镌刻在他的墓碑上（见图 3.13）。

§13.5 理想气体热容量的量子力学解释

¶ 这小一节中我们利用前面导出的量子化的麦克斯韦－玻耳兹曼分布 (3.60) 来定性 解释一下前面提到的困扰玻耳兹曼和麦克斯韦的热容量问题。[9] 所谓热容量问题是指，除了单

[9] 详细的定量讨论，有兴趣的同学可以参考 [4]。



图 3.13 : 玻尔兹曼的墓。墓碑上没有墓志铭，只有一个最能代表他一生贡献的公式。

原子分子理想气体以外，由分子动理论的推论能均分定理给出的预言与实验的结果之间存在着明显矛盾，这种矛盾集中体现在双原子分子理想气体和固体的热容量上面。所有这些矛盾实际上是由于微观粒子能量的量子化造成的。

微观粒子的能级从本质上讲是量子化的。因此，量子版本的麦克斯韦－玻耳兹曼分布 (3.60) 及其子系配分函数 (3.61) 应当被视为更为普遍的概率分布。经典的麦克斯韦－玻耳兹曼分布 (3.45) 及其子系配分函数 (3.48) 则应当视为其相应量子版本的经典极限情形。在第 §13.3 小节的末尾我们也提到，这个极限能够实现的条件就是所谓的准连续条件 (3.65)：

$$\Delta\varepsilon/(k_BT) \ll 1\,, \tag{3.71}$$

其中 $\Delta\varepsilon$ 是粒子的量子化的能级的典型能级间隔。现在我们用这种观点重新审视双原子分子理想气体的热容量。

¶ 对于一个双原子分子，它的能量可以写为：

$$\varepsilon = \varepsilon^{(t)} + \varepsilon^{(r)} + \varepsilon^{(v)}\,. \tag{3.72}$$

其中 $\varepsilon^{(t)}$ 是分子的平动能；$\varepsilon^{(r)}$ 是分子的转动能；$\varepsilon^{(v)}$ 是分子的振动能。按照量子力学，这三个能量实际上都是量子化的。例如，对于平动能我们有：

$$\varepsilon^{(t)}=\frac{\mathbf{p}^2}{2m}=\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2(n_1^2+n_2^2+n_3^2)\,, \tag{3.73}$$

其中 n_1，n_2，n_3 是三个整数；L 是气体容器的尺寸（为了简化讨论，我们假定容器是一个 $L\times L\times L$ 的立方盒子）。于是我们发现粒子平动能级的典型能级间隔大约为：

$$\Delta\varepsilon^{(t)}\simeq\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{2\pi}{L}\right)^2 \tag{3.74}$$

如果我们考虑到分子的质量 $m\sim10^{-26}\mathrm{kg}$，那么对于宏观的气体容器：$L\sim10^{-1}\mathrm{m}$ 和不太低的温度，我们一定有：$\Delta\varepsilon^{(t)}/(k_BT)\ll1$。换句话说，对于平动能量来说，它总是满足准连续条件。也就是说，我们总是可以应用（连续的）经典的麦克斯韦－玻耳兹曼统计来处理它。这意味着能均分定理对于平动自由度总是满足的。这就是为什么能均分定理对于单原子分子的热容量的解释是十分成功。

¶ 按照量子力学，一个具有（绕质心）转动惯量 I 的双原子分子的转动动能也是量子化的，它可以表达为：

$$\varepsilon^{(r)}=\frac{\mathbf{L}^2}{2I}=\frac{\hbar^2}{2I}l(l+1)\,, \tag{3.75}$$

其中 $\mathbf{L}$ 是分子绕其质心的角动量，$l=0,1,2,\cdots$ 称为分子的转动量子数。显然这个能级的典型间隔为：

$$\Delta\varepsilon^{(r)}=\frac{\hbar^2}{2I}\,. \tag{3.76}$$

为了更方便地分析这个表达式，我们还引入一个具有温度量纲的物理量：

$$\Theta_r=\frac{\hbar^2}{2Ik_B}\,, \tag{3.77}$$

它被称为分子的转动特征温度。于是对于转动动能来说，它的准连续条件就等价于：$T\gg\Theta_r$。换句话说，如果温度远大于分子的转动特征温度，那么分子的转动能级就可以看成是准连续的，这时我们就可以运用经典的麦克斯韦－玻耳兹曼分布，同时能均分定理对于转动自由度也是适用的；反之，如果温度与分子的转动特征温度相当或甚至小于它，那么分子的转动能级的分立性就必须考虑。也就是说，这个时候我们必须运用量子版本的麦克斯韦－玻耳兹曼分布而不能够用经典的麦克斯韦－玻耳兹曼分布（以及能均分定理）。由于对于一般的双原子分子来说，其转动特征温度一般的数量级为 $10-10^2\mathrm{K}$。因此，对于通常的室温 $T\simeq300\mathrm{K}$，我们有：$T\gg\Theta_r$。所以，对于通常的双原子分子，转动自由度也是符合能均分的。但是，个别的例子也是有的。例如，对于氢气分子，它的转动惯量比较小，这就造成它的转动特征温度比较高，达到 80K。因此，当温度在 100K 附近或以下时，氢气分子的转动能级的量子特性就开始显现。这时能均分的结果与实验不符，但是利用量子的麦克斯韦－玻耳兹曼分布计算的数值结果与实验高度符合。

¶ 下面我们讨论双原子分子的振动自由度。双原子分子只有一个振动自由度，因此它的振动可以用一个一维简谐振子来描述。按照量子力学，一个一维简谐振子的能量为：

$$\varepsilon^{(v)} = \frac{1}{2}\mu\dot{\xi}^2 + \frac{\mu}{2}\omega^2\xi^2 = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega \,, \tag{3.78}$$

其中 ω 是简谐振子的圆频率，μ 是双原子分子的约化质量，$n = 0, 1, 2, \cdots$ 被称为简谐振子的振动量子数。 分子振动能级的典型能量间隔就是：$\hbar\omega$。类似于上面的讨论，我们可以定义一个分子的振动特征温度：

$$\Theta_v = \frac{\hbar\omega}{k_B} \,. \tag{3.79}$$

于是，分子振动能级的准连续条件就等价于：$T \gg \Theta_v$。对于通常的双原子分子，Θ_v 一般要达到 10^3K。因此，在常温下通常双原子分子的振动能级都不满足准连续条件。这意味着对于振动自由度我们必须运用量子的麦克斯韦－玻耳兹曼分布来处理，决不能运用经典的麦克斯韦－玻耳兹曼分布。事实上很容易看出，如果 $T \ll \Theta_v$，或者等价地说：$\hbar\omega/(k_BT) \gg 1$，这时一个分子的振动自由度被激发到高能级的概率是指数压低的。相应的这导致振动自由度对于气体热容量的贡献也是指数压低的。这就解释了为什么在常温下双原子分子的振动自由度对于其热容量的贡献很小，几乎观测不到。这也就是为什么多数双原子分子理想气体的摩尔热容量比较接近 $(5/2)R$，而不是 $(7/2)R$。这观测到的 $(5/2)R$ 主要来自于分子的平动自由度和转动自由度。它们在常温下基本上是符合能均分定理的。

¶ 这里我们顺便提一下固体的热容量的问题。前面提到，按照能均分定理，固体的摩尔热容量应当是一个常数，并且等于 $3R$。这就是所谓的杜隆－珀替（Dulong-Petit，1818）定律。 但是，真实固体的热容量在常温以及较低温度下根本不符合这个定律。杜隆－珀替定律只是在温度很高时才成立。这种理论与实验的矛盾的根源也是能级的量子化。我们知道固体可以近似地看成许多的围绕各自平衡位置振动的简谐振子。这些简谐振子的能级也是量子化的。其量子化的能量的形式和双原子分子的振动能量完全类似，只不过在固体中的振动自由度不是一个，而是大约是 $3N$ 个。它振动的特征频率也不止一种。如果温度不够高，以至于对于每一种振动频率 ω 都有：$\hbar\omega >> k_BT$，我们可以想象，固体的振动也都被冻结在最低的振动量子态上。这就造成固体热容量的下降。这一点正好与实验的观测一致。这方面的第一个量子理论是爱因斯坦在 1906 年提出的。他得到的结论是在低温时，固体的热容量被指数地压低。 爱因斯坦理论是早期量子论中的重要理论，它对于推广量子论起到了至关重要的作用。后来，德拜更加完善了爱因斯坦的理论，发现固体热容量在低温时按照 T^3 趋于零。这个结论得到了大量实验的验证。

¶ 至此我们看到，利用量子的麦克斯韦－玻耳兹曼分布，我们可以成功地解决实验上观测的到的双原子分子热容量与经典的能均分定理之间的矛盾。这种矛盾的起因并不是分子动理论或者统计物理的假设导致的，而是经典力学所导致的。分子的能量实际上是量子化的。这种量子化的效应虽然在分子的某些自由度（例如平动自由度）中体现的不充

分，但却在分子的另一些自由度中体现得十分充分（例如振动自由度以及温度较低时的转动自由度）。只要正确地运用量子的麦克斯韦－玻耳兹曼统计，理论上完全可以圆满地解释所有理想气体的热容量问题。可惜的是，这些量子的解释在时间上出来的晚了一些，否则玻耳兹曼的生命也不至于过早地凋谢了。

§14 气体分子的碰撞与自由程

¶ 这一节中我们将更加详细地研究理想气体中分子的碰撞问题。我们前面曾经估计过，在室温的情形下，一般气体中分子的平均速率在 500m/s，这是个相当快的速度。但是，如果一个人在一个房间里打碎一瓶酒，距离他十几米外的另一个人并不是立刻就能够闻到酒的气味。尽管按照 500m/s 的速率来计算，一个酒精分子走过 10m 的距离仅仅需要 0.02秒，但是经验告诉我们，等待的时间实际上要远远大于这个数值。这是为什么呢？克劳修斯（R. Clausius）在仔细考虑了这个问题后指出，酒精分子穿过 10m 的距离的时间实际上要更长主要是因为酒精分子在走过这段距离的过程中不断地与其他空气分子发生碰撞。它必须“跌跌撞撞”才能够走完这 10m 的距离，因此所需要的时间也就要长很多。

为了更为详细而具体地研究气体分子之间的碰撞，我们假定我们要研究的气体分子是直径为 d 的刚性经典小球。这种处理图像最为简单。当然，我们的讨论也可以推广到更复杂的情形。这时我们只需要将与分子几何尺寸有关系的量用相应的散射截面替代就可以了。我们现在希望计算，单位时间内一个分子与其它气体分子发生的碰撞次数。这被称为分子的碰撞频率，一般用 Z 来标记。 与分子的碰撞频率相关的另一个重要物理量是分子的自由程（free path），它是指一个分子的相邻的两次碰撞之间所飞过的距离。显然，分子的自由程不是一个固定的量，分子每次碰撞后走过的自由程并不相同。更为有意义的是分子自由程的统计平均值，我们称为分子的平均自由程（mean free path），我们记为：$\bar{\lambda}$。 按照定义，我们有：

$$\bar{v} = \bar{\lambda}\bar{Z} \,, \tag{3.80}$$

也就是说，平均自由程与平均碰撞频率的乘积就是分子的平均速率。

对于刚球模型来说，计算分子的平均碰撞频率是很容易的。在时间 Δt 内，我们所考虑的分子在空间扫过的体积是：$\pi d^2 \bar{u} \Delta t$，其中 $\bar{u}$ 是两个分子之间的平均相对速率。 凡是落在这个体积内的分子都会与我们所考虑的分子发生碰撞。因此我们得到：

$$\bar{Z} = \pi d^2 \bar{u} n \,. \tag{3.81}$$

其中 n 是气体分子的数密度。注意，这里我们必须用分子之间的平均相对速率 $\bar{u}$ 而不是一个分子的平均速率 $\bar{v}$。由于所有分子的速度遵从麦克斯韦分布，我们可以很容易的计算出两个分子之间的平均相对速率：

$$\bar{u} = \sqrt{2}\bar{v} = \sqrt{\frac{16 k_B T}{\pi m}} \,. \tag{3.82}$$

由此我们得到平均碰撞频率和平均自由程为：

$$\bar{Z} = \sqrt{2}\pi d^2 \bar{v} n \ , \quad \bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} \ . \tag{3.83}$$

这个公式可以用来估计标准状况下的气体的碰撞频率和平均自由程。对于标准状况下的氮气，我们有：$\bar{Z} \simeq 10^9 s^{-1}$ 和 $\bar{\lambda} \simeq 6 \times 10^{-8} m$。也就是说，氮气分子大于每秒钟要发生 10 亿次碰撞，它平均来说每两次碰撞之间的距离是 10^{-8} 米。

¶ 我们除了可以计算平均自由程以外，还可以讨论分子按照不同自由程的分布。按照平均自由程的定义，一个分子在 $d\lambda$ 距离上发生碰撞的次数为：$d\lambda/\bar{\lambda}$，因此，如果我们用 $N(\lambda)$ 表示自由程大于 λ 的分子数目，那么我们有：

$$N(\lambda) - N(\lambda + d\lambda) = N(\lambda)\frac{d\lambda}{\bar{\lambda}} \ .$$

这个方程的解为：

$$N(\lambda) = N_0 e^{-\frac{\lambda}{\bar{\lambda}}} \ . \tag{3.84}$$

或者等价地说，分子具有自由程 λ 的概率密度为：

$$P(\lambda) = \frac{1}{\bar{\lambda}} e^{-\frac{\lambda}{\bar{\lambda}}} \ . \tag{3.85}$$

这个概率密度满足归一化条件：$\int_0^\infty P(\lambda) d\lambda = 1$ 以及：

$$\bar{\lambda} = \int_0^\infty \lambda P(\lambda) d\lambda \ . \tag{3.86}$$

§15 输运过程

¶ 这一节中我们要讨论的问题与我们这个课程中其它各节所讨论的问题有一个巨大的区别。这一节中我们要讨论处于非平衡态的热物理现象， 而本课程绝大多数时候讨论的都是平衡态的问题。一般来说，非平衡的统计物理问题比起平衡态的统计物理问题来说要复杂得多。我们这里仅仅涉及其中最为简单的情形，即系统是处于近平衡的状态。更为具体的来说，我们要讨论气体（或者更普遍地说是流体）中由于某种物理量的不均匀而造成的输运现象。 典型的输运现象包括：扩散现象、热传导现象、粘滞现象等等。在这类现象中，分子的某种物理量在空间的不均匀性引起该物理量随着分子的运动而被运送到不同的区域，因此这个过程被称为输运（transport）。为了简化讨论，我们仅仅涉及稳恒态的输运问题。所谓稳恒态，是一种特殊的非平衡态，在这种非平衡态中系统的各个部分的物理量不随时间变化。

¶ 一个典型的稳恒态输运就是处于稳恒态的热传导问题。考虑一个导热的金属棒，它的两端分别与温度为 T_1 和 T_2 的大热源接触，但是 $T_2 > T_1$，见图 3.14。这样一个系统，只要等待一段时间，金属棒中就会建立一个稳定的（不随时间变化的）温度分布。这不

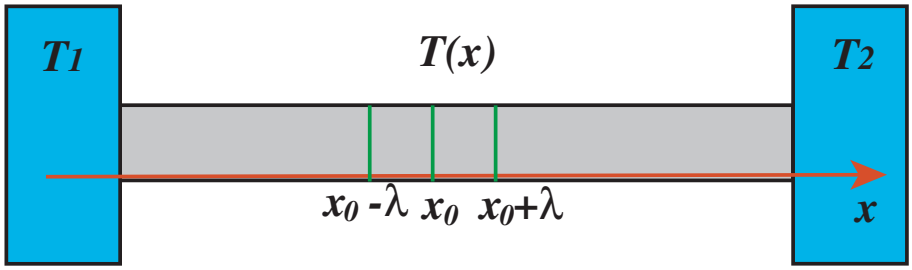


图 3.14 : 热传导过程的示意图。

是一个平衡态，而是稳恒态，因为它的稳定存在依赖于外界的干涉，即我们必须将它与两个大热源接触。在系统达到稳恒态后，金属棒中将存在从高温热源流向低温热源的能量流。经验的规律告诉我们，单位时间通过单位面积传递的热量 J 与金属棒中的温度梯度 dT/dx 成正比：

$$J = -\kappa \frac{dT}{dx} , \tag{3.87}$$

其中 κ 称为金属棒的导热系数 或者热导率。 这个经验规律被称为傅立叶 热传导定律。热传导现象是由于温度分布不均匀造成的。我们前面提到过，傅立叶关于热传导的理论曾经被认为是热质说的成功典范而广为宣传。

¶ 另一类常见的现象是所谓的扩散现象。 经验表明，如果流体中物质的密度存在不均匀性，我们将假定这个密度梯度沿着 x 方向，那么物质分子会从密度高的地方扩散到密度低的地方。单位时间内，通过垂直于密度梯度单位面积的净物质流 J 与密度梯度成正比：

$$J = -D \frac{d\rho}{dx} . \tag{3.88}$$

这个经验规律被称为菲克扩散定律。 参数 D 称为扩散系数。 我们课程开始时候讨论过的布朗粒子的运动规律以及无规行走中醉汉的运动也符合扩散定律。扩散现象是由于物质密度分布不均匀造成的。

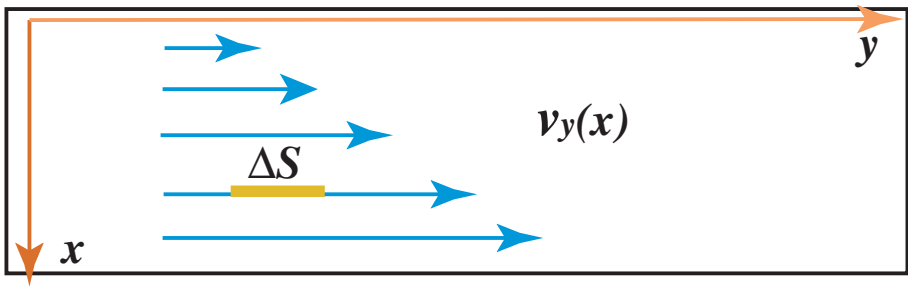


图 3.15 : 粘滞现象的示意图。

¶ 我们要讨论的第三类现象是流体的粘滞性。如果流体中的宏观流速在空间上不均匀，

那么流速慢的流体对于流速快的流体会有一个拖曳的作用。这种力被称为粘滞力。经验表明，如果流体沿着 y 方向的宏观流速 v_y 沿着 x 方向不均匀（参见图 3.15），那么这种粘滞力与速度的梯度：dv_y/dx 成正比：

$$f = -\eta \frac{dv_y}{dx} \Delta S \,, \tag{3.89}$$

其中 ΔS 是流速不同流体的接触面积。这个经验公式被称为牛顿黏性定律。粘滞性是由于物质分子的平动动量（宏观流动速度）分布不均匀造成的。

¶ 分子动理论关于上述三种输运现象的解释实际上是十分类似的。我们下面将以热传导现象为例来说明。由于温度在 x 方向不均匀，因此我们任意取某个固定的 x_0，那么位于 x_0 两边的流体分子的平均动能并不相等。温度较高的一侧平均每个分子的平动能要大一些，而温度较低的一侧平均每个分子的平动能相应要小一些。由于双方分子都有可能穿过 $x = x_0$ 的平面而进入另一方，但是由于温度高的一方平均每个分子具有较高动能，因此总体上平均来说，就有净能量流从温度高的一方流向温度低的一方。这就是热传导现象。另一方面，由于分子在流体中要发生碰撞，因此真正能够穿过 $x = x_0$ 的平面而进入另一方的分子平均来说都来自 $x = x_0 \pm \bar{\lambda}$ 的位置（见图 3.14）。由此我们得到单位时间穿过单位截面积的能流 J 可以写为：

$$J = \frac{\bar{v}}{6} \left[(n \cdot \bar{\varepsilon})_{x=x_0-\bar{\lambda}} - (n \cdot \bar{\varepsilon})_{x=x_0+\bar{\lambda}} \right] \,, \tag{3.90}$$

其中的 $n\bar{v}/6$ 是气体中单位时间通过单位面积的分子数目，因子 1/6 来自于平均有 1/6 的分子是沿着正确方向运动的。虽然这个公式中我们是以热传导为例来计算的，但是只要我们将上式中的 $\bar{\varepsilon}$ 换成分子的质量 m，我们就得到扩散现象的物质流；如果我们将上式中的 $\bar{\varepsilon}$ 换成分子沿 y 方向的平动动量 mv_y，我们就得到粘滞性的动量流。现在我们还是以热传导为例，上面的流可以进一步写为：

$$J = -\frac{1}{3} \left[\frac{d}{dx} (nmc_V T) \right] \bar{v}\bar{\lambda} \,,$$

与热传导的经验规律比较我们立刻得到热导率为：

$$\kappa = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} c_V \,, \tag{3.91}$$

其中 c_V 是物质的比热。类似的我们可以得到扩散系数：

$$D = \frac{1}{3} \bar{v} \bar{\lambda} \,, \tag{3.92}$$

和粘滞系数：

$$\eta = \frac{1}{3} \rho \bar{v} \bar{\lambda} \,. \tag{3.93}$$

上述三个结果就是分子动理论关于输运系数的预言。如果我们以温度 T 和压强 p 为独立变量，并且假定流体是理想气体，那么我们发现：

$$\eta \propto T^{1/2} \,,\ \kappa \propto T^{1/2} \,,\ D \propto T^{3/2}/p \,. \tag{3.94}$$

注意上式中的粘滞系数只与温度有关而与气体的压强（密度）无关的结论是相当出乎意料的。因为按照我们的经验，似乎在固定的温度下，物质的粘滞性似乎应当随着密度的增加而增加（越稠密的流体感觉上应当具有更高的黏性）。事实上，当年麦克斯韦得到这个结果之后，他甚至希望用这个结果来否定气体分子动理论。他认为当物质的密度（压强）趋于零时，流体变得无限稀薄因此它的粘滞系数也应当趋于零。但是分子动理论却预言粘滞系数与密度无关。他进一步怀疑分子动理论是错误的。他还专门写信给当时的流体力学专家 Stokes。Stokes 在听到这个结果之后告诉他，当时还并没有这方面的实验研究，而且 Stokes 也倾向于认为分子动理论的结果是错误的。不过，Stokes 还是建议麦克斯韦能够做一下这个实验。于是，麦克斯韦为了推翻他自己倡导的分子动理论，亲自做了这方面的实验。实验的结果大大出乎他原先的预料。他发现在相当宽泛的压强范围内（具体来说大约从几个 mmHg 到几个大气压，这是他当时能够达到的实验条件）气体的粘滞系数的确与压强无关。这个结论无疑大大增强了麦克斯韦对于分子动理论的信心。

也许有的同学好奇，如果我们不断减小压强以至于使得气体无限稀薄时难道粘滞系数还与密度（压强）无关吗？当然不是。这个时候气体中的平均自由程会趋于无穷大。因此，我们上面的推导中不能够用 $x_0 \pm \bar{\lambda}$ 处的分子物理量之差，因为这时 $\bar{\lambda}$ 已经非常之大。这个时候，我们应当将粘滞系数的公式中的 $\bar{\lambda}$ 换成 L 其中 L 大约是气体容器的尺度。这样一来，我们发现粘滞系数在此极限下的确与压强成正比并随着压强趋于零而趋于零。但是这个极限只是在极其稀薄的气体中才成立。

¶ 最后我们希望指出，我们这里讨论的输运现象仅仅是在定性和半定量的水平之上的。要详细的计算输运现象中各个物理量需要更为完备的理论。从实验上讲，我们上面得到的关于各个输运系数的结论也只是近似地、定性地成立。详细的实验表明它们对于温度和压强的依赖关系都更为复杂。作为我们这个介绍性的课程，以上的讨论的目的主要是为输运现象提供一个分子动理论的一个理论解释。



总结与相关阅读

这是很漫长的一章。如果愿意，其实可以分成两章，例如赵凯华和包科达两位先生的书中都是如此。与前一章相比，这一章的内容显得更加定量化。这一章的重点是麦克斯韦 - 玻尔兹曼分布。这首先涉及到一个概率分布函数的概念的掌握，这对于一个第一次接触概率这个数学概念的同学来说还是有一定难度的。我们对于概率概念的引入和介绍是十分物理的，换句话说以数学眼光来看是不严格的。对数学的严密性有偏好的同学，只好请你参考相关的数学参考书了。

能均分定理是麦克斯韦 - 玻尔兹曼分布最为重要的应用之一。同时，它在分子动理论和统计物理的发展史上是十分重要的。历史上它还间接地引发了量子论的产生。我们对于能均分定理的介绍主要围绕理想气体和固体的热容量问题展开。

第 §13 节是我们这个课程中唯一涉及到量子的、定量的讨论。它也是比较困难的一节。这里面涉及到许多新的概念：量子化的能级、等概率原理、最概然分布、玻尔兹曼统计熵等等。这对于多数同学是全新的概念。但是，一旦接受了量子的观念以后大家就会发现，量子的统计实际上比经典的统计更简单、明确，因为一切数目都是可数的，而经典统计所对应的连续情形实际上是不可数的。这部分内容大家可以参考 [1, 2, 4]书中的相关章节。另外，我选择了不讲述玻色分布和费米分布。原因是这两个典型的量子分布虽然也可以按照最概然分布的方法直接推出，但是如果仅仅给出这样两个分布而没有相关的应用的例子，它们仅仅是两个符号而已，我相信绝大多数同学也无法获益。如果我们试图讲述它们的应用，那势必要占用相当的时间，而且这方面的内容恰恰是平衡态统计课程中要专门讲述的内容。当然，对此有兴趣的同学，可以参考 [1, 2, 4]。

我们对于分子碰撞、自由程和输运的介绍是相当初等的。更加深入的理论至少要涉及到非平衡统计的玻尔兹曼方程，我觉得这些内容在我们这类课程中虽然可以涉及，但是由于课时的限制，显然无法将它讲透彻。这些内容更适合在专门的课程中讲述（例如：非平衡态统计物理）。当然，如果同学们有兴趣，可以参考 [1, 2, 4] 中相关的讨论。



第四章　　热力学基本定律

本章提要

- 内能与热量（§16）
- 焓与定压热容量（§17.1）
- 节流过程（§17.3）
- 热力学循环（§19）
- 理想气体的卡诺循环及其效率（§19.2）
- 热力学第二定律（§20）
- 卡诺定理与热力学温标（§20.2）
- 克劳休斯表达式与熵增加原理（§20.3）

这一章中，我们又一次回到宏观的描述方法。我们将讨论热力学的主要理论框架。其中的核心内容当然是著名的热力学第一定律和热力学第二定律。当然，由于有了前面关于分子动理论的微观讨论，我们这一章的讨论虽然主要是以宏观的描述方法进行的，但在适当的时候，我们也会将相关的微观描述进行介绍与对比。正如我们反复强调的，宏观的热力学的描述和微观的分子动理论描述（统计描述）是我们研究宏观系统热性质的两个相辅相成的手段。

§16 热量、内能与热力学第一定律

¶ 这一节中，我们将讲述热学中十分重要的两个概念：热量与内能。这两个概念的完全澄清直接导致热力学第一定律的建立。与温度一样，热量的概念是热学中核心的一个概念。因此，一直到课程过半才讲述热量的概念实在是一种怪异的做法。尽管在讲解输运过程的热传导现象时我们也涉及了热量的概念（单位时间通过单位面积的热量），但是

我们并没有从根本上说明热量的本质。这一节的目的就是要从宏观和微观两个方面来说明热量的科学定义。

要说明热量的本质实际上并不容易。人们对于热量本质的认识也经历了复杂的转变过程。从现代物理学的观点来看，要阐明热量的本质，我们就必须将它与另外一个物理量－内能－同时讲述。而这种奇特的要求实际上就蕴含着物理学中一个重要的定律，即能量守恒定律。在热力学的范畴内，它被称为热力学第一定律。

§16.1 热量与热质说

¶ 从热学的主要实验手段来看，主要可以分为测温学 和量热学 两大类。测温学主要是关于系统温度的测量，量热学则涉及热学中另一个十分重要的物理概念－所交换的热量的测量。



图 4.1：热质说的一个比喻。

正如前面提及的，热量的概念也是热学中的核心概念。但是，正如温度的概念建立并不简单一样，热量的概念的建立则显得更加地不顺利。首先，人们经过了许多年的探索才意识到热量应当是与温度不同的物理量。温度衡量的是物体的冷热的“程度”；而热量则是衡量“热的数量”。这样一点一直到十八世纪的 H. Boerhaave（1668－1738）时期[1] 仍然没有澄清。这个概念实际上到苏格兰化学家 J. Black（1728－1799）和他的学生的年代（十八世纪后半叶）才得以彻底澄清。但是，随着热量与温度的区别得以澄清，却催化了另一个副产品，这就是著名的热质说。这种学说随后统治了科学界 100 余年。有趣的是，在一个错误的学说－热质说－的框架内热量的定义恰恰是十分简单的。热质

[1] H. Boerhaave，著名的荷兰化学家。

说认为每一个宏观物体中都包含着一种称为热质（caloric）的特殊物质。热质是一种无质量、无形状的特殊流体，它不生不灭（也就是守恒量）。所谓热量传递的过程就是一个物体中热质流到另一个物体之中。这种感觉很像我们武侠小说中两个人互相疗伤的情形（参见图 4.1）：内力－也是一种无质量、无形状、看不见、摸不找的流体－可以从疗伤者流到受伤者身上。疗伤者流失的内力就等于受伤者增加的内力。两个人总的内力守恒。更为极端的例子是无涯子将他的内力完全贯注到虚竹身上，或者任我行的吸星大法之类。

¶ 尽管我们知道热质说本质上是错误的。我们热学中的很多名词还是受到了它的污染。最典型的例子就是热容量（heat capacity）和潜热（latent heat），这些也是 J. Black 等人提出的。在热质说中它就是指一个物体中热质的多少。依照热质说，J. Black 等人还定义了比热、潜热等等重要的物理量。在搞清楚温度与热量的差别以后，特别是在 J. Black 等人的工作后，热学获得了相当大的发展。这一切不得不归功于热质说，尽管现在我们知道它是一个错误的学说。历史往往是这样，错误的学说不一定就不能起到积极的作用。恰恰相反，历史上许多错误的学说相当大地促进了物理学的发展。当然，随着物理学的发展，与错误学说的矛盾也逐渐积累，最后爆发，使得人类到达一个认识水平的新层次。热质说的作用正是如此。

从历史上看，热质说的出现和在十八、十九世纪的流行是有它的原因的。热质说实际上源于古希腊的元素说，并且在很大程度上受到了当时化学上的燃素说的影响。由于人类对于黄金和火的崇拜，早期的化学与炼金术和燃烧的研究密不可分。人们认为一个物体可以燃烧的原因是因为它含有一种特殊的物质，它称为燃素。后来的实验表明，燃素似乎是有重量的，因为人们发现物质燃烧以后的重量会增加。从现代观点看，这是由于被燃烧的物质与氧气发生了化学反应。因此，氧气可以认为就是所谓的“燃素”，只不过它并不是原先就存在于物体内，而是存在于空气之中。类似的，人们开始推测热质与燃素可能是一种东东。但是后来人们发现它们有区别。燃素似乎有重量，但是热质似乎完全没有重量。当两个物体发生热质（热量）交换（就是热传导）后，两个物体的重量没有丝毫变化。于是，人们逐渐认为热质是一种与燃素不同的物质，它是一种看不见的流体，没有重量，不生不灭，存在于所有物质之中。无论是燃素说还是热质说，实际上都是人类古老而朴素的唯物论哲学的体现。热质说中还有一个十分重要的、积极的观念，那就是守恒的观念。我们将会看到，只要将热质说中的热质换成能量，那么热质说几乎就是我们今天的能量守恒定律。当然，守恒本身也是一种十分朴素的唯物主义的观念。事实上，两三岁的孩子都已经具有这样的观念了。

热质说在十九世纪上半叶达到鼎盛。这与热质说的三个里程碑式的成就分不开。这三个成就分别是：拉普拉斯（Pierre Simon de Laplace，1749－1827）关于空气中声速的计算（参见第 §18 小节）；卡诺（S. Carnot，1796－1832）关于热机的卡诺定理的证明（1824 年，参见第 §20.2 小节）和傅立叶（J.B.J. Fourier，1768－1830）的热传导理论（1807 年，参见第 §15 节）。[2] 其他一些小的成就还有很多，例如关于一级相变的克拉

[2]有意思的是，傅立叶最重要的贡献，即所谓的傅立叶级数恰恰是作为他研究热传导的一种手段

珀龙（B.P.E. Clapeyron）方程的建立（参见第 §24.2 小节）等等。 尽管按照现代物理学的理解，所有上述的这些正确的结论并不依赖于热质说。它们都可以在摆脱热质说的情况下导出，我们后面也都会一一介绍。但是，从一个错误的理论中竟然能够得到如此丰富的正确的结果，这的确在物理学的历史上也是不多见的。

¶ 在历史上与热质说竞争的是所谓的热动说。这种学说其实一直存在，只不过在十八、十九世纪时，它只能够在热质说的高压之下苟延残喘罢了。在人们逐渐从热质说向热动说的转变过程中，由安培（André Marie Ampère，1775-1836）等人所倡导的“热的波动说”其实也起到了相当的历史作用。 这种挺起来有些怪异的学说实际上源于人们对于光的本性的认识。人们当时已经认识到，光可以带来热（也就是热辐射现象）。阳光是如何穿过广袤的虚空给地球带来热量的？这是当时无论热质说还是运动说都无法解释的。尽管如此，由于热辐射中光与热总是同时出现，因此人们怀疑光与热是同源的。于是，随着光的波动说的兴起，[3] 有些物理学家就进而认为热也与光一样，是一种波动。但是，热这种波动似乎与普通波动不同，它与光一样，可以穿过虚空。于是，人们自然地将这种波动归结为一种神秘物质的波动，这种神秘物质就是以太（ether）。 以太是一种无处不在的、可以渗透到所有物体中的神秘物质，而且它在没有普通物质的地方也存在。安培等人认为，所谓热质可能就是一个物体所包含的以太的振动， 所包含热质的多少，就是它包含的以太的振动的多少，而普通的热传导就是两个物体的以太的振动的传递。大家特别注意一点，热的波动说没有彻底批驳热质说，而是试图给它一个进一步的诠释和拓展。但是，它显然已经包含了热的运动说的一些观点。只不过它将这种运动归结为以太而不是构成物质本身的原子、分子。由于安培也意识到，一个物体所包含的以太的振动与物质本身原子、分子的运动是耦合在一起的，因此，他实际上距离彻底的热的运动说已经很近了。

真正对于热质说造成冲击的是焦耳热功当量的实验（1840－1849）。 这一系列的实验实际上也催生了著名的能量守恒定律。这个定律告诉我们，所谓的热实际上就是功和能的特殊体现。两者之间是等当的。1850年，克劳修斯明确提出所谓热就是分子热运动的体现。他发表了著名论文“Über die Art der Bewegung, welche wir Wärme nehmen”（《关于我们称为热的这种运动》），给予热的运动说以新生。这篇文章可以说是将热质说赶出历史舞台的战斗檄文。焦耳的实验以及克劳修斯的论述分别从宏观和微观两个角度对热质说进行的驳斥。前面曾经提到，热质说有一系列的“标志性成果”（用今天的话说，就是有一些“亮点”）。要驳倒热质说必须面对这些“标志性成果”并给出合理的解释。通过对于这些结果的仔细审核，人们发现这些结果基本上并不涉及热的本质，仅仅涉及热的传递数量。因此，在热的运动说中，同样可以得到类似的结果。唯一需要考虑的一个问题是所谓的卡诺定理。卡诺利用热质说证明了这个关于热机效率的重要定理。开尔文仔细研究了卡诺的证明，发现仅仅依靠热力学第一定律而不依赖于热质说是无法证明卡诺定理的。要证明明这个定理，还必须引入独立于热力学第一定律之外

提出的。这种分析方法在当时看来是如此标新立异，以至于象 Lagrange，Laplace, Poisson 等人都无法接受。

[3]这一点的详细讨论应当是光学课程的任务，我们这里就不再进一步深入了。

翻 版 必 究

的另一个定律。这就是热力学第二定律（的开尔文表述）。所以，在人类对于热质说的扬弃过程中，不仅仅诞生了热力学第一定律，同时也催生了热力学第二定律。这就是为什么这两个定律的建立时间间隔是如此之短。这两个基本定律建立之后，以热的运动说为基础的热力学体系就完全建立了。从这以后，热质说才算基本上退出了历史舞台。

§16.2 内能与热量

¶ 如果彻底摆脱热质说，我们如何定义热量这个物理量呢？首先，热量一定涉及到一个过程，也就是体系状态的改变。要定义一个过程中的热量交换，首先我们必须定义什么是没有热量交换的过程，这在热学中称为绝热过程。

如果一个系统的状态的改变是由于机械的、电磁的、化学的等因素的改变、做功而完成的，那么我们就称这样的一个过程为绝热过程。如果绝热过程进行的无限缓慢以至于系统在过程的每个时刻都仍然处于热平衡态，这样的绝热过程被称为准静态绝热过程。在准静态绝热过程中外界对系统所做的的功称为绝热功。焦耳在进行了大量的实验后发现：任意系统在一个绝热过程中的绝热功的大小仅仅与系统的初始和终止状态有关，而与中间的过程无关。焦耳进行了各种实验，包括对系统做不同类型的功（机械的、电磁的等等）；选取不同的系统；选取系统的不同初态和末态等等。他发现，只要这些过程是绝热的，同时系统的初态和末态给定，那么无论你采取什么过程使得系统从初态到达末态，外界对系统所做的功的数值都是一样的。这个事实意味着，对于绝热过程的系统，我们可以引入一个系统的态函数 U，它称为系统的内能（internal energy），使得：

$$U_2 - U_1 = W_S \,, \tag{4.1}$$

其中 U_2 和 U_1 分别是系统在末态和初态的内能，W_S 则是系统从状态 1 绝热地变化到状态 2 的过程中，外界对系统所做的功。因此，系统的绝热功与过程无关定义了系统的一个态函数－内能，在绝热过程中外界对于系统所做的功的大小就是系统内能的改变。

¶ 经验和科学实验还表明，改变一个系统的状态除了可以通过绝热过程做功以外，还可以通过非绝热过程完成。同样是系统的状态从 1 变化到 2，如果系统的状态的改变是通过非机械的、非电磁的、非化学的手段而完成的，我们就称系统状态的变化是通过热量传递而完成的。我们把这个定义搞得如此拗口，其罪恶目的只有一个，我们要在不依赖于热质说的前提下定义热量这个概念。既然同样的过程也可以通过热量传递而达成，我们可以用系统内能的变化来定义这个过程中的热量：

$$Q = U_2 - U_1 \,. \tag{4.2}$$

按照这个定义，热量是一个过程量，它被定义为一个仅仅通过热量传递而完成的过程（即所有的功都是零的过程）中系统的内能改变量。我们对于热量传递的正负号的约定是：如果过程中系统的内能增加，则 $Q > 0$，我们称系统吸热；反之如果系统内能减少，$Q < 0$，我们称系统放热。

¶ 上面我们讨论的内能和热量的定义是从宏观热力学的角度来考察的。从微观的角度来说，一个系统的内能可以定义为构成它的微观粒子体系的总能量：

$$U = U_K + U_P \,, \tag{4.3}$$

其中 U_K 是所有微观粒子的动能之和；U_P 则包含了所有粒子的相互作用的势能。按照分子动理论的理解，U_K 是系统温度的度量，而 U_P 则显然与微观粒子的相对位置有关系。在最为简单的情形下，它会与体系的体积有关系。因此，对于一个普通的流体，我们一般有：

$$U = U(T, V) \,. \tag{4.4}$$

也就是说，系统的内能一般是温度和体积的函数。系统内能的微观定义显然仅仅依赖于体系的状态，因此内能当然是一个态函数。

关于热量传递的微观解释我们实际上已经讨论过了。上一章中，我们所讨论的热传导输运过程就是典型的例子。所谓传热实际上是由于温度分布的不均匀，因此温度较高的一方分子平均动能较大，而温度较低一方分子平均动能较小。如果分子可以自由运动（这对于流体是正确的），那么由于分子的输运，宏观上就会出现从温度较高一方向温度较低一方的净能量流动。这就是热传导的简略分子动理学解释。

¶ 真实的热量传递过程可以更为复杂。一般来说，热量传递可以通过：热传导、对流、热辐射等几个方式进行。一般来说，流体中的热量传递主要是通过对流进行的。对流使得流体中的热量传递速率大大加快。我们夏天用的空调、冬天用的暖气都是利用对流的原理。温度高的空气密度小，因此会倾向于向上升；而温度较低的空气密度较大，因此会倾向于向下降。因此，对于暖气来说，它应当安装在房间的底部。同样道理，冷气设备则应当安装在房间的顶部。这也解释了为什么利用一般的空调来进行制暖（这在我国的南方还是主要的采暖方式）实际上效率远远不及暖气片的效果好。当然，如果对流无法发生，热量仍然可以通过热传导进行。这个时候你会发现，空气实际上是相当好的热的绝缘体。这种性质可以利用来制造空心砖，在强度得到保证的前提下，这种砖的隔热性能比普通的砖要好很多。

热辐射是热量传递的另一种方式。它可以在两个互不接触的系统之间进行。一个典型的例子是太阳和地球之间的热辐射。这种辐射是实际上以电磁波的形式传出的。不要认为只有太阳这样光芒万丈的星体才会进行热辐射。原则上讲，任何物体都会进行热辐射，只要物体的绝对温度大约绝对零度。冬天只要你走近暖气片，你就会感到它辐射出来的热量（主要是红外线）。一个物体在单位时间、从其单位面积所辐射出来的能量被称为辐射能流，J。物体的辐射能流与物体的温度 T 密切相关：

$$J = \epsilon \sigma T^4 \,, \tag{4.5}$$

其中 σ 是一个普适常数，它称为斯忒藩常数，$0 < \epsilon \leq 1$ 被称为这个物体的黑度。黑度越大，在给定温度下物体所辐射的能流就越大。具有最大黑度（即：$\epsilon = 1$）的物体被称

为绝对黑体。上述的辐射规律被称为斯忒藩－玻尔兹曼定律。我们将会在下一章中（参见第 §23.3 小节）利用热力学规律来导出绝对黑体的这个辐射定律。斯忒藩－玻尔兹曼定律的一个应用就是利用测定的辐射能流 J 来估计遥远星体的温度 T。当然这时候通常假定星体是个绝对黑体（听起来有些怪异）。

§16.3 能量守恒与热力学第一定律

¶ 通过前面的讨论我们看到：绝热过程和纯传热过程的结果都可以使得系统的态函数－内能－发生改变。也就是说，做功和传热是使得系统内能改变的两种基本方式。对于一个任意的过程，它可能同时伴随着做功和传热。焦耳的热功当量的实验告诉我们，热量和功实际上是等当的，两者之间有着固定的转换规则：

$$1cal = 4.184J\ . \tag{4.6}$$

其中我们列举的卡的定义是所谓的热化学卡。卡的单位的使用纯粹是出于习惯。这个单位在热化学、生物学中还十分广泛地在使用，尽管这个单位实际上是热质说的遗迹。焦耳的实验后，人们经过总结将一个系统在任意过程－也就是说既发生传热，有发生做功的过程中的内能改变写为：

$$\Delta U = Q + W\ , \tag{4.7}$$

其中 ΔU 是系统在一个过程中的内能的改变；Q 是这个过程中系统所吸收的热量；W 是过程中外界对于系统所做的功。这个表达式就是著名的热力学第一定律。也就是说，热力学第一定律将系统在任意一个过程中的内能改变、所吸收的热量、外界所做的功联系起来。

¶ 热力学第一定律实际上可以进一步推广，它的意义已经远远超出了热物理学的范畴。它实际上是更为普遍的能量守恒定律的特例。这个定律认为：[4]

热力学第一定律

- *自然界的各种物质都具有能量，能量可以有多种形式。不同形式的能量之间可以转化，不同物体之间也可以交换能量，但是在能量的转化和交换的过程中，自然界总的能量守恒。*

能量守恒定律实际上是自然界最为基本的守恒定律之一。它的重要意义无论怎样强调都不为过。

能量守恒定律的建立过程也是相当曲折的。这里面迈耶（R.J. Mayer，1814－1878）、焦耳（J.P. Joule, 1818－1889）、亥姆霍兹（Hermann von Helmholtz, 1821－1894）等

[4] 如果大家将这个能量守恒定律中的“能量”两个字换为“热质”，那么这个定律简直就是热质说的标准表述。因此我们看到，作为一个错误的学说，热质说对于人们认识和准确表述能量守恒定律来说还是有着不可低估的作用的。只不过它选错了守恒的物理量而已。

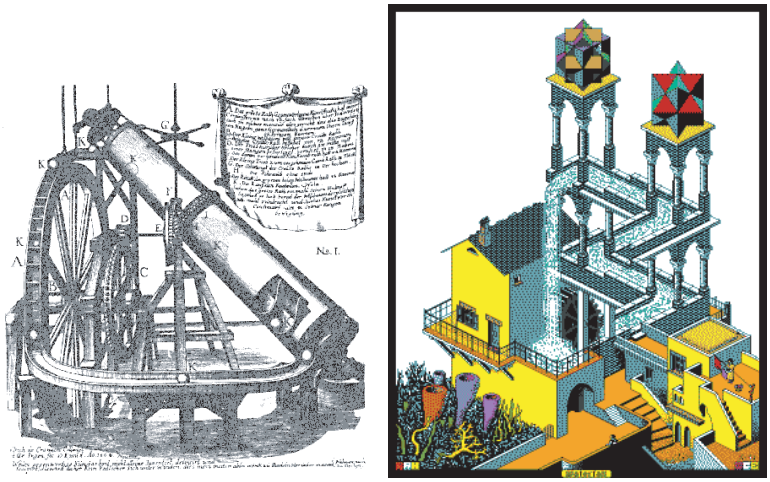


图 4.2：两个永动机的例子。

人 的贡献都起到了重要作用。特别有意思的是，迈耶和亥姆霍兹都是医生和生理学家，并不是正宗的物理学家。迈耶甚至没有受过正规的物理教育。这也是他的工作长期得不到承认的一个原因，因为他完全不知道怎样使用正规的物理术语讨论问题。亥姆霍兹是个全才，虽然他的主业是生理学，但是他的名声主要来自于他对于物理学的贡献。当然，使得能量守恒定律获得广泛认可的决定性实验来自于焦耳。他经过不懈的努力，精确地测定了热功当量。这使得能量守恒的概念被放在一个比较坚实的实验基础之上。这也是为什么他的名字被用来作为能量的单位。能量守恒定律在欧洲大陆被广泛认可的标志是巴黎科学院在 1875年 年宣布，他们再也不接受各种各样、五花八门的永动机（perpetual machine）（参见图 4.2）的申请了。 有意思的是，直到今天这种申请还经常可以见到，并且都打着为人类开发无穷能源的幌子。

¶ 能量守恒定律在热物理学中的体现就是热力学第一定律。对于一个热力学体系，热力学第一定律的表述就是公式 (4.7)。在研究热力学体系的变化中，无穷小的准静态过程起着十分重要的作用。对于一个无穷小的准静态热力学过程，我们可以将热力学第一定律表达为：

$$dU = đQ + đW \ , \tag{4.8}$$

其中 dU 表示体系内能的无穷小变化，由于内能是态函数，因此无穷小过程中内能的变化就是它的完全微分。公式的右边的两个量 $đQ$ 和 $đW$ 分别是无穷小过程中系统吸收的热量和外界对系统所做的功。这两个量都是依赖于过程的量，因此我们将这两个无穷小的量用加了一横的“微分”来表示。重要的是，这两个分别都依赖于过程的量之和是一个不依赖于过程量，即内能的完全微分。另外一点需要提请大家注意的是，如果这个无穷小过程是一个准静态过程，那么外界对系统所做的元功 $đW$ 可以用第一章第 §4 节中的相应公式来表达。

§17 气体的内能、热容量和焓

§17.1 热容量与焓

¶ 一个热力学体系的热容量被定义为该体系在某个特定的过程（一般是某个物理量 y 保持不变的过程）中，体系每升高一度所吸收的热量：

$$C_y = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{(\Delta Q)_y}{\Delta T} , \tag{4.9}$$

其中 ΔT 为过程中系统温度的改变；ΔQ_y 是这个保持某个特定物理量 y 不变的过程中体系吸收的热量。注意热容量的定义与过程有关，也就是说它与什么物理量 y 保持不变有关。例如，体系的定压热容量和定容热容量是不同的。

对于一个简单的 PVT 系统，根据热力学第一定律，体系在 y 保持不变的情况下吸收的热量可以表达为：

$$\Delta Q = \Delta U + p\Delta V ,$$

因此，对于定容热容量（也就是体积固定）我们有：

$$C_V = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{(\Delta U)_V}{\Delta T} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V . \tag{4.10}$$

而对于定压热容量（也就是压强固定），由于：$(\Delta Q)_p = \Delta(U + pV)_p$，因此我们可以定义一个新的态函数：

$$H = U + pV . \tag{4.11}$$

它称为体系的焓（enthalpy）。这样一来，体系的定压热容量可以表达为：

$$C_p = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{(\Delta H)_p}{\Delta T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p . \tag{4.12}$$

¶ 在热力学范畴内，体系的各种热容量都是靠实验测定的。从实验的角度来讲，测量定压热容量比测量定容热容量要容易一些，因为当我们增加体系的温度的时候，很难严格保持它的体积固定不变（一般物体都有热胀冷缩的趋势）。相比较而言，保持体系的压强固定要更加容易实现一些。需要指出的是，对于一般的 PVT 系统，它的热容量一般来说仍然是温度和体积的函数。如果我们测定了某个固定体积 V 下的系统的定容热容量 $C_V(T, V)$ 作为温度 T 的函数，我们就可以积分得到这个体积下任意温度下的体系的内能：

$$U(T, V) = U(T_0, V) + \int_{T_0}^{T} C_V(T, V) dT , \tag{4.13}$$

其中 $U(T_0, V)$ 是体系在某个固定温度 T_0 和体积 V 时的内能。类似的，如果我们能够测定 PVT 系统在某个固定压强下面的定压热容量，我们也可以得到在这个压强和所有温度下的体系的焓：

$$H(T, p) = H(T_0, p) + \int_{T_0}^{T} C_p(T, p) dT , \tag{4.14}$$

需要注意的是，仅仅测定了某个体积下的定容热容量（或某个压强下的定压热容量）并不足以确定体系的内能（或焓）在所有温度、体积（或温度、压强）下的数值。

§17.2 理想气体的内能

理想气体是一种比较特殊的系统。按照我们前面分子动理论中能均分定理的描述，理想气体的内能仅仅是温度的函数。如果按照严格的经典能均分定理的结果，理想气体的热容量甚至应当是常数。但是，我们也指出过，如果考虑到分子能量的量子效应的影响，理想气体的热容量实际上还是依赖于温度的。因为在不同的温度下，构成气体的分子的自由度被激发的情况不同。但是，即使在考虑了量子效应以后，理想气体到内能和热容量也仅仅依赖于温度，而与气体的体积毫无关系。这是理想气体十分特殊的地方。从微观的分子动理论的角度来看，这一点是十分好理解的。气体体积的大小实际上决定了气体分子之间的平均距离。由于我们对于理想气体的微观模型中忽略了分子之间的相互作用势能，这就使得理想气体的能量仅仅依赖于各个分子的动能之和，而与分子之间的间距无关。由于分子动能的平均直接联系着温度，所以，理想气体的内能一定只与温度有关。

从宏观角度来说，所谓理想气体就是物态方程遵从理想气体物态方程的体系。这一点实际上已经足以保证体系的内能仅仅是温度的函数而与体积无关。但是，要证明这个结论却需要热力学第二定律的结论。我们在后面会证明这一点（参见第 §23.1 小节）。从历史上看，人们在得到了理想气体状态方程后，对于理想气体的内能作了大量的研究。其中最为著名的就是焦耳对于气体内能的实验研究。

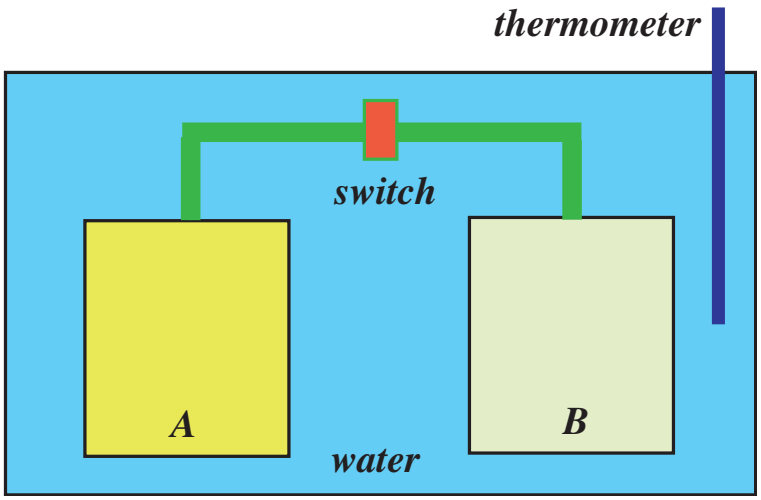


图 4.3：研究气体的内能对体积的依赖关系的焦耳实验。

焦耳的实验主要是利用气体的自由膨胀。考虑如图 4.3 所示的两个由封闭的橡胶管连接的容器 A 和 B。开始时容器 A 和 B 之间的通路被关闭，这时容器 A 中充满了待研究

待气体，而容器 B 中抽成真空。整个容器浸泡在水中，同时我们用一个温度计检测水温的变化。现在我们将连通 A 和 B 的阀门打开。容器 A 中的气体会自由膨胀 充满两个容器。注意这个过程中体系并不对外界做功。这个情形与一般的气体体积改变过程中所功是不一样的。同时，整个系统也是绝热的，没有热量的输入或输出。因此按照热力学第一定律：$\Delta U = 0$。也就是说，气体的自由膨胀过程是一个等内能过程。另一方面：

$$\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \Delta V \,. \tag{4.15}$$

因此，我们只需要考察这个过程中 ΔT 是否为零，就可以判定 $(\partial U/\partial V)_T$ 是否为零，即可以判定体系的内能是否依赖于体积。人们通常还引入一个系数 λ 它被称为焦耳系数。它的定义为：

$$\lambda = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\frac{1}{C_V}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T , \tag{4.16}$$

由于体系的定容热容量永远是正的，因此只要焦耳系数不为零，就说明系统的内能与体积有关。反之，如果焦耳系数恒为零，就说明系统的内能与体积无关。

焦耳实验的结果是没有测到任何的温度的变化。因此他认为气体的内能可能不依赖于体积，而仅仅是温度的函数。现在我们知道焦耳的结论并不完全正确。事实上，他的这个结论仅仅对于理想气体是正确的。焦耳实验中没有测到实际气体的温度改变主要是由于这个温度的改变太小了，焦耳的温度计根本不具备足够高的精度来捕捉到如此小到温度变化。后来的实验表明，焦耳实验的零结果对于无限稀薄的气体是正确的。我们知道所有的气体在所谓无限稀薄的极限下，就是理想气体。也就是说，理想气体的内能仅仅是温度的函数，与体积无关。由于理想气体的 $pV = \nu RT$，因此理想气体的焓也仅仅是温度的函数，不依赖于气体的压强。这些结论的一个直接推论是：理想气体的定压热容量和定容热容量也都仅仅是温度的函数，而且两者之差一定是常数：

$$C_p - C_V = \nu R \,. \tag{4.17}$$

需要提醒大家的是，这个公式对于理想气体严格成立。尽管定压热容量和定容热容量都可能依赖于温度，但是两者之差一定是常数。

§17.3 节流过程

¶ 上一小节描述焦耳实验的时候我们提到焦耳实验的零结果是由于温度变化很小以至于焦耳没有测到这个温度变化。事实上焦耳本人也意识到这个潜在的问题。气体是很稀薄的。同时环绕气体容器的水的热容量又十分大，因此气体即使有温度变化，反映到水温的变化一定很小。为此，焦耳希望通过另一类实验来研究气体到内能。这些尝试后来终于获得成功。

1852 年，焦耳和汤姆孙（W. Thomson，即开尔文勋爵）一道 设计了多孔塞实验来研究气体多内能。这个实验装置的示意图如图 4.4 所示。一个绝热的管子中间用一个多孔塞

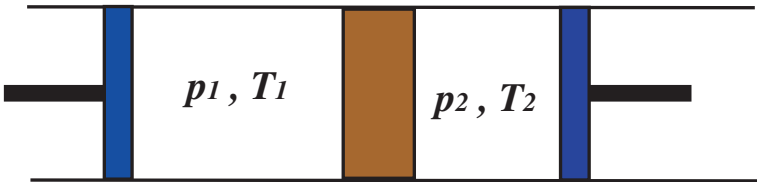


图 4.4：通过节流过程研究气体的内能对体积的依赖关系的焦耳 - 汤姆孙实验。

分开。两侧各有活塞可以沿着管子的方向移动。现在我们压缩左侧的活塞，使得多孔塞左侧的气体通过多孔塞流到右侧。这个过程中，保持左侧的压强 p_1 和右侧的压强 p_2 恒定，但是一般 $p_1 > p_2$。我们假定整个过程进行的足够缓慢以至于左右两侧的气体都处于平衡态。这样都过程被称为节流过程（throttling process）。这一类的实验也被称为焦耳－汤姆孙实验。

在焦耳－汤姆孙实验中，左侧的体积为 V_1 气体被活塞压缩，通过多孔塞流到右侧，其体积变为 V_2。这个过程中，左侧活塞所做的体积功为：p_1V_1，同时右侧活塞所做的体积功为：$-p_2V_2$。由于整个过程中没有热量传递（绝热过程），因此我们一定有：

$$U_2 - U_1 = p_1V_1 - p_2V_2 \,,$$

或者等价地写为：

$$H_1 = H_2 \,, \tag{4.18}$$

也就是说，节流过程是一个等焓过程，左侧气体通过多孔塞到右侧到过程中保持焓不变。

焦耳和汤姆孙的实验中发现，气体在通过多孔塞以后温度一般有变化。对于多数气体，在常温下节流其温度会降低，即 $T_2 < T_1$；这称为正节流效应，或节流制冷效应。当然，也有一些气体温度会升高，即 $T_2 > T_1$；这称为负节流效应，或节流制温效应。这些效应统称为焦耳－汤姆孙效应。

¶ 类似于焦耳系数的引入，我们可以引入所谓的焦耳－汤姆孙系数，或简称焦汤系数。它的定义是：

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{C_p}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \,. \tag{4.19}$$

显然，对于理想气体来说，由于它的焓仅仅是温度的函数，不依赖于压强，因此理想气体的焦耳－汤姆孙系数恒等于零。也就是说，理想气体经过节流过程后，应当完全没有温度的变化。焦耳和汤姆孙在实验中发现了多数气体都存在温度变化，这说明多数气体实际上都不是理想气体。只有在无限稀薄都极限下，这些气体才接近理想气体。

¶ 节流效应在工业上有一个十分重要都应用，那就是气体都液化。事实上，目前绝大多数都液化空气设备都是完全或部分利用节流效应来进行的。

§18 热力学第一定律对理想气体的应用

¶ 正如前面说的，理想气体是最为简单的 PVT 系统。它具有两个十分重要的特性：一是简单物态方程；二是其内能仅仅依赖于温度。这一节中，我们将运用热力学第一定律，比较仔细地讨论理想气体的各种准静态过程。

§18.1 理想气体的等温、绝热和多方过程

¶ 我们首先讨论理想气体的等温过程。由于理想气体的内能单一地依赖于温度，因此对理想气体来说，等温过程自然就是一个等内能过程。因此，我们有：$\Delta U = 0$。按照热力学第一定律，我们有：$Q = -W$，其中 Q 和 W 分别是理想气体在一个等温过程中吸收的热量和外界对气体做的功。在 PV 图是，一个理想气体的等温过程由一条双曲线描述。因此，当气体的体积从 V_1 等温变化到 V_2 时，外界所作的功为：

$$W = -Q = -\int_{V_1}^{V_2} p dV = -\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1} \,. \tag{4.20}$$

因此，理想气体在等温过程中吸收的热量，完全转化为它对外做的功。

¶ 在历史上起了非常重要作用的一个过程就是理想气体的绝热过程。根据热力学第一定律，在一个微小的绝热过程中：$dU + pdV = 0$，利用理想气体的热容量的关系 (4.17) 和理想气体物态方程，热力学第一定律可以写成：

$$\frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \,, \tag{4.21}$$

其中 $\gamma = C_p/C_V$ 为定压热容量与定容热容量之比。在 γ 近似为常数时，上式可以积分出：

$$pV^\gamma = C \,. \tag{4.22}$$

这就是理想气体的绝热过程方程，又被称为泊松方程。另外需要指出的是：即使是理想气体的 γ 值，如果在较宽的温度区间上看也并不是一个常数。如果温度变化的范围不大，那么理想气体的 γ 值可以近似看成常数。结合理想气体物态方程，理想气体的绝热过程方程也可以表达成如下的等价形式：

$$\frac{T}{V^{\gamma-1}} = C \,, \quad \frac{p^{\gamma-1}}{T^\gamma} = C \,. \tag{4.23}$$

在 $p - V$ 图上，从点 (p_1, V_1) 到 (p_2, V_2) 的绝热过程对应的曲线是一条比等温过程更加陡的曲线，因为我们总是有 $\gamma > 1$。在这个绝热过程中，外界对理想气体系统所作的功可以表达为以下的几种等价的形式：

$$\begin{aligned} W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV &= -\frac{p_1 V_1}{\gamma - 1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right] \,, \\ &= \frac{1}{\gamma-1}(p_1 V_1 - p_2 V_2) = \frac{\nu R}{\gamma - 1}(T_1 - T_2) \,, \end{aligned} \tag{4.24}$$

其中 ν 表示理想气体的摩尔数。

¶ 法国数学家、物理学家拉普拉斯（Pierre Simon de Laplace，1749－1827）是第一个提出可以用测量声速的方法来测量 γ 的数值的人。他从牛顿（ Newton ）的声速公式出发，认为：

$$c_s^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S \ , \tag{4.25}$$

其中 p 是气体的压强，ρ 是气体的密度。拉普拉斯认为，在声波的传播中，气体的膨胀和压缩进行的很快以至于通常的对流来不及发生。在这种情形下，可以近似认为空气是绝热的。这是对于原先牛顿公式唯一的改动，牛顿以前的公式中压强对于密度的微商是在等温的情形下来计算的。将空气近似按照理想气体来处理，它在等温和绝热过程的方程分别为：$pV = C$ 和 $pV^\gamma = C$。于是，在等温和绝热这两种情形下得到：$(\partial p/\partial\rho)_T = p/\rho$ 和 $(\partial p/\partial\rho)_S = \gamma p/\rho$。这两个偏微商正好相差一个因子 γ。因此按照拉普拉斯的假设，空气中的声速应当是：

$$c_s^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_S = -v^2\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_S = \gamma\frac{p}{\rho} \ . \tag{4.26}$$

而牛顿的公式则没有因子 γ。牛顿当年利用他的公式计算了空气中的声速。结果他发现他的计算结果比起实验的结果要小大约 20%。他当时找了一些理由来解释这种不一致性，但是都没有抓住问题的关键。拉普拉斯首先意识到问题的关键是上面的偏微商应当是绝热的，而不是等温的。这样他得到的声速的平方的数值就比牛顿的数值大了大约 40%，因此声速正好比牛顿的数值大大约 20%，这正好与实验吻合。[5] 另一方面，准确地测量声速 c_s 也可以估计出 γ 的数值。拉普拉斯的计算结果与实验吻合得很好，这在当时被认为是热质说的成功范例而广泛炫耀。

例题 4.1 *Rüchhardt 法测量 γ*

声速虽然直接与 γ 相关，但是要准确地测量它并不是很容易。因此，要准确地测量 γ 可以采用其他方法。这里介绍的 Rüchhardt 法就是一种。这个实验的装置如图 4.5 所示。一个体积为 V 的密闭容器中充满气体，容器口插有一个垂直的玻璃管，玻璃管的横截面积是 S，玻璃管中有一个质量为 m 的小球。小球的截面积正好与玻璃管相同，两者形成不透气的接触。玻璃管内壁足够光滑，使得小球在玻璃管中上下运动时没有摩擦。小球在玻璃管内上下运动时，它会改变封闭在容器中的气体的体积。当它向下运动时，气体由于受到压缩因此压强增加，从而产生更大的抵抗小球下落的力。显然，小球在垂直玻璃管中会有一个平衡位置。我们现在要讨论小球围绕它的平衡位置的小振动的频率。

由于小球的振动一般比较迅速，因此这个过程中气体可以认为是绝热的。所以，按照绝热的过程方程，气体的压强和体积的改变应当服从方程：

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

[5] 空气主要由双原子分子构成，因此它的定容摩尔热容量在常温下大约为：$(5/2)R$，相应的定压摩尔热容量为 $(7/2)R$。因此，空气的 $\gamma = 1.4$，正好比 1 大 40%。

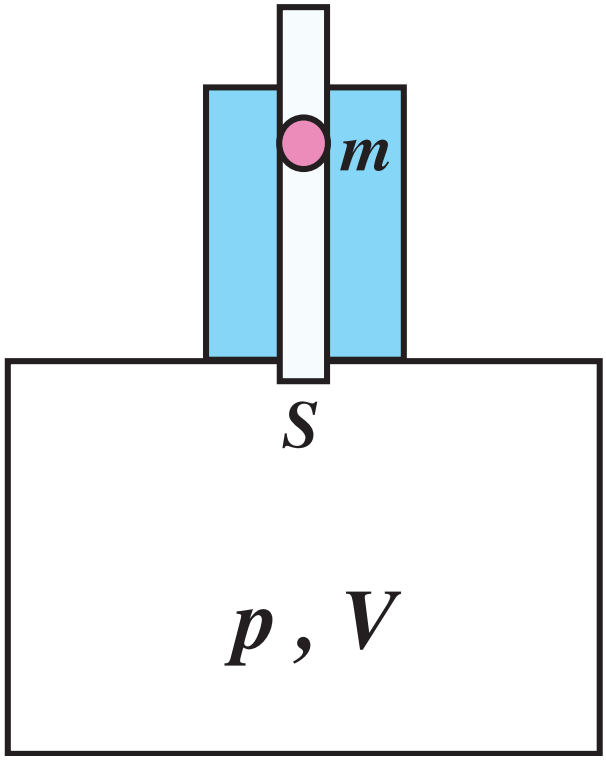


图 4.5 : Rüchhardt 法测定气体的 γ 值的示意图。

另一方面，如果小球偏离它的平衡位置的位移为 dx，那么显然有：$dV = Sdx$，因此作用在小球上的恢复力为:

$$dF = Sdp = -\frac{\gamma p S^2}{V} dx \,,$$

因此，恢复力正比于偏离平衡位置的位移。所以我们得到小球进行小振动（简谐振动）的圆频率为:

$$\omega = \sqrt{\frac{\gamma p S^2}{mV}} \,. \tag{4.27}$$

这就是我们希望得到的结果。这个结果中小球的圆频率 ω，气体的压强 p，体积 V，玻璃管的截面积 S 都是很容易测量的物理量。因此，通过这个公式可以测定气体的 γ 值。 ⋈

¶ 理想气体的很多过程可以用所谓的多方过程 来加以概括。在一个多方过程中，气体的压强和体积满足关系：

$$pV^n = C \,, \tag{4.28}$$

其中 C 为一常数，而常数 n 被称为多方指数（polytropic process）。 多方过程可以概括理想气体的很多过程。例如，等温过程可以看成是 $n = 1$ 的多方过程；绝热过程可以看

成是 $n=\gamma$ 的多方过程。事实上，如果你愿意，就连等压过程和等容过程都可以看成是 $n=0$ 和 $n=\infty$ 的多方过程。

在一个多方过程中，外界对于理想气体系统所作的攻读形式与绝热过程的功 (4.24) 完全类似，只不过将 γ 换成多方指数 n：

$$\begin{aligned} W=-\int_{V_1}^{V_2} pdV &= -\frac{p_1V_1}{n-1}\left[1-\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{n-1}\right] , \\ &= \frac{1}{n-1}(p_1V_1-p_2V_2)=\frac{\nu R}{n-1}(T_1-T_2) . \end{aligned} \tag{4.29}$$

在多方过程中，理想气体的内能变化为：

$$dU=C_VdT=C_ndT-pdV ,$$

这类 C_n 被称为多方过程的热容量。运用一下理想气体的物态方程和多方过程的过程方程，我们立刻得到：

$$C_n=C_V\left(\frac{\gamma-n}{1-n}\right) . \tag{4.30}$$

有意思的是，如果 $1<n<\gamma$，多方过程中的热容量是负的。这在物理上对应于理想气体在此种过程中气体对外做功大于它吸收的热量。因此，气体虽然吸收热量但是温度反而降低了。

§18.2 绝热大气模型

¶ 在第 3 章的第 §11 节中我们曾经提到了等温大气模型。这个模型假定大气是等温的，我们从而推出了玻尔兹曼分布。事实上，经验告诉我们，大气并不是等温的。正所谓：“人间四月芳菲尽，山寺桃花始盛开。”一般来说，高海拔的地方的温度要低一些。如果你坐飞机达到 10000 米的高空，那么飞机外面的温度往往是零下几十度。这些经验都告诉我们大气中是存在温度梯度的，只不过这个温度的差别在高度变化范围不大时并不太显著。

一种研究大气中温度梯度的模型就是所谓的绝热大气模型。这个模型对于干燥的空气还是比较好的，因为干燥的空气的导热性很差，因此可以近似认为是绝热的。利用一层气体的平衡条件：

$$dp=-\rho g dz ,$$

以及理想气体物态方程，我们得到：

$$\frac{dp}{dz}=-\frac{\bar{m}g}{k_BT}p . \tag{4.31}$$

其中 $\bar{m}$ 表示空气分子的平均质量。这个公式与等温大气模型中没有区别。唯一的区别是，现在我们认为 T 可以依赖于 z 而变。对于绝热模型，我们有：

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\gamma}{\gamma-1}\frac{p}{T} , \tag{4.32}$$

于是，我们得到：

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{\gamma - 1}{\gamma}\frac{\bar{m}g}{k_B} \,. \tag{4.33}$$

也就是说，在绝热模型中大气的温度梯度基本上是一个常数。如果我们将 $\gamma \simeq 7/5$，$\bar{m} = 29g/mol$ 代入，我们就得到：

$$\frac{dT}{dz} = -9.8K/km \,. \tag{4.34}$$

也就是说，大气的绝热模型预言大气的温度梯度基本上是每上升一公里温度降低 10K。这个数值与我们的经验基本上是相符合的。这也说明为什么山区一般比平原要凉爽一些，这一点在夏季尤其明显。当然，一个地区的气候其实是多种十分复杂的因素影响而产生的。我们这个解释只能够作为一种粗略的估计。[6]

得到了温度随高度的变化规律以后，利用理想气体绝热过程的过程方程，我们还可以很容易得到压强随高度的变化：

$$p(z) = p(0)\left(\frac{T(z)}{T(0)}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \,. \tag{4.35}$$

其中温度 $T(z)$ 随着高度 z 增加而线性减小。我们还可以得到气体的密度随着高度的变化：

$$\rho(z) = \rho(0)\left(\frac{T(z)}{T(0)}\right)^{\frac{1}{\gamma-1}} \,. \tag{4.36}$$

特别值得一提的是，按照理想气体状态方程和上面得到的声速的公式，空气中的声速将仅仅依赖于温度：

$$c_s(z) = \sqrt{\gamma p/\rho} = c_s(0)\sqrt{\frac{T(z)}{T(0)}} \,. \tag{4.37}$$

这个公式意味着，在绝热模型中，大气中的声速实际上随着高度的增加而减小。

当然，地球的大气层实际上是一个非常复杂的系统。我们这里讨论的等温模型或者绝热模型都是十分粗略的近似。它们实际上都只能够近似地运用在低空的小范围的大气层，不能够运用于大气层的整体。地球的大气从整体上讲是相当复杂的。它大致可以分为对流层（troposphere）、平流层（stratosphere）、中气层（mesosphere）、热电离层（thermosphere）等几层。图 4.6 中我们显示了地球的大气层的结构以及各层的温度变化。与我们日常气象相关的过程基本都发生在对流层。这一层的大气温度基本上符合我们绝热模型描写的规则，随着高度增加而线性减小。但是，当达到平流层时，大气中存在一个温度的上升过程。这主要是由于臭氧层正好在平流层。臭氧层吸收阳光中的紫外线使得这一层的温度出现上升。 进入中气层以后，大气的温度又开始几乎线性地下降直

[6]按照这个估计，一个飞行在一万米的飞机舱外的温度应当比起地面低大约 100K。实际的情况并没有这么低（实际上大约低 60K）。也就是说，绝热模型对于温度梯度的预言比起实际的情形要偏大了不少。其中的主要原因是由于大气中的水蒸气的影响（也就是说大气不是干燥的）。

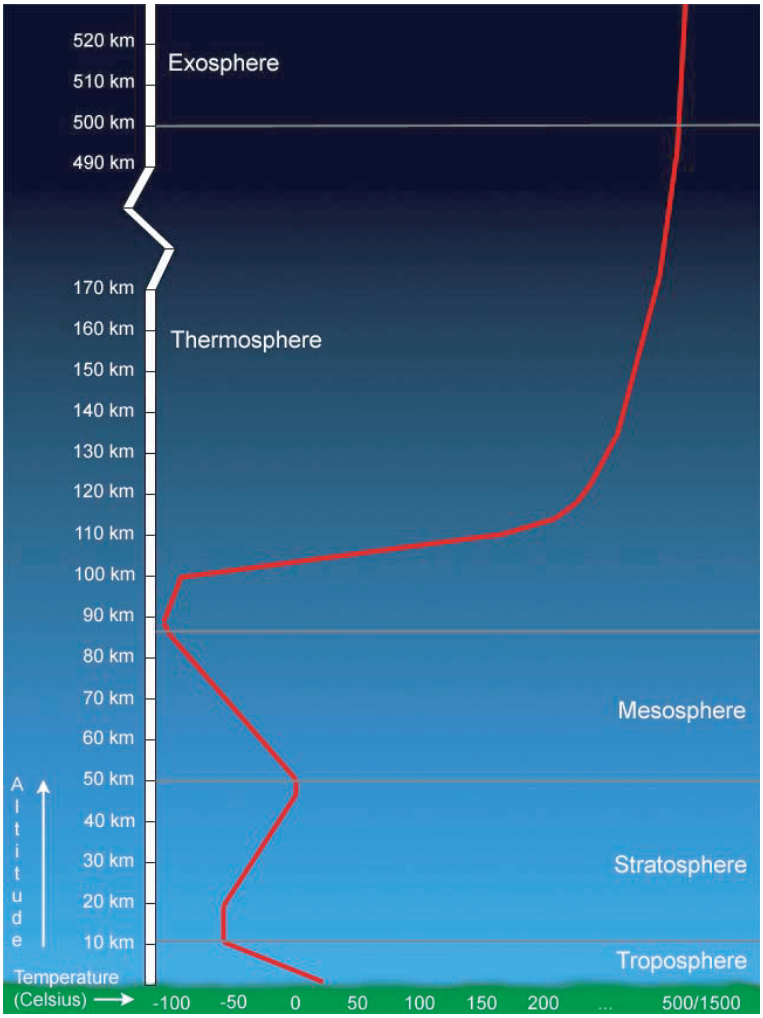


图 4.6：地球大气层的示意图。图中显示了大气层各层的高度以及温度的变化。

到热电离层。进入热电离层后，由于太阳能量的增加，大气的温度迅速上升，最高可以达到 10^3K 的量级。

¶ 这些公式的含义对于那些从事高空自由跳伞（skydiving）冒险活动的人是有切身体会的。在2001 年，一位澳大利亚的男冒险者 Rodd Millner 和一位美国的女冒险者 Cheryl Stearns 各自独立宣布，他们将在来年（2002 年）进行一次耸人听闻的冒险活动。在这此冒险活动中，冒险者将乘坐氦气球达到极高的高空－接近四万米－然后他们从高空自由下落。请注意，这个高度已经进入了地球平流层的高度。在这个高度的大气是如此稀薄，以至于为了抵御当地的低温和缺氧条件，冒险者必须穿着特制的宇航服。他们的伞仅仅是在下落到很低的地方时才打开。在伞打开之前，冒险者要在地球的大气中自由下落几万米，以此来体会自由落体的刺激。和这种冒险比起来，这些年盛行的蹦极跳简直是太“小儿科”了。当然，并不是每个人都可以成为高空自由跳伞冒险者的。

这需要十分专业的技能训练和心理训练。[7] 从技能上讲，除了一般的跳伞运动员所应当具备的素质以外，作为一个高空自由跳伞的冒险者，最为困难的地方有两条。第一，是要尽量保持身体平动，避免转动；这个道理很简单。一旦人体的旋转速度太快，人类的循环系统将无法正常工作，进而人将失去知觉和控制力，以至于到了低空的时候无法完成打开降落伞的动作。这样的后果当然是灾难性的。第二，就是要克服所谓的声障效应。所谓声障是指 一个在空气中运动的物体接近空气中的声速时所出现的特殊效应。这类效应是在人类研制高速的飞行器的过程中首先遇到的。声障不是不可突破的。目前的战斗机多数都能够超音速飞行。但是，飞行器在其速度超过声速的一小段时间内会出现比较剧烈的振动。这主要是由于一个低于声速（亚音速）的飞行器和超声速的飞行器所形成的声波是不同的。超音速飞行器产生的声波是一种激波， 而不是一般亚音速飞行器产生的普通声波。但是，作为高空跳伞的冒险者，他们要面对的第二个困难就是他们必须突破声障。尽管对于具有现代科技的飞机来说，这一点早就做到了。但是，以肉体之躯来突破声障显然不会是一件很愉快的事情。由于高空的空气阻力很小，而且当地的声速也比地面要小。[8] 大家可以很容易估计出冒险者实际上不需要太多时间就已经能够接近声障了。[9] 这是对冒险者的一次考验。通过了这个考验后，冒险者就将以超音速下落一段时间。但是问题并没有完。按照我们上面的讨论，高空的声速比较小而低空的声速比较大。因此，冒险者在随后的某个时刻会第二次遇到声障，只不过他这回是从超音速回到亚音速。经历了这两次声障考验以后，冒险者基本上就可以一帆风顺了。事实上，随着冒险者越来越接近地面，大气变得更加稠密，与此同时，空气的阻力（粘滞系数）也不断增加。因此，在冒险者下落的后程，他的下落速度实际上会减小，直至达到地面附近的收尾速度（terminal speed），这个速度大约与一辆风驰电掣的奔驰车的速度相当（大约 200km/h）。 这大约发生在距地面几千米的时候。这时，冒险者受到的重力正好与阻力平衡。他唯一需要记住的是，在适当的时候打开降落伞。总体来看，冒险者的最大下降速度发生在他/她第一次突破声障以后，这时他/她的速度应当可以达到约 1800km/h，或者说大约 500m/s。也就是说，这个时候冒险者基本上达到了（甚至超过了）气体分子的平均速率，真正实现“与分子共舞”。上述冒险活动一旦成功，将缔造若干个记录，包括最高自由跳伞记录，最高下落速度记录，肉体突破声障记录等等。这个计划曾在 2001 年被广泛报到，但是直到今天似乎也没有找到后续的报到。

[7] 强烈建议大家不要尝试。

[8] 虽然原则上讲高空的重力加速度也要小一些，但是由于高度比起地球的半径小许多，因此重力加速度比起地面仅仅稍微小一点，可以忽略这种变化。

[9] 从数量级来说，声速大约与分子运动的平均速率是同量级的。因此大约是几百米每秒。而重力加速度大约是 $10m/s^2$，因此如果忽略大气阻力，大约只需要几十秒就可以接近声障。

§19 热力学循环与热机

§19.1 热力学循环与热机效率

¶ 热机在十九世纪可是十分时髦的东东。其时髦程度和在社会上的影响程度远远超过现在的BBS，或“超女”。以蒸气机为代表的热机启动了第一次工业革命，它在短短几十年所创造的财富远远超过以往几千年。因此，在十九世纪末，工程师们趋之若鹜地去研究热机，希望尽可能地提高它的效率。

如果我们撇开形形色色的热机的具体形态，我们会发现它们有着一些重要的共同点。第一，所有的热机必须能够周而复始地运行，只要我们提供足够的燃料。也就是说，热机经历的是一种热力学循环过程。热机的工作物质的状态－如果我们用它的态参量来表达－在其状态参量空间中是一条封闭的循环曲线。第二，所有热机都必须至少与两个热源交换热量，没有一个热机能够仅仅与一个热源交换热量。第三，热机一定要能够在其循环过程中输出机械功，这也是热机之所以有用的原因。

在热力学中，我们将热机抽象为这样一种装置，它从事热力学循环过程，在一个循环过程中，它从高温热源吸收热量 Q_1，同时向低温热源放出热量 Q_2，同时对外输出机械功 W。由于热机经历的是一个循环过程，于是在完成一个整个循环过程后，热机的（确切说是热机的工作物质的）内能显然没有改变（这就是循环的定义）。按照热力学第一定律，热机从外界吸收的净热量：$Q_1 - Q_2$ 一定都转化为热机对外所做的功：

$$W = Q_1 - Q_2 \,. \tag{4.38}$$

同时，为了衡量一个热机输出的功的能力，我们定义热机的效率为：

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \,. \tag{4.39}$$

也就是说，热机的效率标志着每从高温热源吸收一份热量，热机能够输出的功的大小。

如果热机进行的整个循环过程都是可逆过程，那么我们可以令热机进行逆循环，这样一来热机就变成了一个制冷机。一个制冷机在其一个循环中，由外界对其做功 W，同时它从低温热源吸收热量 Q_2，向高温热源放出热量 $Q_1 = W + Q_2$。制冷机是需要外界输入功的。这就是为什么空调是需要用电的。衡量一个制冷机的好坏可以用制冷系数：

$$\epsilon = \frac{Q_2}{W} \,, \tag{4.40}$$

它衡量了单位输入的功所能够产生的制冷量（也就是从低温热源吸收的热量）。

§19.2 理想气体的卡诺循环及其效率

卡诺循环 （Carnot cycle）是由法国物理学家卡诺（N.L. Sadi Carnot，1796－1832）在1824 年提出的。当时蒸汽机已经被广泛地应用于各个行业。但是所有蒸汽机的效率都很

翻 版 必 究

低。于是，如何提高蒸汽机的效率成为当时时髦的行当。卡诺在 1824 年发表了他的著名论文《谈谈火的动力和能发动这种动力的机器》。在这篇论文中，他证明了（尽管他的证明是基于错误的热质说的）著名的卡诺定理（下一节要讲到），为热力学第二定律的建立起到了开创性的关键作用。[10]

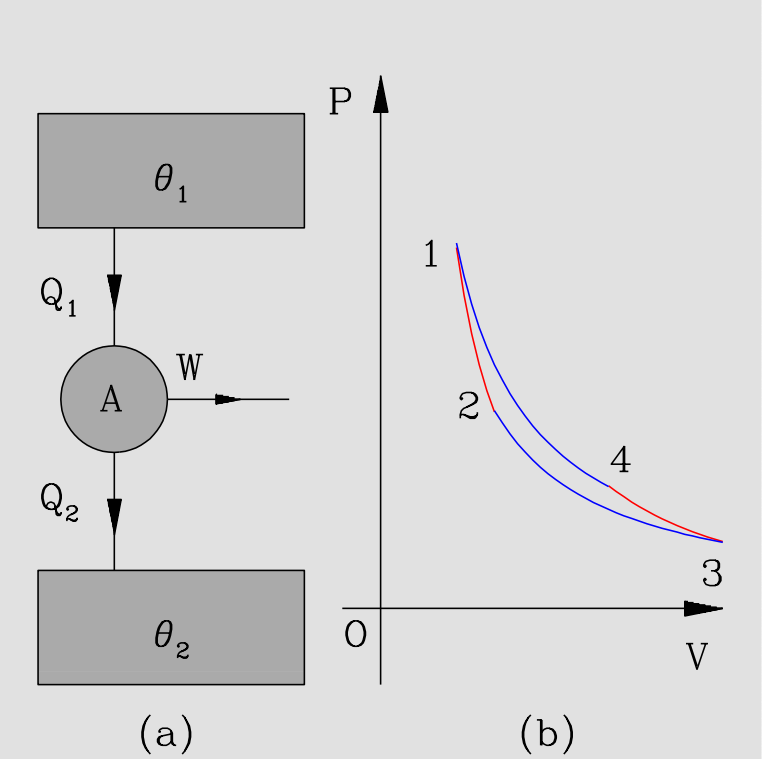


图 4.7：（a）一个 Carnot 热机的示意图，它工作于两个恒温热源之间；（b）卡诺循环在 PV 图上的表示，它由两条等温线和两条绝热线围成。

¶ 卡诺循环由一个热机工作于两个恒温热源之间的两个等温和两个绝热过程组成，参见示意图4.7(a)。在 PV 曲线上，一个 Carnot 循环如图 4.7（b）所示。对于两条绝热线，我们可以利用理想气体在绝热过程中的过程方程 (4.23) 得到：

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_4}{V_3}\right)^{\gamma-1} ,$$

另一方面，在两个等温过程中，由于理想气体的内能只是温度的函数，因此等温过程中

[10]卡诺年纪轻轻就死于霍乱。因此他的大部分手稿都被焚毁。

做的功与热量相等。于是：

$$Q_1 = \nu R T_1 \ln \frac{V_4}{V_1} \ , \quad Q_2 = \nu R T_2 \ln \frac{V_3}{V_2} \ .$$

] 上面两个式子结合起来我们得到：

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2} \ . \tag{4.41}$$

于是，我们得到以理想气体为工作物质的卡诺热机的效率 由下式给出：

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \ . \tag{4.42}$$

这说明循环的效率只依赖于高温热源和低温热源的温度（这里取了理想气体温标）。这个结论实际上是更为一般的卡诺定理（参见第 §20.2 小节）的特例， 在下一节中，利用热力学第二定律，我们将证明该效率与工作物质也无关。也就是说，热机的工作物质可以不是理想气体。

我们前面的计算假定构成卡诺循环的几个过程都是准静态的，也就是都是可逆的。如果我们令可逆卡诺热机进行逆循环，我们就得到了卡诺制冷机。它的制冷效率为：

$$\epsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \ . \tag{4.43}$$

这说明，在给定 T_1 的情形下，T_2 越小制冷效率也越小。所以，使用空调时，不要把温度调得过低。

§20 热力学第二定律

§20.1 热力学第二定律的表述

¶ 李白曰：“君不见，黄河之水天上来，奔流到海不复还；君不见，高堂明镜悲白发，朝如青丝暮成雪。”这第一句话，描写了一个纯力学的过程，水总是希望降低其势能。所以说水往低处流；第二句话则是描述了人生这个热力学过程。李白在感叹，这个过程具有某种可悲的（然而是正确的）不可逆性。这种不可逆性在自然界和人类社会中具有相当的普遍性。当然，人和社会实在太复杂了，所以我们还是研究简单一些的例子。

如果把一个高温物体与一个低温物体接触，经过一段时间二者会达到热平衡。常识告诉我们：这个过程也具有不可逆性。也就是说，如果不施加外部的影响，热是不会自动地从一个温度较低物体流向另一个温度较高的物体的；否则电冰箱和空调生产厂家就全部倒闭了。这些事实说明，制造所谓第二类永动机 的尝试也将 是徒劳的。所谓第二类永动机是指，从单一的大热源吸热而把它完全转化为功的机器。如果这是可能的话，人类

可以尝试使海洋的温度降低一个很小的量而获得几乎是用之不竭的能源。[11]但是这种尝试也象第一类永动机一样，总是以失败而告终。这使人们逐渐认识到：冥冥之中，一定是有某个新的物理规律在起作用。这个规律实际上就是热力学第二定律。最先提出热力学第二定律的是德国物理学家克劳修斯（ Rudolph Clausius ）和英国物理学家开尔文（ Lord Kelvin，原名 William Thomson ）。热力学第二定律实际上是确定了体系的一个新的态函数－熵。

热力学第二定律

- *Clausius 表述：不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其他变化*
- *Kelvin 表述：不可能从单一热源吸热把它变为有用功而不产生其他影响，即第二类永动机是造不成的*

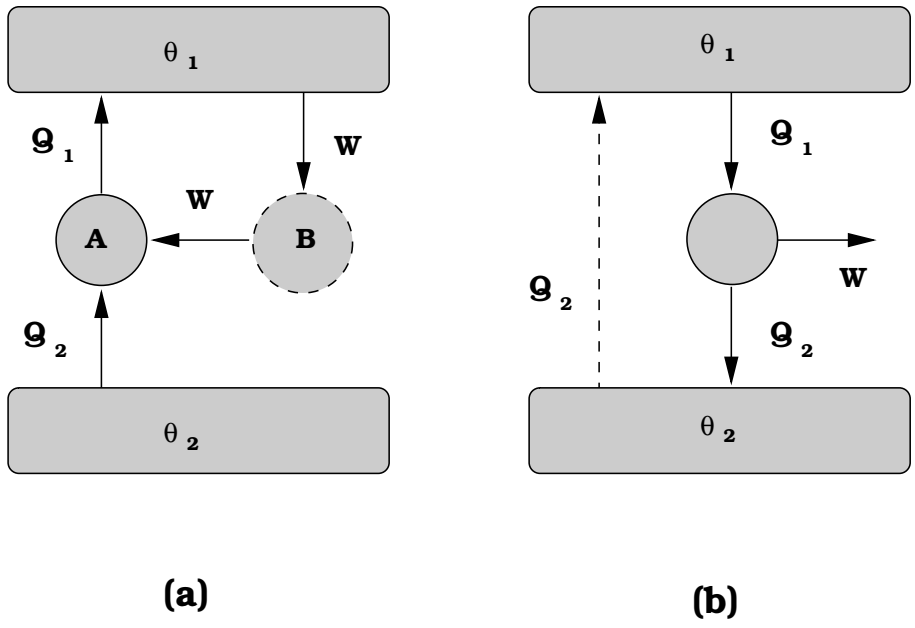


图 4.8 : 证明热力学第二定律的 Kelvin 表述与 Clausius 表述等价。

¶ 热力学第二定律的上述两种表述是完全等价的。要证明这一点，可以参照图 4.8 所示。 在图 4.8 的 (a) 中，我们假定热力学第二定律的开尔文表述不正确，也就是说，我们可以制造某个热机（在图中，我们把这个假想的热机记为 B ），它从某个单一热源 θ_1 吸热 W 并把它完全变成有用功。于是，我们可以利用这部分功来带动另一个卡诺热机 A，使得热机 A 从另一个低温热源 $\theta_2 < \theta_1$ 吸热 Q_2 而向热源 θ_1 放热 Q_1。这样一来，两

[11]还可以设想在炎热的夏天，让我们的居室的温度降低几度，这些能量还可以带动家里的电视、电脑、洗衣机等等。

个热机联合作用的结果是热量 Q_2 从低温热源被吸收并传递给高温热源 θ_1 并且没有引起其它变化，这直接与热力学第二定律的克劳修斯表述矛盾。

在图 4.8 的 (b) 中，我们假定热力学第二定律的克劳修斯表述不正确，也就是说，我们有某种方法使得热量 Q_2 可以从低温热源 θ_2 传递到高温热源 θ_1 而且不引起其它变化。我们可以取一个可逆卡诺热机，让它工作于高温热源 θ_1 和低温热源 θ_2 之间，并且在低温热源处正好放出热量 Q_2。于是，两个热机联合作用的结果是，我们从单一热源 θ_1 吸收了热量 $Q_1 - Q_2$ 并把它完全转化成有用功且没有产生其它影响，这与热力学第二定律的开尔文表述矛盾。

因此我们证明了热力学第二定律的克劳修斯表述和开尔文表述在逻辑上是完全等价的。

§20.2 卡诺定理与热力学温标

¶ 承认了热力学第二定律，我们可以来证明著名的卡诺定理：

原理 3 (Carnot,1824) *所有工作于两个恒温热源之间的热机，以可逆热机的效率为最大，并且所有可逆热机的效率都相等，它只与两个恒温热源的温度有关，与工作物质无关。*

要证明这个定理，我们可以采用类似于上面的想法。设想有高温热源 θ_1 和低温热源 θ_2。我们取两个卡诺热机 A 和 B，其中 A 是可逆卡诺热机。这两个热机分别从高温热源吸热 Q_{1A} 和 Q_{1B} 而在低温热源放热 Q_{2A} 和 Q_{2B}。它们的效率分别为：

$$\eta_A = \frac{W_A}{Q_{1A}} = 1 - \frac{Q_{2A}}{Q_{1A}} \quad , \quad \eta_B = \frac{W_B}{Q_{1B}} = 1 - \frac{Q_{2B}}{Q_{1B}} \quad . \tag{4.44}$$

我们现在要证明 $\eta_A \geq \eta_B$。

假定卡诺定理不对，即 $\eta_A < \eta_B$，为了方便起见，我们假设 $Q_{1A} = Q_{1B}$。[12]由此可知 $W_B > W_A$。于是我们可以利用热机 B 输出的功来推动热机 A 来进行逆向循环。由于热机 A 是可逆热机，它逆向循环必定从低温热源吸收热量 Q_{2A} 而在高温热源放出热量 $Q_{1A} = Q_{1B}$。同时，由于 $W_B > W_A$，所以热机 B 除了推动热机 A 逆向循环以外，还可以净向外界输出功 $W_B - W_A > 0$。于是，两个热机联合作用的结果是，我们实现了从单一热源 θ_2 吸收热量并把它完全变成有用功，同时没有带来其它变化，这与热力学第二定律的开尔文表述矛盾。因此，必定有 $\eta_A \geq \eta_B$。显然如果热机 B 也是可逆的，我们可以类似地证明 $\eta_B \geq \eta_A$。所以，所有可逆热机的效率必定相等，它只与两个热源的温度有关，与工作物质无关。这就证明了卡诺定理。

从这个证明我们看到，要使得卡诺定理成立，我们除了要求热力学第一定律以外，我们还需要热力学第二定律，否则我们是无法证明卡诺定理的。这一点是开尔文首先意识到的。

[12]这并不影响普遍性。如果在一个循环中两个热机从高温热源的吸热不相等，我们总可以调整两个热机做循环次数的比例使得在某一定次循环后，两者从高温热源吸收的热量相等

¶ 利用卡诺定理，可以定义所谓的绝对热力学温标。假定一个可逆热机工作于两个热源之间，它们的温度在某一指定温标内分别为 θ_1 和 θ_2，按照卡诺定理，

$$\frac{Q_2}{Q_1} = F(\theta_1, \theta_2) \ , \tag{4.45}$$

其中 Q_1 和 Q_2 分别为从高温热源吸收的热及向低温热源放出的热。现在考虑另一个可逆热机，它工作于一个温度为 θ_3 的高温热源及 θ_1 之间。它从 θ_3 的高温热源吸收热 Q_3 而向热源 θ_1 放出热 Q_1。按照 Carnot 定理，我们又有：

$$\frac{Q_1}{Q_3} = F(\theta_3, \theta_1) \ , \tag{4.46}$$

现在将两个热机联合工作，其净效果等效于一个单一的热机，它工作于高温热源 θ_3 和低温热源 θ_2 之间，在 θ_3 的高温热源吸收热 Q_3 并在 θ_2 的低温热源放出热 Q_2。于是，Carnot 定理再次告诉我们，

$$\frac{Q_2}{Q_3} = F(\theta_3, \theta_2) \ . \tag{4.47}$$

从上述三式中，我们可以推得：

$$F(\theta_1, \theta_2) = \frac{F(\theta_3, \theta_2)}{F(\theta_3, \theta_1)} \ . \tag{4.48}$$

由 θ_3 的任意性可知，上式只有在函数 F 取下列形式时方能成立：

$$F(\theta_1, \theta_2) = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)} \ . \tag{4.49}$$

于是，Carnot 定理指出可逆热机的效率中：

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)} \ . \tag{4.50}$$

现在我们可以定义新的温标 T，称之为绝对热力学温标，或 Kelvin 温标，或简称为绝对温标。它与上面的函数 $f(\theta)$ 成比例。于是，Carnot 定理可改写成：

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \ , \tag{4.51}$$

其中 T_1 和 T_2 分别为高温热源和低温热源的绝对热力学温度。注意，上面的定义并没有把绝对热力学温标完全确定，因为我们只要求 T 与 $f(\theta)$ 成比例，而比例系数还没有确定。通常，可以选纯水的三相点的绝对热力学温度为 $273.15K$。这样，绝对热力学温标就完全确定了。把卡诺定理的结论与上节的理想气体的卡诺循环的结论进行比较，我们发现绝对热力学温标与理想气体温标是完全一致的。我们以后也不再区分这两种温标。

§20.3 克劳休斯不等式与熵

¶ 现在我们将卡诺定理的结果推广到系统所经历的任意一个循环过程，便可以推导出著名的克劳修斯（R. Clausius）不等式。

原理 4 (Clausius,1854) *在任意循环过程中，*

$$\oint \frac{đQ}{T} \leq 0 \ , \tag{4.52}$$

其中等号仅对可逆循环过程成立。

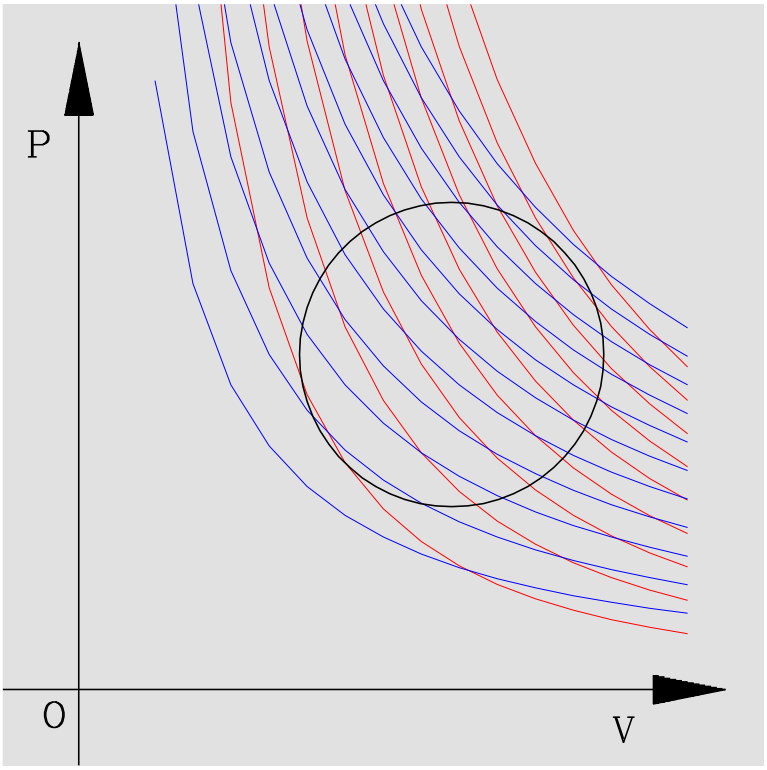


图 4.9 : 用许多微小的 Carnot 循环来逼近任意一个循环。

这个定理的证明可以通过把任意一个可逆循环过程用许多 Carnot 循环来逼近从而得到证明。参见图 4.9。

克劳修斯不等式的另一个证明的方法是假设体系与 n 个热源接触，温度分别为 T_1，T_2，$\cdots$，T_n，并且分别从这 n 个热源吸收热量 Q_1，Q_1，$\cdots$，Q_n （当 $Q_i < 0$ 时

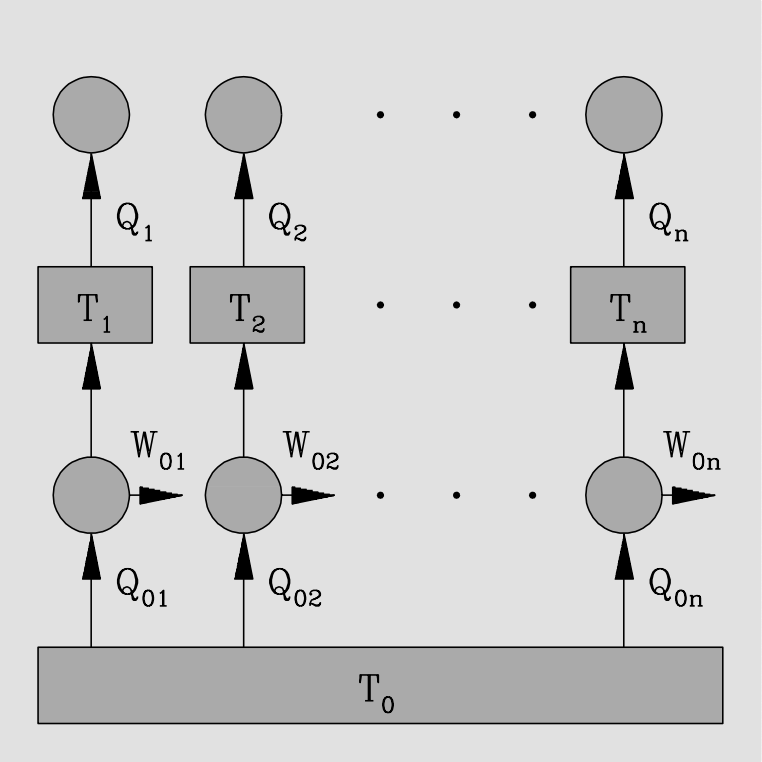


图 4.10：Clausius 不等式的证明：用许多 Carnot 热机与任意一个循环联合运行。

意味着在该热源放出热量）。构造另一个热源 T_0，并使 n 个可逆 Carnot 热机工作于 T_0 和 T_1，T_2，$\cdots$，T_n 之间，参见图 4.10。这些可逆卡诺热机分别从热源 T_0 吸收热量 Q_{01}，Q_{02}，$\cdots$，Q_{0n} 而在热源 T_1，T_2，$\cdots$，T_n 分别放出热量 Q_1，Q_2，$\cdots$，Q_n。于是，当体系和这些可逆卡诺热机经过一个联合的循环以后，净效果是我们从单一热源 T_0 吸收了热量：

$$Q_0 \equiv \sum_{i=1}^{n} Q_{0i} = \sum_{i=1}^{n} \frac{T_0}{T_i} Q_i \ , \tag{4.53}$$

其中上面第二个等式利用了卡诺定理。根据热力学第二定律的开尔文表述，$Q_0 \leq 0$。由于 $T_0 > 0$，所以我们得到：

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \ . \tag{4.54}$$

显然如果系统经历的是一个可逆过程，我们可以把上面的 Q_i 换成 $-Q_i$ 并得到同样的不等式。所以对于可逆过程必定有：

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad . \tag{4.55}$$

最后，如果系统经历一个任意的循环过程（可以与无穷多个热源接触），则只要将上面的求和取极限换成积分即可。这样我们就证明了克劳修斯不等式。

¶ 当过程是可逆的时候，由积分与路径的无关性，说明可以定义一个态函数熵（Entropie）：

$$S - S_0 = \int_{(P_0)}^{(P)} \frac{dU - đW}{T} \quad . \tag{4.56}$$

其微分表达是：

$$TdS = đQ = dU - đW \quad . \tag{4.57}$$

注意，虽然熵是通过可逆过程定义的，但是它是态函数，与过程无关。从数学意义上讲，态函数熵的存在说明：虽然 $dU - đW$ 并不是一个全微分，但是乘上一个积分因子后就变成了全微分， 这个积分因子就是 $1/T$，而相应的全微分就定义了态函数熵。需要注意的是，在热力学中定义的熵只能够确定到相差一个常数。也就是说，在热力学范畴内，熵的绝对数值，或者说公式 (4.56) 中的熵常数 S_0 是无法确定的。但是，任何一个过程中熵的改变是完全确定的。

相比较而言，在统计物理里面，特别是在量子的统计物理里面，按照玻尔兹曼的定义 (3.66)，我们可以确定一个绝对的熵。可以论证，这两个熵的定义是一致的。在下一小节中，我们将选择一些具体的过程来计算熵的变化。我们会发现利用热力学定义的熵和利用玻尔兹曼公式定义的熵会得到相同的结果。

§20.4 熵增加原理

¶ 根据前面的讨论，我们可以得到一个非常著名的原理：熵增加原理：

原理 5 *当体系由一个平衡态经绝热过程到达另一个平衡态时，体系的熵永不减少。如果过程是可逆的，它的熵不变；如果过程是不可逆的，它的熵增加。*

熵增加原理的证明是十分简单的。假定体系在任意一个微小的过程（可以是可逆的或不可逆的）中吸收的热量为 $đQ$，温度为 T；我们将初态与终态间用另一个可逆的准静态过程连接起来，在可逆准静态过程中吸收的热量为 $đQ_r$。按照克劳修斯不等式，我们有：

$$\frac{đQ}{T} - \frac{đQ_r}{T} \leq 0 \quad . \tag{4.58}$$

但是根据熵的定义，在可逆准静态过程中 $đQ_r = TdS$，于是我们得到：

$$đQ \leq TdS \ , \tag{4.59}$$

其中等号对应与可逆过程而不等号对应于不可逆过程。所以，如果过程是绝热的，我们得到 $dS \geq 0$，这就是熵增加原理。

需要指出的是，实际上有许多理由相信熵增加原理的应用范围远远比我们这里所讲的要宽泛。实际上它在非平衡态统计中起十分重要的作用。因此，可以认为它是自然界中与热力学第二定律等价的一个基本原理。

¶ 下面我们对于熵的定义和熵增加原理给出几点评论。

- 我们借助克劳修斯不等式中的等号情形，也就是对应于可逆过程的情形，定义了态函数熵。但是，千万不要忘记熵是一个态函数。一旦系统的初态和末态给定，那么系统在两个状态间的熵的差也就给定了。这个熵差不依赖于系统如何从初态变化到末态。对于一个无穷小过程，我们有：

  $$dS \geq \frac{đQ}{T} \ .$$

  其中等号对应于可逆过程，大于号对应于不可逆过程。但是，在初态末态（只要都是平衡态）给定的情形下，实际上 dS 是固定的，不管这个无穷小过程是可逆还是不可逆。因此，上面这个式子的正确理解应当是，可逆过程中的 $(đQ)_{rp} = TdS$，而不可逆过程中的 $(đQ)_{ip} < (đQ)_{rp} = TdS$。也就是说，无论是可逆过程还是不可逆过程，它们的 dS 是相同的，是不依赖于过程的量。真正依赖于过程的量是 $đQ$。不可逆过程中的 $đQ$ 要小。

- 按照热力学第一定律，无论是可逆还是不可逆过程，我们有：$đQ = dU - đW$。由于 dU 也是完全微分，也是不依赖于过程的量。因此，真正依赖于过程的量也可以认为是 $đW$。因此，$(đQ)_{ip} < (đQ)_{rp}$ 也可以表述为：$(đW)_{ip} > (đW)_{rp}$。

- 我们前面讨论元功的时候曾经提到过，原则上只有在无穷小的准静态过程（因而是可逆过程）中的元功可以用系统的状态参量及其微分的形式给出。一个一般的不可逆过程中的元功原则上是无法计算的，因为在过程中系统可能根本不处于平衡态，因此也就无法用态参量描写。以一个简单的 PVT 系统为例，我们有：$(đW)_{rp} = -pdV$，和 $(đW)_{ip} > -pdV$。

- 综合以上的讨论，对于一个 PVT 系统的无穷小过程，只要它的初态和终态都是平衡态，我们就一定有：

  $$dU = TdS - pdV \ . \tag{4.60}$$

  这就是一个 PVT 系统的热力学基本微分方程，它结合了热力学第一和第二定律。如前所述，由于不可逆过程中的功一般不能用 $-pdV$ 来表达，因此，对于一个无穷小的不可逆过程，我们不能写：$dU \leq TdS - pdV$；而应该写为：$dU \leq TdS + đW$。这一点在很多书中都表述得不够清楚。

- 我们对于热力学第二定律和熵的引入是采用了比较符合历史发展的做法，即借助于卡诺循环和卡诺定理来定义熵。这种方法可能并不是逻辑上最为优美的。事实上也存在其他更为公理化的方法来引入熵。例如，通过热力学第二定律的普朗克表述或 Carathéodory 表述也可以证明熵这个态函数的存在 [5]。

§20.5 克劳修斯热力学熵与玻尔兹曼统计熵的一致性

¶ 在第 3 章的第 §13.4 小节中我们曾经利用统计物理的方法给出了玻尔兹曼统计熵的定义，也就是著名的玻尔兹曼关系 (3.66)；这一章中，我们又通过宏观热力学的研究，引入了克劳修斯的热力学熵。这一小节中，我们将举例说明这两个关于熵的定义是一致的。我们的说明并不是一个“证明”，但是，我们将尽可能演示它们一致性的各种体现。

例题 4.2 *理想气体的熵函数。*

对于理想气体，我们有： $dU = C_V dT$，$pV = nRT$，*所以根据 PVT 系统的热力学基本微分方程 (4.60)，克劳修斯熵的微分可以写成：*

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \nu R \frac{dV}{V} \quad , \tag{4.61}$$

将上式积分（注意理想气体的热容量也只是温度的函数）得到：

$$S(V,T) = \int \frac{C_V}{T} dT + \nu R \log V + S_0 \quad , \tag{4.62}$$

其中 S_0 *为一积分常数。如果用压强和温度来表达，理想气体的熵为：*

$$S(p,T) = \int \frac{C_p}{T} dT - nR \log p + S_0 \quad , \tag{4.63}$$

当温度的变化范围不大以至于理想气体的热容量可以看成常数时，以上两式可以简化为：

$$\begin{aligned} S(V,T) &= C_V \log T + nR \log V + S_0 \quad , \\ S(p,T) &= \int C_p \log T - nR \log p + S_0 \quad , \end{aligned} \tag{4.64}$$

这就是按照克劳修斯熵的定义得到的结果。

如果我们试图计算具有固定温度和体积的理想气体的玻尔兹曼熵，我们就必须计算经典理想气体的微观态数目 Ω。[13] *又由于理想气体的分子之间是完全独立的，因此：* $\Omega \simeq \omega^N$，*其中* ω *是一个气体分子的微观状态数目。正如我们提到过的，这类物理量实际上隐含着一个量子的概念，即我们必须假设粒子的能量不是连续的，而是量子化的。按照前面提到的量子力学的基本关系，也就是著名的海森堡不确定性（测不准）关*

[13] 为了简化讨论，我们这里计算的是单原子分子理想气体的熵。也就是说，我们只考虑平动自由度。当然，类似的结论也可以推广到一般的理想气体。

翻 版 必 究

系，一个量子化的粒子在每一个自由度上的动量和坐标的不确定量的乘积是一个常数。换句话说，在粒子的每一维运动的 $q_i - p_i$ 平面上，量子化使得粒子由这个平面上的一个几何点（同时具有确定的坐标和动量）变成一个面积大约是 h 的一个小面积元。所以，一个粒子的状态数目就正比于它的在相空间所占据的典型体积。这个相空间的体积又可以分为两个因子的乘积，一个因子是坐标空间的体积 V，另一个是粒子在动量空间所占据的典型体积。由于一个分子的典型动量 $p_x \propto T^{1/2}$，因此它在三维动量空间所占据的典型体积就正比于 $T^{3/2}$。因此，整个粒子体系的相空间体积就正比于 $V^N T^{3N/2}$。所以我们得到它的熵应当可以写为:

$$S = S_0 + \nu R \ln V + C_V \ln T \,, \tag{4.65}$$

其中我们运用了 $C_V = (3/2Nk_B$。由此我们看到，理想气体的玻尔兹曼熵的表达式与克劳修斯熵的表达式具有完全一样的体积、温度依赖关系。两者之间顶多相差一个常数。由于在热力学的计算中，我们仅仅涉及到熵的变化，因此两种关于熵的定义计算出的熵差必定是相同的。 ⋈

例题 4.3 理想气体的绝热自由膨胀过程。

在这个过程中，理想气体的体积从 V_1 绝热自由膨胀到 V_2，我们来计算这个过程中的熵的改变。由于理想气体的内能没有改变（绝热所以 $Q = 0$，自由膨胀所以 $W = 0$，因此 $\Delta U = 0$ ）而理想气体的内能只是温度的函数，所以在此过程中理想气体的温度也不变。利用理想气体的熵的表达式 (4.62)，我们得到:

$$\Delta S \equiv S_2 - S_1 = nR \log \frac{V_2}{V_1} \quad . \tag{4.66}$$

由于 $V_2 > V_1$，所以在这个绝热过程中熵的改变大于零，与熵增加原理一致。

如果按照玻尔兹曼公式 (3.66) 定义的统计熵来计算，由于对于一个气体分子来说，它能够取的量子态的数目正比于它能够运动的体积，因此，自由膨胀过程中每个分子的可能量子态数目变为原先的 (V_2/V_1) 倍。于是，利用玻尔兹曼公式得到的熵的变化与上面利用热力学方法得到的结果完全相同。这只是说明玻尔兹曼统计熵与克劳修斯定义的热力学熵是完全一致的（仅仅相差一个常数）。 ⋈

例题 4.4 理想气体的混合过程。

这个过程我们在上一章中从玻尔兹曼熵的角度讨论过（参见第 §13.4 小节中的图 3.12）。如果利用克劳修斯的热力学熵来计算这个过程的熵的变化，直接利用公式 (4.62) 我们得到:

$$\Delta S = 2Nk_B \ln 2 \,. \tag{4.67}$$

此结果与第 §13.4 小节中利用玻尔兹曼熵计算的结果完全一致。 ⋈

虽然我们并没有在最普遍的情形下来证明玻尔兹曼熵和克劳修斯熵的一致性，但是上面的几个例子至少已经显示了一个侧面。我们今后将假定这两个熵的定义是一致的，除了可能的熵常数以外。

§21 关于热力学第二定律和熵增加原理的讨论

¶ 热力学第二定律、熵的概念和熵增加原理是平衡态热力学的核心内容。同时，由于熵的概念的抽象性，自它提出以来一直给人们造成一些困扰。人们提出过许多针对它的佯谬、诘难。在解决这些困扰和佯谬的过程中，人们也进一步加深了对于热力学第二定律和熵的概念的认识。这里我们将简要讨论几点。

¶ 我们首先来讨论所谓的洛施密特诘难，或者说微观运动的可逆性与宏观热力学过程的不可逆性之间的矛盾，有时候又称为时间箭头的方向性。这个诘难首先是洛施密特（L. Loschmidt）在 1876 年提出的。他主要针对的是当时玻尔兹曼证明的 H 定理。玻尔兹曼在 1871 年证明了一个由流体分子（非平衡的）分布函数构造的函数 H 永远随着时间减小。在流体系统达到平衡时，这个函数达到极小值。这就是所谓的 H 定理。玻尔兹曼构造的这个奇特函数实际上就是气体系统的熵的负数：$H = -(S - S_0)/k_B$，其中 S_0 是某个特定的熵常数。因此，所谓系统的 H 函数永远随时间减小，就是系统的熵单调随时间增加，即熵增加原理的一个特例。

但是另一方面，按照分子动理论的基本思想，系统是由微观粒子构成的，它们的运动遵从经典的牛顿定律。而牛顿运动方程对于时间来说是可逆的。也就是说，如果你将按照牛顿运动方程运动的力学体系的所有动量反号，时间也反号，那么系统仍然遵循同样的牛顿方程。也就是说，微观粒子的运动对于时间箭头的方向性是无所谓的。对于一个微观粒子的机械运动来说，时间正向或反向流逝都是一样的。但是，宏观系统却不是这样。熵增加原理给出了时间箭头的一个确定方向，反过来则是违反熵增加原理的。洛施密特的诘难就是，既然微观运动是可逆的，而按照分子动理论的基本思想，宏观物理量都是微观物理量的平均，为什么宏观系统会出现不可逆性，或者说为什么宏观系统具有指定的时间箭头的方向而微观粒子的运动没有？

玻尔兹曼对于这个诘难的反驳是基于概率的一个解释，尽管这并不是他的初衷。玻尔兹曼最初的宏愿是通过纯力学的方法建立统计物理（分子动理论）。换句话说，他曾经试图将热现象完全建构在纯粹的牛顿力学的基础之上而不引入另外的假设。他正是抱着这样的理想去证明 H 定理的。但是，随着他对于洛施密特诘难的研究与反驳，他自己也逐渐认识到，热力学和统计物理的规律实际上并不能从纯力学的规律推导出来，在某个地方，理论中必须引入统计性的假设。在现代统计物理的理论框架中，这个假设可以选为等概率原理（参见第 §13.3 小节）。没有这样的一个统计性的原理－请特别注意，这个原理是不能够从力学规律推导出来的，它是独立于力学的原理－我们无法从力学出发得到热力学的任何结论。

我们知道热力学熵与前一章定义的统计熵是一致的。所以，熵增加原理可以理解为一个孤立系总是倾向于向具有更多微观态的状态演化。或者换一句话说，由于微观态的等概率原理，孤立系统总是以极大的概率向微观态数目较大（熵较大）的状态变化而不是相反。

这件事情本身是很好理解的。大概率的事件总是比较容易出现，所以熵增加的过程总是自发进行的。但是，我们生活中经常也遇到小概率事件的发生。例如中央气象台如果报某天降水概率为 80%，我们都知道，那 20% 的“小概率事件”总是会出现的。我们也知道飞机失事的概率是很小的，但是我们每年都能够从电视上看到这类“小概率事件”报道。但是，在热力学和统计物理中，使得孤立系统熵减少的这种“小概率事件”似乎总是不出现，以至于熵增加原理能够称为一条原理。我们从没有观察到例外的发生。这内在的原因就是我们上一章（参见第 §13.3 小节）曾经讨论过的，使得系统熵取极大的状态的概率比起其他情况的概率要大得多得多。或者说，熵极大的状态是个极其尖锐的极大值，这就使得熵极大的状态相对于其他状态来讲，出现的概率要大太多的数量级。其结果是在真实世界中，我们总是观察到使得熵取极大的状态，而观测不到那些例外。因此，玻尔兹曼对于洛施密特诘难的解释就是，那些使得孤立系熵减小的情况尽管是可能的，但是它们出现的概率太小以至于在实际中根本不会出现。

作为一个例子，我们来估计一下一个教室中的气体分子完全运动到教室的前半边的概率。我们可以认为每一个气体分子在教室前半边的概率是 1/2，由于我们教室中大约有 10^{24} 个气体分子，因此所有分子都跑到教室前半边的概率是 $2^{-10^{24}}$，这大约只有 $10^{-10^{23}}$。这个概率比起中乐透奖、中国足球队出线、飞机失事、海枯石烂等等我们通常认为的“小概率”还要小很多。

¶ 第二个关于热力学第二定律的诘难是所谓的麦克斯韦妖（Maxwell's demon）。这个特殊的装置是麦克斯韦首先提出的。我们设想两个气体容器 A 和 B 盛有压强、温度都相同理想气体，两容器之间有一个（宏观大小的）可控阀门。在这个阀门上我们安装一种特殊装置，它允许容器 A 中运动速率较大的气体分子通过阀门进入容器 B；同时允许 B 中运动速率较小的气体分子通过阀门进入容器 A。这样一来，经过一段时间，容器 A 中的分子的平均动能就会小于容器 B 中分子的平均动能，也就是说两个容器之间会自动产生温度差。这是与热力学第二定律矛盾的。能够完成这种特殊功能的阀门就称为麦克斯韦妖。

显然，麦克斯韦妖必须有鉴别分子运动速率的本领。否则，它就无从判断是否让一个分子通过阀门。因此，麦克斯韦妖是无法独立工作的。它必须仰仗某种“照明装置”，这些额外的装置能够测量分子的速率并通知麦克斯韦妖。因此，气体加上麦克斯韦妖并不能构成闭合系统。为了获取气体分子的运动信息，实际上必须有额外的装置来辅助。这些额外装置的运行实际上会产生熵增，以至于气体加上麦克斯韦妖加上额外需要的装置的总的熵仍然是增加的。因此，这并不违反热力学第二定律。

¶ 最后让我们来讨论气体混合中的吉布斯佯谬问题。关于两种气体混合过程中的熵增加

我们已经多次讨论过了。按照第 §13.4 小节和上一小节的讨论，这个熵增加的数值为：

$$\Delta S = 2Nk_B \ln 2 \,,$$

其中 N 是每一种气体的分子数目。但是，这个结果只适用于两种不同气体分子之间的混合。如果原先混合之前的两种气体是同一种气体，那么当我们将它们中间的隔板撤去，两种同样的气体还有混合熵变吗？按照常理推断，如果两个容器中是完全同样的气体，是否撤去隔板应当没有任何影响，也就是说应当没有熵变，即：$\Delta S = 0$。但是，如果之间照搬我们上面计算混合熵的推理，似乎又会得到非零的熵变。这个看似矛盾的结果就称为吉布斯佯谬。

正确的答案是，如果同样气体混合，应当没有熵变。换句话说，上述混合熵的公式仅仅适用于两种不同的气体。它不能适用于两种同样的气体。造成这个佯谬的根源是，在利用玻耳兹曼公式计算系统的微观态数目（它的对数就是熵）的时候，我们没有考虑到一个重要的量子效应。这就是所谓的量子的全同性原理。这个原理是说，微观的全同粒子（例如都是氮气分子）在原则上是不可区分的。这个原理对于计算体系的微观态数目 Ω 有重要影响。如果气体分子是可以区分的，那么当两个分子交换位置的时候应当被记为不同的状态；但是，如果分子是不可区分的（全同的），那么两个分子交换位置的时候应当不算新的状态。换句话说，原先我们计算气体状态数目时，实际上多算了 $N!$ 倍（也就是 N 个粒子的全排列数目）。对于不同气体的混合，这个结果并不改变，因为：

$$\frac{\Delta S}{k_B} = \ln \frac{(2V)^{2N}}{N!N!} - 2\ln \frac{V^N}{N!} = 2N \ln 2 \,, \tag{4.68}$$

但是对于相同气体的情形，我们有：

$$\frac{\Delta S}{k_B} = \ln \frac{(2V)^{2N}}{(2N)!} - 2\ln \frac{V^N}{N!} = 0 \,, \tag{4.69}$$

其中我们利用了 Stirling 公式（参见公式 (3.14)）。于是我们看到，所谓的吉布斯佯谬是由于量子的全同性造成的。正确地处理量子的全同性之后，所谓的吉布斯佯谬也就化解了。

§22 热力学基本微分方程

¶ 作为这一章的最后，我们总结一下这一章的主要结论。如果我们考虑热力学体系所经历的一个微小的准静态过程，热力学第一定律和热力学第二定律结合可以写成：

$$dU = TdS + đW = TdS + \sum_{i=1}^{r} Y_i dy_i \,, \tag{4.70}$$

其中 dU 是体系内能的微分改变，T 为体系的绝对温度，dS 为体系的熵的微分改变，$đW$ 为外界对体系所做的功。在准静态过程中，这个功可以用体系的态变量（广

义力和广义位移）表示。这就是平衡态热力学中最核心、最重要的方程，它被称为热力学基本微分方程，它基本上浓缩了我们这一章的所有内容，它也是平衡态热力学的基础。我们下一章的所有讨论都是基于这个方程。



总结与相关阅读

这一章是最漫长的一章，也是十分重要的一章。我们从宏观的描述方法出发，讨论了热力学的基本理论框架。这一章中的主要内容，即热力学第一和第二定律无疑是热力学理论中最为核心的内容，同时也是经典物理学中重要的组成部分。在有了一定的分子动理论和统计物理的基础后，我们对于热力学理论的理解也因而可以从宏观和微观两个方面入手，这两个相辅相承的方面使得我们对于热力学理论的理解更加全面和深入。因此，我试图在发展宏观热力学理论框架的同时，从分子动理论的角度出发来理解热力学定律。例如，我们以举例的方式讨论了热力学的克劳修斯熵与统计物理的玻尔兹曼熵的一致性。至此，我们对于热力学第零、第一、第二定律所确立的态函数（温度、内能、熵）都有了统计（微观）的诠释。

这一章的难点是热力学第二定律，特别是熵的概念的引入。我们对于这部分内容的讲述是按照最标准的方法（也基本上是历史的顺序）进行的。这当然不是引入熵函数的唯一方法，也许也不是逻辑上最为优美的方法，但是我个人觉得按照这种方法讲述最能够体现人们对于熵这个概念的逐步认识过程，而这是一个普通物理课程所应当强调的。希望了解更加系统、理论化的热力学描述的同学可以参考相关的书籍 [2, 5]。

热力学中会涉及到多元函数微积分的内容，特别是偏微商的变换。对于这些内容不熟悉的同学可以参考本讲义后面的附录。

第五章　热力学理论的应用

本章提要

- 均匀系的热力学（§23）
- 相变热力学（§24）
- 多元系的热力学简介（§25）

本章中，我们将讨论热力学理论的一些经典应用。热力学理论具有高度的普适性。因此，它的运用范围是十分广泛的。我们这里不可能含盖所有的应用。我们甚至无法涉及其中一些最为重要的应用。如果读者有兴趣，可以参考相关的专门书籍或研修其他的相关课程。我们的讨论将分为三个主要方面：首先我们讨论单元均匀系的热力学；其次我们讨论单元复相系的热力学；最后我们对于多元系的热力学和作一个简介。

§23 单元均匀系的热力学

§23.1 热力学势与麦克斯韦关系

¶ 我们首先讨论由两个独立参数描写的简单 PVT 系统。这时，外界对体系的功只有体积功，按照热力学基本微分方程：

$$dU = TdS - pdV \quad . \tag{5.1}$$

这个方程可以看成是内能以熵和体积为独立变数（ (S,V) ）时的标准微分表达式。因为内能是态函数，所以 dU 是一个全微分。内能态函数的混合偏微商与次序无关意味着：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \quad . \tag{5.2}$$

这种类型的关系称为麦克斯韦（ Maxwell ）关系，或简称麦氏关系。它体现了态函数的全微分应满足的性质。

有时需要把热力学基本微分方程用其他独立参数表达。这可以通过勒让德变换（Legendre）来方便地实现。[1]比如说，如果想用 (S,p) 做独立变数，我们有：

$$d(U+pV) \equiv dH = TdS + Vdp \ , \quad H = U + pV \ , \tag{5.3}$$

其中 $H = U + pV$ 为体系的焓。类似地，我们还可以利用勒让德变换，将热力学基本微分方程换成以 (T,V) 或 (T,p) 为独立变数的微分方程：

$$d(U-TS) \equiv dF = -SdT - pdV \ , \quad F \equiv U - TS \ , \tag{5.4}$$

$$d(U+pV-TS) \equiv dG = -SdT + VdP \ , \quad G \equiv U - TS + pV \ . \tag{5.5}$$

这里我们引入了另外两个态函数，即体系的（亥姆霍兹）自由能（Helmholtz free energy）$F = U - TS$ 和体系的吉布斯函数（Gibbs free energy），它又被称为吉布斯自由能或自由焓：$G = U + pV - TS$。这些热力学函数被统称为热力学势。[2]由于上述热力学势全都是态函数，我们可以得到一组麦克斯韦关系：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \ , \tag{5.6}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \ , \tag{5.7}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \ . \tag{5.8}$$

麦克斯韦关系的重要意义在于，它能够把一些不容易测量的偏微商与一些可以直接实验测量的偏微商（与物态方程和热容量联系着的偏微商）联系起来。

¶ 上面给出的 PVT 系统的基本热力学微分方程假定了我们所考察的系统是一个具有固定粒子数的闭系。如果系统的粒子（摩尔）数是可以变化的（这种情形会出现在相变或者化学反应中），我们需要重新推导系统的热力学微分方程。下面我们推导一个单元开系的热力学基本微分方程。考虑一个开放的均匀系，它所含的物质量可以发生变化（例如水，可以汽化成水蒸气）。对于一个摩尔的该物质，我们有它的热力学基本微分方程（由于是固定的一摩尔物质，所以可以用无物质变化的方程）：

$$du = Tds - pdv \ , \tag{5.9}$$

[1] 熟悉分析力学的读者应当记得：当我们从一个力学体系的拉各朗日量变换到哈密顿量时，采用的就是勒让德变换。

[2] 自由能的名称源于下列事实：考虑一个等温过程，很容易证明在等温过程中，体系所能对外做的最大功等于体系自由能（而不是内能）的减少。因此称之为自由能以区别于内能，因为内能中有一部分不能完全变成功输出，而自由能的减少量可以完全变成功输出。类似地，可以证明在等温等压过程中，体系所能对外做的最大非体积膨胀功等于体系吉布斯函数（又称为吉布斯自由能）的减少。

其中 u，s 和 v 分别为一摩尔该物质的内能、熵和体积。那么对于 n 摩尔的物质，我们有：

$$\begin{aligned} dU &\equiv d(nu) = udn + ndu = udn + n(Tds - pdv) \\ &= (u - Ts + pv)dn + TdS - pdV = TdS - pdV + \mu dn \ , \end{aligned} \tag{5.10}$$

其中 $\mu = u - Ts + pv$ 为一摩尔该物质的吉布斯函数，即化学势。我们下面会看到，化学势的高低决定了化学反应和相变的进行方向。公式 (5.10) 就是一个开放的单元均匀系的热力学基本微分方程。

¶ 如果要在内能 U 的微分方程中也以 (T,V)（而不是 (S,V)）为独立变数，我们就必须把熵的微分表达式带入：

$$dU = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\right] dV \ ,$$

于是，我们得到：

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \ , \tag{5.11}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \ , \tag{5.12}$$

其中在得到第二个式子时，我们利用了麦克斯韦关系：$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$。运用理想气体状态方程，我们立刻发现，对理想气体而言，$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$，即理想气体的内能只是温度的函数。这印证了我们前面提到（参见第 §17.2 小节开头）的一个事实：定义理想气体只需要理想气体状态方程就足够了，满足理想气体状态方程的体系的内能必定只是温度的函数，与体积无关。

¶ 类似地，对于理想气体的定压热容量，我们可以得到：

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \ , \tag{5.13}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \ . \tag{5.14}$$

另外，利用偏微分的换元公式（参见附录公式 (A.27)）：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \ , \tag{5.15}$$

我们可以证明:

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \ . \tag{5.16}$$

这个式子把两个热容量的差与物态方程的量联系起来，还可以用膨胀系数 α 和等温压缩系数 κ_T 来表达：

$$C_p - C_V = \frac{VT\alpha^2}{\kappa_T} \ . \tag{5.17}$$

其中的膨胀系数和压缩系数的定义为：

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \ , \quad \kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \ . \tag{5.18}$$

由于公式 (5.17) 的等号右边总是大或等于零的，[3] 因此我们发现 C_p 总是不小于 C_V 的。对理想气体而言，我们得到大家熟知的关系 $C_p - C_V = nR$。

§23.2 均匀系热力学函数的确定与特性函数

¶ 对于一个 PVT 系统，它的物态方程可以通过测量其膨胀系数和等温压缩系数得到。如果我们有了它的物态方程：

$$V = V(p,T) \ , \tag{5.19}$$

那么由焓的微分关系：

$$dH = C_p dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dp \ , \tag{5.20}$$

我们可以积分得到体系的焓:

$$H = H_0 + \int C_p dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] dp \ , \tag{5.21}$$

有了焓及物态方程，内能便也得到了。事实上，我们只需要知道 C_p 在某个给定压强的值。这是因为 C_p 对于压强的偏微商满足：

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p \ , \tag{5.22}$$

其中我们再次利用了麦氏关系。于是，定压热容量对压强的依赖关系完全由物态方程所决定。也就是说：

$$C_p = C_{p0} - T\int_{p_0}^{p}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p dp \ , \tag{5.23}$$

其中积分是沿着固定温度 T 进行的。体系的熵函数也可以从定压热容量及物态方程求出。这时，我们利用：

$$dS = C_p\frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \ , \tag{5.24}$$

求积分便可以得到熵。有了态函数 H 和 S，均匀系的热力学平衡性质就完全确定了。所以，在 PVT 系统中，只要实验测定了物态方程和在某一个固定压强下的定压热容量 作为温度的函数，就可以确定体系的所有热力学函数和热力学性质。

[3] 在下一章中我们会看到，等温压缩系数 κ_T 是大或等于零的，这是平衡的稳定性的要求，见第 §24.1 节。

¶ Massieu 曾经证明了，在独立变量的适当选取下，只要已知一个热力学函数，就可以把一个均匀系的热力学平衡性质完全确定，这样的函数（以及与之对应的适当选取的独立变量）称为特性函数。我们很容易证明，内能 U 是以熵 S 和体积 V 为独立变量的特性函数。因为假定内能作为熵和体积的函数形式 $U(S,V)$ 为已知，那么由热力学基本微分方程知：

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad , \quad -p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad . \tag{5.25}$$

所以温度 T 和压强 p 作为 S 和 V 的函数形式也知道了。如果从中消去熵 S，我们便得到了物态方程，即体积 V 作为温度 T 和压强 p 的函数；如果从中消去 V，我们便得到熵 S 作为温度 T 和压强 p 的函数。将体积 V 和熵 S 作为温度 T 和压强 p 的函数代入内能，我们就得到了内能作为温度 T 和压强 p 的函数。有了内能和熵的表达式，体系的热力学平衡性质就完全确定了。所以我们可以说：内能 U 是以熵 S 和体积 V 为独立变量的特性函数。

显然，特性函数与独立变量的选取有关。对于一个 PVT 体系而言，可以证明相应于独立变量 (S,p)，(T,V) 和 (T,p) 的特性函数分别为体系的焓 H，自由能 F 和吉布斯函数 G。

¶ 对于单元均匀系而言，每摩尔的吉布斯函数被称为化学势（ chemical potential ）μ：

$$G(T,p) \equiv n\mu(T,p) \quad , \tag{5.26}$$

其中 n 为摩尔数。[4] 这是一个非常重要的物理量，它在研究相变和化学反应中起非常重要的作用，这在我们后面的课程中将要讲到。

例题 5.1 *理想气体的热力学函数*

为简单起见，我们考虑一摩尔的理想气体。由于理想气体的内能 $U = U(T)$ 只是温度的函数，一摩尔的理想气体的熵 s 可以通过下列等价的方法求出：

$$s = \int c_V \frac{dT}{T} + R\log V + s_0 \quad , \tag{5.27}$$

$$s = \int c_p \frac{dT}{T} - R\log p + s_0 \quad . \tag{5.28}$$

其中 s_0 为理想气体的熵常数，而 c_p 和 c_V 为一摩尔理想气体的定压热容量和定容热容量，它们都只是温度的函数。如果温度变化范围不大，以至于它们可以近似的用常数来替代，那么上式中的积分可以积出。类似地，理想气体的焓也可以积分求出：

$$h = \int c_p dT + h_0 \quad , \tag{5.29}$$

其中 h_0 为理想气体的焓常数。有了焓和熵，其他热力学函数都可以由此导出。特别值得给出的是一摩尔的吉布斯函数（或化学势）：

$$\mu(T,p) = RT(\phi(T) + \log p) \quad , \tag{5.30}$$

[4] 注意，这个关系只对单元系成立。对于多元系的化学势，我们将在后面讲到。

其中对理想气体而言，函数 $\phi(T)$ 只是温度的函数，它的表达式为:

$$\begin{aligned}\phi(T) &= \frac{1}{RT}\int c_p dT - \frac{1}{R}\int c_p \frac{dT}{T} + \frac{h_0}{RT} - \frac{s_0}{R} \\ &= -\int \frac{dT}{RT^2}\int c_p dT + \frac{h_0}{RT} - \frac{s_0}{R} \ .\end{aligned} \tag{5.31}$$

其中 h_0 和 s_0 为理想气体的焓常数及熵常数。在推导上面公式的第二个式子时，我们利用了分部积分公式。注意，吉布斯函数中可以含有一个不确定的温度的线性函数，这起源于熵中不确定的熵常数。这个理想气体的化学势公式我们在以后讨论混合理想气体和化学反应中还会多次用到。 ⋈

例题 5.2 *范氏气体的热力学函数*

对于一摩尔的范氏气体，其状态方程为:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT \ . \tag{5.32}$$

其中常数 a 和 b 分别代表了气体分子之间有效的吸引以及分子固有体积（有效排斥）的效应。根据它的状态方程我们有:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{R}{v-b} \ , \tag{5.33}$$

按照热力学公式 (5.11) 我们得到:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = \frac{a}{v^2} \ . \tag{5.34}$$

因此，我们可以将上式积分得到:

$$\begin{aligned}u &= \int c_V dT - \frac{a}{v} + u_0 \\ s &= s_0 + \int \frac{c_V}{T} dT + R\log(v-b) \ ,\end{aligned} \tag{5.35}$$

其中我们利用了范氏气体的定容热容量与体积无关的事实。[5] ⋈

例题 5.3 *表面体系的热力学函数*

一个二维表面系统的自由能的微分表达式是:

$$dF = -SdT + \sigma dA \ , \tag{5.36}$$

[5]读者可以利用麦氏关系以及范氏气体的状态方程来证明这一点。

其中 A 是表面系统的面积； $\sigma=\sigma(T)$ 是该表面系统的表面张力系数， 实验表明它只是温度的函数。于是我们得到:

$$\sigma(T)=\left(\frac{\partial F}{\partial A}\right)_T \ . \tag{5.37}$$

将此式积分便得到表面系统的自由能:

$$F(A,T)=\sigma(T)A \ . \tag{5.38}$$

注意在积分过程中没有额外的积分常数，因为当面积趋于零时，表面系统的自由能必定趋于零。这个式子同时说明，所谓表面张力 σ 实际上就是单位面积的自由能。同样的，我们可以得到熵和内能:

$$S=-A\frac{d\sigma}{dT} \ , \ U=A(\sigma-T\frac{d\sigma}{dT}) \ . \tag{5.39}$$

因此，只要在实验上测定函数 $\sigma(T)$，就可以完全确定表面系统的热力学函数。 ⋈

§23.3 辐射场的热力学

¶ 考虑一个封闭的空窖，它的壁的温度为 T。空窖内有辐射电磁场与空窖的壁达成平衡。这样的系统又被称为黑体辐射（ black body radiation ）系统。利用热力学第二定律可以证明，空窖内的电磁辐射的能量（内能）密度只依赖于温度，而与空窖的体积，形状等其他性质无关。[6]所以空窖中的电磁辐射的内能 U 可以表达为：

$$U(T,V)=u(T)V \ , \tag{5.40}$$

其中 $u(T)$ 为空窖内的电磁辐射的内能密度，它只是温度的函数； V 为空窖的体积。我们还将利用经典电磁场的一个性质，那就是它的压强 p 与辐射的能量密度 u 满足关系：

$$p=\frac{1}{3}u \ . \tag{5.41}$$

这正是极端相对论性理想气体满足的方程。空窖中的平衡热辐射实际上可以看成是理想的光子气体。

将空窖中的电磁辐射看成一个热力学体系，利用热力学关系：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p \ , \tag{5.42}$$

[6]如果不是这样，可将两个体积或形状不同的空窖以一个小孔相连，那么内能密度高的一方就会有净能流流向内能密度低的一方，从而必定造成两空窖之间的温度差。于是我们可以利用这个温差来带动热机对外做功。这将与热力学第二定律相矛盾。

可以得到内能密度 $u(T)$ 所满足的一个微分方程：

$$u = \frac{T}{3}\frac{du}{dT} - \frac{u}{3} \ . \tag{5.43}$$

其中我们利用了关系 (5.41)。将方程积分得到：

$$u(T) = aT^4 \ . \tag{5.44}$$

即空窖内的电磁辐射的内能密度与温度的四次方成正比。

¶ 空窖内电磁辐射的熵也可以求出。为此，我们利用热力学基本方程：

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU + pdU}{T} = \frac{1}{T}d(aT^4V) + \frac{1}{3}aT^3dV \\ &= 4aT^2VdT + \frac{4}{3}aT^3dV = \frac{4}{3}ad(VT^3) \ . \end{aligned} \tag{5.45}$$

所以积分得到：

$$S = \frac{4}{3}aT^3V \ , \tag{5.46}$$

其中积分常数取为零是因为当 $V = 0$ 时，辐射场就不存在了，相应的熵也应当为零。有了电磁辐射的内能密度和熵，其他热力学函数也可以导出。特别值得指出的是：电磁辐射的吉布斯函数（化学势）为零，这对应于光子数目不守恒。

¶ 在热辐射场中，可以定义辐射通量密度 J，它是辐射场中在单位时间内、通过单位面积的辐射能量。辐射通量密度 J 与辐射场内能密度 u 的关系为：

$$J = \frac{1}{4}cu \ , \tag{5.47}$$

其中 c 为光速。由此我们得到平衡热辐射的辐射通量密度为：

$$J = \frac{c}{4}aT^4 = \sigma T^4 \ , \tag{5.48}$$

其中 $\sigma = ca/4$ 称为斯忒藩（Stefan）常数，而上式就是著名的斯忒藩－玻耳兹曼（Stefan-Boltzmann）定律。斯忒藩－玻耳兹曼定律的一个应用就是可以来确定一些不便直接测量的辐射体（例如遥远的恒星）的表面温度。

¶ 作为一个宏观理论，热力学可以方便地推导出平衡热辐射的能量密度与温度的关系。但是，如果我们感兴趣更为细致的问题，比如能量按照辐射频率的分布，仅仅利用热力学理论就不那么容易讨论了。这个问题需要用统计物理的方法来进行研究，这直接导致著名的普朗克公式和量子论的诞生。

§23.4 磁性介质的热力学

¶ 在本节中我们讨论均匀磁性介质的热力学理论。按照第 1 章中的公式 (1.35)，热力学基本微分方程为（我们这里忽略体积变化）：

$$dU' = TdS + Vd\left(\frac{\mathbf{H}^2}{8\pi}\right) + V\mathbf{H}\cdot\mathbf{M} \ , \tag{5.49}$$

其中等式右边的第二项是静磁场的真空能。令除去这一部分真空中静磁场能以外的体系能量为 U，我们称 U 为磁性介质的内能。同时，由于体积变化可以忽略，我们将用 U 来代表单位体积 的磁性介质内能。我们只考虑 $\mathbf{M}$ 与 $\mathbf{H}$ 沿同一方向的磁性介质的情形，这时热力学基本微分方程为：

$$dU = TdS + \mathcal{H}d\mathcal{M} \ . \tag{5.50}$$

其中 $\mathcal{M}$ 和 $\mathcal{H}$ 分别为 $\mathbf{M}$ 和 $\mathbf{H}$ 的大小。引入磁场 $\mathcal{H}$ 不变时单位体积的热容量 $C_{\mathcal{H}}$：

$$C_{\mathcal{H}} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} \ . \tag{5.51}$$

我们得到磁性介质的 Maxwell 关系：

$$\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} = \left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_{T} \ . \tag{5.52}$$

注意到：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathcal{H}}\right)_{T} = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}}\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_{S} = -\frac{C_{\mathcal{H}}}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_{S} \ , \tag{5.53}$$

我们得到：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_{S} = -\frac{T}{C_{\mathcal{H}}}\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_{\mathcal{H}} \ . \tag{5.54}$$

现在我们需要输入磁性介质的物态方程的信息。为简单起见，我们假设磁性介质的状态方程满足居里定律：

$$\mathcal{M} = \chi\mathcal{H} = \frac{C}{T}\mathcal{H} \ , \tag{5.55}$$

其中 C 为一个常数。将居里定律代入 (5.54) 式，得到：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{H}}\right)_{S} = \frac{C\mathcal{H}}{TC_{\mathcal{H}}} \ . \tag{5.56}$$

注意到上式中的等号右面是非负的，所以当体系在绝热过程中被去磁时，温度一般会随之下降。这正是得到极低温的有效方法之一，称之为绝热去磁降温。利用这种方法，可以得到数量级为 $10^{-3}K$ 的低温。

例题 5.4 *电介质的热力学关系*

对于电介质，我们可以得到类似的热力学微分方程。如果忽略体积的变化，对于单位体积的电介质，我们有：

$$dU = TdS + \mathcal{E}d\mathcal{P} \ . \tag{5.57}$$

其中 $\mathcal{P}$ 和 $\mathcal{E}$ 分别为电极化矢量 $\mathbf{P}$ 和电场强度 $\mathbf{E}$ 的大小。于是，与磁性介质完全类似，我们可以得到一系列热力学关系。 ⋈

例题 5.5 *磁致伸缩效应*

对于磁性介质，当等温地加上外磁场时，它的体积实际上会发生变化，这个现象称为磁致伸缩效应（ Magnetostriction ）。下面我们简要地讨论一下这个效应的热力学。这时的热力学基本微分方程为:

$$dU = TdS - pdV + \mathcal{H}d(V\mathcal{M}) \ , \tag{5.58}$$

其中为简单起见，我们假设磁场和磁化强度是均匀的。与磁致伸缩效应相应的热力学势为 $G \equiv U - TS + PV - V\mathcal{H}\mathcal{M}$，它的微分是:

$$dG = -SdT + Vdp - V\mathcal{M}d\mathcal{H} \ , \tag{5.59}$$

我们将考虑最简单的情形，即磁化强度线性地依赖于磁场： $\mathcal{M} = \chi(T,p)\mathcal{H}$。这对于不太强的磁场是个好的近似。于是我们得到:

$$G(T,p,\mathcal{H}) = G(T,p,\mathcal{H}=0) - \frac{1}{2}\chi V\mathcal{H}^2 \ . \tag{5.60}$$

于是磁性介质的体积变化为:

$$V - V_0 = -\frac{\mathcal{H}^2}{2}\left(\frac{\partial \chi V}{\partial p}\right)_T \ . \tag{5.61}$$

这就是磁致伸缩效应（一般相当小）。如果再做一个近似，假设磁化率 χ 只是温度的函数而与压强无关，我们得到:

$$\frac{V - V_0}{V} = \chi\frac{\mathcal{H}^2}{2}\kappa_T \ , \tag{5.62}$$

其中 κ_T 为磁性介质的等温压缩系数。在此近似下，磁致伸缩中体积改变的符号完全由介质的磁化率的符号决定。 ⋈

§24 相变热力学

§24.1 平衡判据、平衡条件和稳定性条件

¶ 热力学体系的平衡是一种热动平衡。熵增加原理告诉我们，当一个封闭热力学体系达到热动平衡时，它的熵达到极大值。因此，我们有如下的熵判据：

熵判据：一个封闭体系在其内能和总体积不变时，对于各种可能的虚变动来说，平衡态的熵最大。

上面熵判据中提到的所谓虚变动是指描述系统的某些态变量（一般还要在某种约束条件下的）的假想变动，这个概念是力学中虚位移的推广。为了区别一个虚变动和真实的

变动，我们用符号 δ 来标记某个热力学量的无穷小虚变动，以区别于 d 所代表的体系热力学量在一个真实过程中的无穷小变动。热力学量的无穷小虚变动又称为该热力学量的变分。

利用变分的语言，上述熵判据可以表达为：在固定的内能和体积时，体系熵的一级变分为零（这称为系统的平衡条件）；而熵的二级变分小于零（这称为稳定条件）：

$$\delta S = 0\,,\quad \delta^2 S < 0\,. \tag{5.63}$$

其中熵的变分必须满足相应的约束条件，即系统的内能和体积固定不变（孤立系）。大家应当已经注意到了，熵判据的运用是有条件的。它要求系统的内能和体积固定。因此，熵所取的极大值也是在这个约束条件之下的极大值。因此，我们需要研究在一定约束条件下（例如熵判据中的固定内能和体积）的函数极值问题。这在数学上这可以通过拉格郎日乘子（Lagrange multiplier）法得到。具体地说，如果在 m 个附加条件 $\phi_\nu(x_1,x_2,\cdots,x_n)=0$ 下（其中 $\nu=1,2,\cdots,m$ ）我们要求函数 $f(x_1,x_2,\cdots,x_n)$ 的极值，我们可以通过引入 m 个拉格郎日乘子 λ_ν，并且求函数：

$$f(x_1,x_2,\cdots,x_n)+\sum_{\nu=1}^{m}\lambda_\nu\phi_\nu(x_1,x_2,\cdots,x_n)\ , \tag{5.64}$$

的极值得到。我们将用 $\bar{\delta}f$ 和 $\bar{\delta}^2 f$ 来表示上述函数（即加上了拉格郎日乘子的函数）的一级和二级变分，以区别于原来函数的变分（对于没有引入拉格郎日乘子的函数的一级和二级变分，我们分别用 δf 和 $\delta^2 f$ 来表示）。

如果不是保持系统的内能和体积不变，而是在其他约束下，我们还会用到其他的、与熵判据等价的判据，例如所谓的自由能判据和吉布斯函数判据。

自由能判据：一个体系在温度和体积不变时，对于各种可能的虚变动来说，平衡态的自由能最小。

吉布斯函数判据：一个体系在温度和压强不变时，对于各种可能的虚变动来说，平衡态的吉布斯函数最小。

这些平衡判据都可以通过熵判据推导出来。以（亥姆霍兹）自由能判据为例，如果我们考虑的热力学系统的体积和温度保持固定，那么它不可能是孤立系，因为它必须与一个恒温大热源接触以保持恒定的温度。因此，为了利用熵判据，我们需要将我们考虑的系统与恒温大热源合起来作为一个大系统，这个总系统是一个孤立系。我们将用 S，U 表示系统的熵和内能，而用 S_0，U_0 表示大热源的熵和内能。对于总系统来说，它的熵和内能显然就是 $S+S_0$，$U+U_0$。于是，对于总系统应用熵判据，我们知道：

$$\delta S+\delta S_0=0\,,\delta^2 S+\delta^2 S_0<0\,.$$

由于没有体积功而且系统的温度又恒定，因此我们有：

$$T\delta S_0 = \delta U_0 = -\delta U = -T\delta S\,, \tag{5.65}$$

$$T\delta^2 S_0 = \delta^2 U_0 = -\delta^2 U\,. \tag{5.66}$$

翻 版 必 究

这里的第一行的第一个等号来源于大热源的基本热力学方程，第二个等号来源于总系统的能量恒定，第三个等号来源于总系统熵判据中的等号；上述第二个公式的两个等号的原因与第一个是一样的。将这些结果代入熵判据我们发现上面的平衡条件和稳定条件可以写为：

$$\delta F = 0 \quad \delta^2 F > 0 \,. \tag{5.67}$$

这就是上面叙述的（亥姆霍兹）自由能判据。如果平衡判据得不到满足，那么系统就会发生一个真实的（而不是虚拟的）变化，而且这个变化的趋势一定是使得总系统的熵增加：

$$dS + dS_0 > 0 \,. \tag{5.68}$$

注意，这时候我们如果仍然有公式 (5.65)，只不过其中的 δ 换成了 d，那么我们就得到，系统的变化一定是使得：

$$dF < 0 \,. \tag{5.69}$$

即真实的过程一定使得系统的（亥姆霍兹）自由能减小。大家特别应当注意一点的是，得到这个结论并不需要要求系统的这个无穷小过程是准静态的。唯一的要求是热源的所经历的改变是可逆的，即有：$đQ_0 = TdS_0$ 成立。

利用类似的方法也可以由熵判据出发导出吉布斯函数判据。在处理热力学问题中利用哪一个判据，要看具体问题而定。一般来说，在相变和化学反应的问题中，比较经常使用的是吉布斯函数判据，因为这些过程一般实在等温、等压情形下进行的。

¶ 下面我们利用平衡的熵判据来推导单元系中几种相达到平衡的平衡条件。一般的平衡条件可以分为三类：热平衡条件、力学平衡条件、相和化学平衡条件。对于一个单元系，没有化学平衡的问题。因此，我们将研究热、力学和相的平衡条件。

我们假设该单元系的几个相构成一个闭合系统。闭合系统的总的内能 $U = \sum_\alpha n_\alpha u_\alpha$、总的体积 $V = \sum_\alpha n_\alpha v_\alpha$ 和总的摩尔数 $n = \sum_\alpha n_\alpha$ 是固定的。于是，利用拉格郎日乘子法，考虑到上述约束条件，我们得到熵的一级变分为零的条件：

$$\bar{\delta} S \equiv \delta S - \frac{1}{T}\delta U - \frac{p}{T}\delta V + \frac{\mu}{T}\delta n = 0 \ , \tag{5.70}$$

其中 T、(p/T) 和 (μ/T) 是做为拉格郎日乘子引入的。现在我们利用：

$$\delta s_\alpha = \frac{\delta u_\alpha}{T_\alpha} + \frac{p_\alpha}{T_\alpha}\delta v_\alpha \ , \tag{5.71}$$

其中 T_α 和 p_α 分别为相 α 的温度和压强。我们就得到体系的总的熵的一级变分为：

$$\begin{aligned} \bar{\delta} S &= \sum_\alpha n_\alpha \left(\frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T}\right)\delta u_\alpha + \sum_\alpha n_\alpha \left(\frac{p_\alpha}{T_\alpha} - \frac{p}{T}\right)\delta v_\alpha \\ &+ \sum_\alpha \left(s_\alpha - \frac{u_\alpha}{T} - \frac{p v_\alpha}{T} + \frac{\mu}{T}\right)\delta n_\alpha \ . \end{aligned} \tag{5.72}$$

由于引入了拉格郎日乘子，δu_α、δv_α 和 δn_α 现在可以看成独立的变量。于是，在达到平衡时我们有：

$$\begin{aligned} \frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T} &= 0 \ , \\ \frac{p_\alpha}{T_\alpha} - \frac{p}{T} &= 0 \ , \\ s_\alpha - \frac{u_\alpha}{T} + \frac{pv_\alpha}{T} + \frac{\mu}{T} &= 0 \ . \end{aligned} \tag{5.73}$$

上式中第一个条件为热平衡条件，它指出在复相平衡时，各相的温度相等；第二个条件是力学平衡条件，它指出平衡时各项的压强相等；第三个条件是相平衡条件，它指出相平衡时，共存各相的化学势相等。可以统一写成：

$$T_\alpha = T \ , \ p_\alpha = p \ , \ \mu_\alpha = \mu \ . \tag{5.74}$$

如果上述平衡条件不能满足，那么体系会发生一个真实的变动（而不再是虚变动），这个真实的变动的方向是使体系的总的熵的变化大于零。例如，如果热平衡条件不满足，那么体系会向 $\sum_\alpha (\frac{1}{T_\alpha} - \frac{1}{T}) du_\alpha > 0$ 的方向变动。也就是说，如果某个 $T_\alpha > T$，与之相应的 $du_\alpha < 0$，即能量会从这个相传向其他相。类似地，如果力学平衡条件没有满足（为简单起见，假定热平衡条件已经满足），那么体系会向 $\sum_\alpha (\frac{p_\alpha}{T_\alpha} - \frac{p}{T}) dv_\alpha > 0$ 的方向变动。也就是说，如果某个 $p_\alpha > p$，与之相应的 $dv_\alpha > 0$，即该相的体积会膨胀。如果化学平衡条件没有满足，那么体系会向 $\sum_\alpha (-\frac{\mu_\alpha}{T_\alpha} + \frac{\mu}{T}) dn_\alpha > 0$ 的方向变动。也就是说，如果某个 $\mu_\alpha > \mu$，与之相应的 $dn_\alpha < 0$，即该相的摩尔数会减少。这意味着物质会从化学势较高的相经过相变转化到化学势较低的相，这也就是化学势这个名称的由来。

¶ 上面我们利用熵判据，得到了单元系的平衡条件，这个条件体现为系统的熵的一级变分为零：$\bar{\delta} S = 0$。但这仅仅保证了熵在相应约束条件下取极值，而不一定是按照熵判据所要求的极大值。要确保这个极值是极大值，就必须研究相应的熵的二级变分。所以，现在我们假定上一节中讨论的平衡条件都已经得到满足了，我们来进一步讨论这个平衡是稳定的条件。平衡的稳定性是由体系的熵的二级变分决定的（由平衡条件，它的一级变分已经为零）。体系的熵为一个稳定的极大的条件是，（引入了相应于约束条件的拉格郎日乘子后的）熵的二级变分小于零：

$$\bar{\delta}^2 S \equiv \delta^2 S - \frac{1}{T}\delta^2 U - \frac{p}{T}\delta^2 V + \frac{\mu}{T}\delta^2 n \le 0 \ . \tag{5.75}$$

我们略去中间的推导步骤，只给出最终的结果：[7]

$$\bar{\delta}^2 S = \sum_\alpha n_\alpha \left(\delta p_\alpha \delta v_\alpha - \delta T_\alpha \delta s_\alpha \right) \ . \tag{5.76}$$

平衡稳定性要求此式对于任意的 n_α 都要小或等于零，因此我们得到对于每一个均匀相（我们略去角标 α ）都有：

$$\delta p \delta v - \delta T \delta s \le 0 \ . \tag{5.77}$$

[7]希望了解推导细节的同学可以参考 [4, 5]。

这就是我们所要求的平衡的稳定性条件。

¶ 利用平衡的稳定性条件 (5.77)，我们可以得到一系列的热力学不等式。例如，如果我们选取 T 和 v 为独立变量，我们可以把 δp 和 δs 表示为 T 和 v 的变分，再利用麦氏关系我们得到：

$$\frac{c_v}{T}(\delta T)^2 - \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T (\delta v)^2 > 0 \ . \tag{5.78}$$

因此我们看到，平衡稳定性要求：

$$c_v > 0 \ , \ -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T > 0 \ , \tag{5.79}$$

即定容比热和等温压缩系数都是正的，这个事实我们前面曾经提到过（见第 §23.1 节末尾），这一点实际上也很容易从物理上来理解。例如，如果一个 PVT 系统的热容量是正的，那么当外界与系统有个温度差并给它传热的时候，该系统的温度会升高，因而更加接近外界温度，最终达成热平衡。反之，如果一个系统的热容量是负的，这意味着当外界给它传热的时候，系统的温度不升反降，从而与外界的温差加大。因此，它将不断从外界吸热，永远无法达成热平衡。类似的讨论也可以运用在 $(\partial p/\partial v)_T$ 的情形。

平衡稳定性的条件还可以用其他变量来表达并得到一系列的热力学不等式。例如我们可以证明：定压比热和绝热压缩系数也都是正的；定压比热一定不小于定容比热等等，这些都留作练习。

§24.2 相图与克拉珀龙方程

¶ 当两相达到平衡时，温度和压强满足一定的关系，这个关系确立了 (T,p) 平面上的一条曲线，它把 (T,p) 平面分成两个区域，分别对应于两相，这样的图称为相图。我们日常见到的物质的相可以分为气相（或称非凝聚相）和凝聚相（一般包括液相和固相，其中液相又可以称为软凝聚相。）。

气相只能有一个相，固相一般可以有多个相存在，它们往往对应于不同的晶格结构或对称性。液相通常情况下也只有一个相，但有些特殊的物质可以有多个液相（比如液氦、液晶）。我们在图 5.1 中画出了一个典型的相图，图中的三条曲线将图分为三个区域，分别对应于固相、液相和气相。图 5.2 中我们显示了水的相图。我们看到水具有十分丰富的相结构。液体和气体的水都分别只有一个相。但是固体的水，也就是冰，具有十分丰富的相结构。只要我们增加压强，我们就会发现 N 多种冰。应当说，目前从理论上还无法解释为什么水有这么丰富的相。定性地来说，这应当与水分子的高度极性有关。

¶ 当两相（我们把他们分别记为 α 相和 β 相）达到平衡时，根据平衡条件我们有：

$$T_\alpha = T_\beta = T \ , \ p_\alpha = p_\beta = p \ , \ \mu_\alpha(T,p) = \mu_\beta(T,p) \ . \tag{5.80}$$

原则上，上式确定了两相平衡时的温度与压强的关系。但是由于化学势作为温度和压强的函数关系一般在理论上不容易得到，多数情况下相变曲线还是由实验给出。

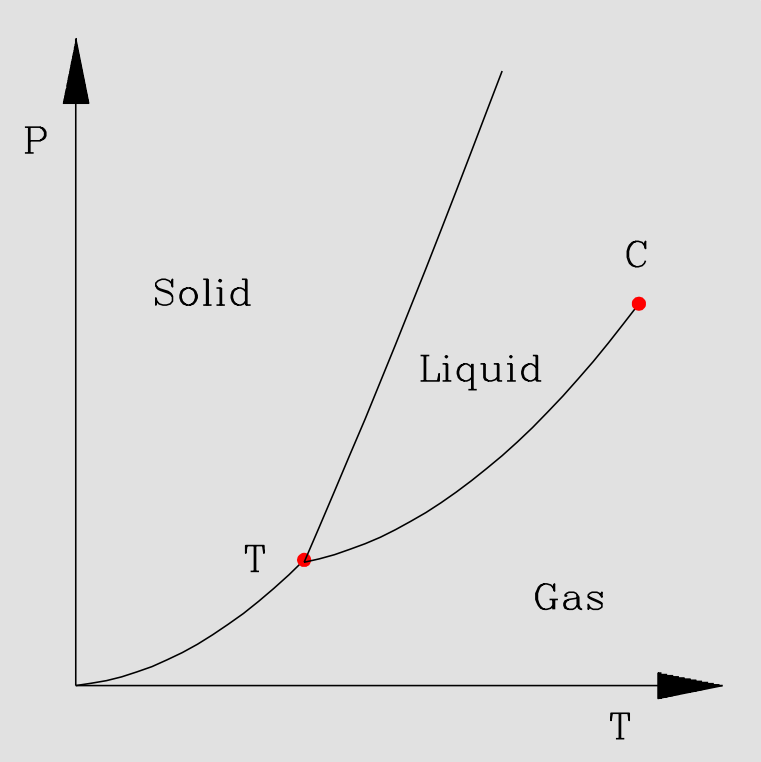


图 5.1：一个典型的相图，由固相、液相和气相组成。

利用热力学理论，可以对相变曲线的斜率做出预言，这就是著名的克拉珀龙（B.P.E. Clapeyron，1799－1864）方程（1834 年）。假定 (T,p) 和 $(T+dT,p+dp)$ 为相变曲线上临近的两个点，我们有：

$$d\mu_\alpha = d\mu_\beta \ . \tag{5.81}$$

对于两相分别利用热力学关系: $d\mu = -sdT + vdp$，其中 s 和 v 分别为摩尔熵和摩尔体积，带入上式我们得到：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{s_\beta - s_\alpha}{v_\beta - v_\alpha} = \frac{L}{T(v_\beta - v_\alpha)} \ . \tag{5.82}$$

这就是所谓的克拉珀龙方程。它是克拉珀龙首先得到的，只是他当时是从错误的热质说出发得到的。克劳修斯首先运用正确的热力学理论导出了这个方程，因此也有人称之为克劳修斯－克拉珀龙方程。

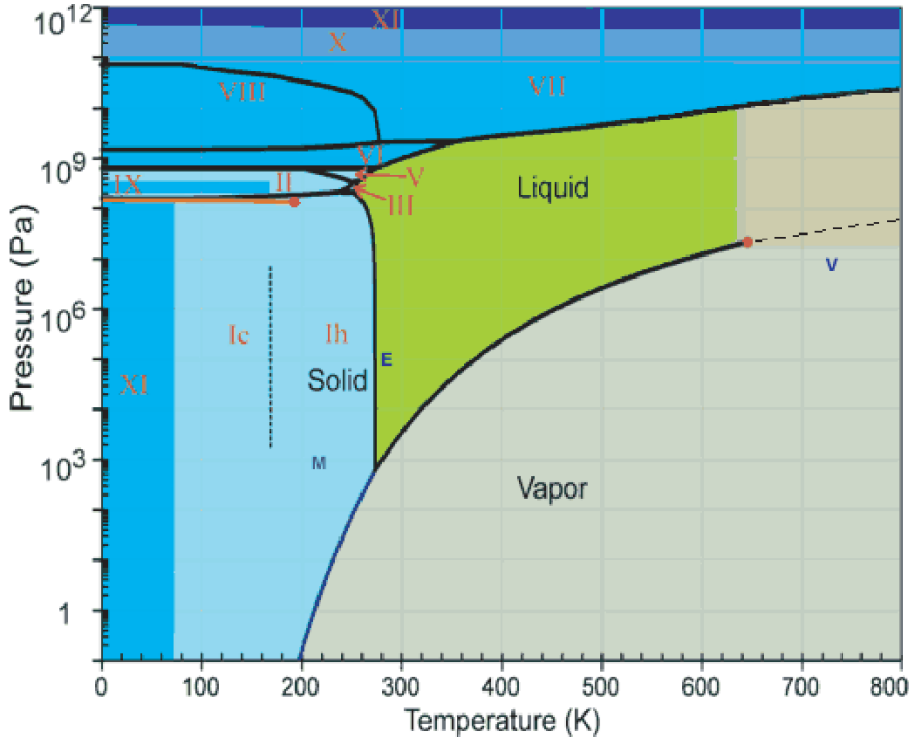


图 5.2：水的十分丰富的相图。

¶ 在克拉珀龙方程中，我们引入了相变潜热：

$$L \equiv T(s_\beta - s_\alpha) = h_\beta - h_\alpha \ . \tag{5.83}$$

同一物质的两相的熵一般并不相等，所以一般说来相变潜热不等于零。从微观角度来说，体系的熵是它“混乱度”（微观状态数）的体现。一般来说，固体的混乱度要小于液体和气体，所以固体的熵一般也低于液体和气体。所以，由固体相变为液体一般要吸收热量，这称为固体的熔解热。由固体相变到气体时也要吸收热量，这称为固体的升华热。液体的熵虽较固体大，但由于它仍然具有短程的有序性，因此它的熵仍然小于气体，所以液体转变到气体时，也要吸收热量，这称为液体的汽化热。

同一物质的两相摩尔体积一般也不相同，固体和液体的摩尔体积总是小于气体，而固体的摩尔体积通常也小于液体（也有例外，比如冰的摩尔体积就大于水）。由固体、液体相变为气体时体积一定要膨胀。所以在 $p-T$ 相图上，固体－气体和液体－气体的两相的分界线的斜率总是正的。固体－液体的两相分界线的斜率通常也是正的。

纵上所述，单元体系在发生相变时，一摩尔物质的熵和体积一般会有一个跃变。在热力学中将这样的相变称为一级相变。如果注意到单元系的每摩尔的吉布斯函数就是即化学势，而在相变达到两相平衡时两相的化学势是相等的，熵和体积则是吉布斯函数的一阶导数，我们可以说：一级相变是吉布斯函数连续而它的一阶导数不连续的相变。在一

级相变的相变曲线上，可能存在这样的点－它称为相变的临界点，当相变曲线上的点趋于临界点时，一级相变的熵和体积跃变会逐渐趋于零。这时相应的相变潜热也趋于零。这时我们称系统经历一个高级相变。按照厄仑菲斯特（P. Ehrenfest，1880－1933）的分类（1933 年），吉布斯函数及其一阶导数都连续，但吉布斯函数的二阶导数不连续的相变称为二级相变；吉布斯函数及其所有一、二阶导数都连续，但吉布斯函数的三阶导数不连续的相变称为三级相变，如此等等。目前，实验上已经发现许多二级相变，但实际上它们与厄仑菲斯特的定义并不是十分吻合。因为在多数已经发现的二级相变中，吉布斯函数的二阶导数实际上在相变点附近是发散的。

例题 5.6 *水的三相点的数值*

做为克拉珀龙方程的一个应用，我们来根据下列实验数据计算水的三相点的数值。我们把水记为 α 相，冰记为 β 相，当温度为摄氏零度（即 $273.15K$ ）压强为一个大气压时，实验测得的数据为：$v^\alpha = 1.00021cm^3/g$，$v^\beta = 1.0908cm^3/g$，$\lambda = 79.92cal/g$。按照克拉珀龙方程，我们可以计算出冰的溶解曲线的斜率：

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T(v^\alpha - v^\beta)}{\lambda} = -0.00752K/atm \ . \tag{5.84}$$

这是一个非常小的数，说明冰的熔点随压强的变化很小。在摄氏零度时，实验又测得冰汽平衡的蒸汽压为 $4.579mmHg$，于是，做为三相点温度的一个很好估计，我们有：

$$t_3 = \frac{dT}{dp} \times \frac{760 - 4.579}{760} = 0.00747^0C \ . \tag{5.85}$$

这就是水的三相点温度的很好估计。为了得到三相点的压强，我们利用另一个实验数据，即在摄氏零度附近（实际上是比摄氏零度略高一点），水汽平衡的潜热为：$\lambda = 597.4cal/g$，水蒸气的比容为：$v^\alpha = 206288cm^3/g$。利用克拉珀龙方程，我们得到摄氏零度附近水汽曲线斜率为：$dp/dT = 0.3330mmHg/K$。所以，水的三相点的压强约为：

$$p_3 = 4.579 + \frac{dp}{dT} \times 0.00747 = 4.582mmHg \ . \tag{5.86}$$

这些数据与直接观测到的水的三相点的温度及压强相当吻合。 ⋈

例题 5.7 *潜热随温度的变化*

如果我们将方程 (5.83) 两边对温度求导数，就可以得到相变潜热随温度的变化关系：

$$\frac{d\lambda}{dT} = c_p^\alpha - c_p^\beta + \left[\left(\frac{\partial h^\alpha}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial h^\beta}{\partial p}\right)_T\right]\left(\frac{dp}{dT}\right) \ . \tag{5.87}$$

利用热力学关系 $\left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T = v - T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ 和克拉珀龙方程，我们得到：

$$\frac{d\lambda}{dT} = c_p^\alpha - c_p^\beta + \frac{\lambda}{T} - \left[\left(\frac{\partial v^\alpha}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v^\beta}{\partial T}\right)_p\right]\frac{\lambda}{v^\alpha - v^\beta} \ . \tag{5.88}$$

翻 版 必 究

近似地把蒸汽看成是理想气体，并且忽略掉凝聚系的比容（因为它远小于蒸汽的比容），我们得到:

$$\frac{d\lambda}{dT} = c_p^{\alpha} - c_p^{\beta} \ . \tag{5.89}$$

当热容量近似为常数时，相变潜热大约线性地依赖于温度。 ⋈

例题 5.8 *蒸气压方程*

克拉珀龙方程的另一个应用是来求饱和蒸汽压方程，它是描述蒸汽与固体或液体达到平衡时的压强随温度的变化关系的方程。这个方程在化学、气象学等多个领域都十分有用。如果我们近似地把蒸汽看成是理想气体，并且忽略掉凝聚系的比容（因为它远小于蒸汽的比容），我们得到:

$$\frac{1}{p}\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2} \ , \tag{5.90}$$

如果我们把相变潜热看成是常数，[8]那么上式可以积分得到:

$$p = p_0 e^{\frac{-\lambda}{RT}} \ , \tag{5.91}$$

由此可见饱和蒸汽压随温度增加而迅速增加。 ⋈

---

§24.3 范德瓦耳斯气体的气液相变

¶ 范氏气体的状态方程是（为方便起见，我们取一个摩尔的范氏气体）：

$$(p + \frac{a}{v^2})(v - b) = RT \ , \tag{5.92}$$

其中参数 a 和 b 分别反映了气体分子的相互吸引和固有体积效应。范氏气体的状态方程可以同时描写液体和气体及其相互间的相变。它的等温线具有如下特性（参见图 5.3 ）：如果温度高于某个临界温度时，在整条 等温线上都满足平衡稳定性条件 $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0$，即压强是体积的单调递减函数；如果温度低于临界温度时，等温线上有一段不满足平衡稳定性条件 $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0$。显然，等温线的右段对应于气体而左段对应于液体，而中间一段不满足平衡稳定性条件的一段实际上是不能实现的。它对应于气体、液体相变的情况。

¶ 为了说明相变时范氏气体发生的情况，我们在图 5.4 中专门画出了当温度低于临界温度时，等温线上各个重要的点。当气液相变发生时，体系的温度和压强将保持恒定。所

[8]这个近似并不好，更好一些的近似是利用上面例子中得到的相变潜热随温度的变化关系。这样会得到 Kirchhoff 的蒸气压方程： $\log p = A - B/T + C\log T$。

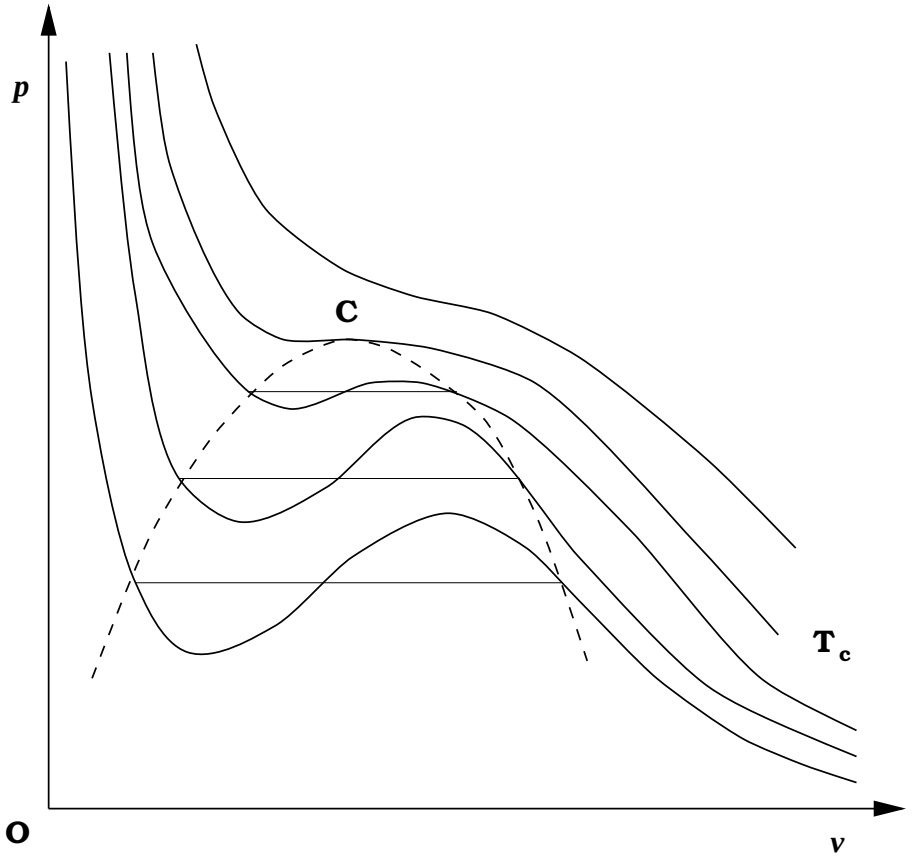


图 5.3：范氏气体的等温线示意图。在某个临界温度以上时，压强是体积的单调递减函数。在温度低于临界温度时，等温线中间有一段不稳定的区域。

以，我们将利用平衡态吉布斯函数（由于我们讨论一个摩尔的范氏气体，它的吉布斯函数也就是化学势）应当取极小的判据来寻找相变时的稳定平衡态问题。当温度一定时，化学势的微分为： $d\mu = vdp$。于是我们可以（保持温度固定，或沿等温线）积分得到：

$$\mu = \mu_0 + \int_{p_0}^{p} v dp \ , \tag{5.93}$$

为了确定起见，我们取积分的起始点为图 5.4中的 O 点。当我们沿着等温线从 O 点出发并向左移动时，压强会逐渐增加，于是公式 (5.93) 告诉我们化学势也会增加。实际上，化学势的改变量在图上有着非常清楚的几何意义，它就是等温线在压强界于 p_0 和 p 之间的、与压强轴（注意，不是横轴而是纵轴）之间的面积。但是当我们沿着等温线到达 N 点时，化学势刚好达到极大值。这时，如果我们继续沿着等温线继续由 N 点移向 J 点，则化学势反而会减小（同时压强也由 p_2 减小到 p_1 ）。在 J 点，化学势会达到一个极小。如果我们继续沿等温线从 J 点移向点 A，M 和 R，则压强将再次增加，化学势也将增加。这个过程也可以用化学势随压强的变动图来表示，这显示在图 5.5 中。这个图中的各个点，都与图 5.4 中的各个点相对应。其中化学势的 $p \in (0, p_2)$ 和 $p \in (p_1, \infty)$ 的两

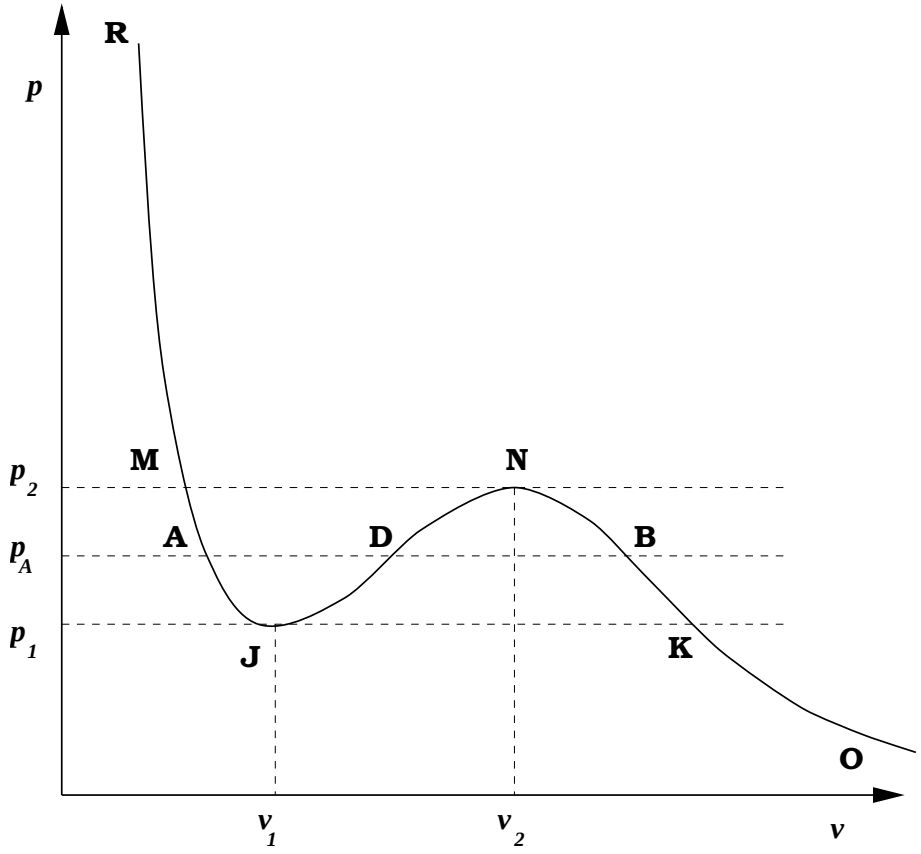


图 5.4：范氏气体的等温线示意图，其中温度低于临界温度的曲线中显示了Maxwell的等面积法则。

段的交点，对应于图 5.4 中的水平线段 ADB。由于这几个点对应于同样的压强，而且它们的化学势也相等，所以画在 $\mu - p$ 图上就缩为一个点了。按照吉布斯函数判据，系统真实的稳定平衡态应当是取图 5.5中 $OKA(DB)MR$ 线段上的各个点。它们对应于固定温度和不同压强下稳定的状态。在线段 OKB 上，系统完全处于气态，而在线段 AMR 上，系统完全处于液态。在线段 BDA 上系统处于气液混合共存的状态。点 A 和 B 应当满足条件： $\mu_A = \mu_B$。按照公式 (5.93)，我们发现这等价于：闭合曲线 AJD 的面积与闭合曲线 BND 的面积相等，这就是著名的麦克斯韦 等面积法则。 在超过了水平线段 BDA 而仍能满足平衡稳定性的两段（即 BN 和 AJ 两段），系统虽然满足稳定性条件，但是它们所对应的吉布斯函数并不是最小。因此，它们分别对应于过冷气体和过热液体。它们是所谓的亚稳态。 也就是说，它们对应于系统无穷小的虚变动是稳定的，但对于足够大的虚变动则是不稳定的。所以，一旦有了足够大的扰动，它们就会变成更稳定的状态，即气液混合的状态。

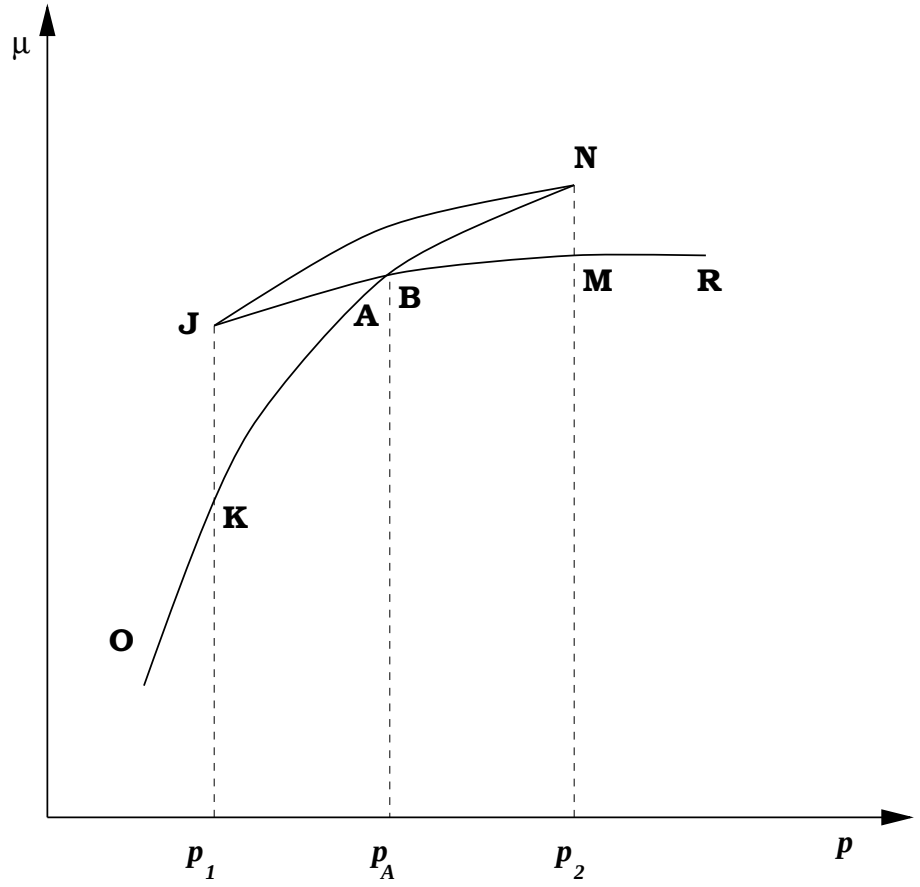


图 5.5：范氏气体的化学势在温度固定时，随压强的示意图，其中的温度低于临界温度。图中的各个点的标记与图 5.4一致。

§24.4 曲面分界面时的气液相变

¶ 当液相和气相达到平衡而两相的分界面是曲面时，由于表面相的存在， 我们前面讨论的力学平衡条件需要进行修正。热平衡条件仍然是各相（包括表面相）的温度相同。我们用 α 表示液相，β 表示气相，γ 表示表面相。我们同时假设液相和气相的总体积保持不变。于是整个系统具有固定的温度和体积，我们可以利用自由能判据来推导这时的力学平衡条件。三相的自由能的变分为：

$$\begin{aligned} \delta F^{\alpha} &= -p^{\alpha}\delta V^{\alpha} + \mu^{\alpha}\delta n^{\alpha} \ , \\ \delta F^{\beta} &= -p^{\beta}\delta V^{\beta} + \mu^{\beta}\delta n^{\beta} \ , \\ \delta F^{\gamma} &= \sigma \delta A \ , \end{aligned} \tag{5.94}$$

其中我们假定表面相是纯粹的几何面，所以它不含有摩尔数。[9] 由于系统有固定的总体积和总摩尔数，我们有： $\delta V^\alpha = -\delta V^\beta$ 和 $\delta n^\alpha = -\delta n^\beta$。为了简单起见，我们假设液滴的形状是球形的，半径为 r。于是显然有： $\delta V^\alpha = 4\pi r^2 \delta r$ 以及 $\delta A = 8\pi r \delta r = 2\delta V^\alpha / r$。所以，我们得到体系总自由能的变分为：

$$\delta F = -(p^\alpha - p^\beta - 2\frac{\sigma}{r})\delta V^\alpha + \mu^\alpha \delta n^\alpha \quad . \tag{5.95}$$

由于 δV^α 和 δn^α 是任意的，我们立刻得到平衡条件：

$$\begin{aligned} p^\alpha &= p^\beta + \frac{2\sigma}{r} \quad , \\ \mu^\alpha(p^\alpha, T) &= \mu^\beta(p^\beta, T) \quad . \end{aligned} \tag{5.96}$$

我们看到，由于表面相的存在，力学平衡条件发生了变化。相平衡条件虽然还是两相化学势相等，但要注意的是，两相的化学势是在不同压强时的化学势。

¶ 下面我们利用上面得到的平衡条件来讨论液滴的形成问题。当一个球形液滴与压强为 p'，温度为 T 的蒸气达到平衡时，我们有：

$$\mu^\alpha(p' + \frac{2\sigma}{r}, T) = \mu^\beta(p', T) \quad . \tag{5.97}$$

另一方面，如果液体和蒸气在温度 T 和平面分界面的情形下达到平衡时，我们有：

$$\mu^\alpha(p, T) = \mu^\beta(p, T) \quad . \tag{5.98}$$

这个式子决定了平面分界面时的饱和蒸气压 $p(T)$。我们假设液体的性质随压强变化不大以至于我们有：

$$\mu^\alpha(p' + \frac{2\sigma}{r}, T) = \mu^\alpha(p, T) + \left(p' - p + \frac{2\sigma}{r}\right) v^\alpha \quad , \tag{5.99}$$

其中 v^α 为液体的比容。同时，我们假定蒸气可以用理想气体来近似：

$$\mu^\beta(p', T) = \mu^\beta(p, T) + RT \log \frac{p'}{p} \quad . \tag{5.100}$$

我们这样就得到：

$$p' - p + \frac{2\sigma}{r} = \frac{RT}{v^\alpha} \log \frac{p'}{p} \quad . \tag{5.101}$$

这个式子确定了与半径为 r 的液滴在温度为 T 时平衡的蒸气的压强 p' 与平面饱和蒸气压 p 的关系。对于多数情形，$p' - p << 2\sigma/r$，因此我们可以简化上式得到：

$$\frac{2\sigma v^\alpha}{r} = RT \log \frac{p'}{p} \quad . \tag{5.102}$$

[9] 按照分子动理论的图象，液体的表面层是有一定厚度的，在表面层中，液体的密度也有一个分布。但是由于这个表面层的厚度很小，大约是几个分子尺度的大小，因此表面层中的粒子数与液体内部的分子数目相比可以忽略。

反过来说，如果给定蒸气的压强 p'，则可以定义一个液滴的临界半径 r_c：

$$r_c = \frac{2\sigma v^\alpha}{RT \log \frac{p'}{p}} \ . \tag{5.103}$$

容易看出，如果一个液滴的半径大于临界半径 r_c，则该液滴会增大（即蒸气会相变成液滴）；如果一个液滴的半径小于临界半径 r_c，则该液滴会减小直至消失（即液滴会汽化成蒸气）。由此可见，如果蒸气中十分纯净而没有足够大的凝结核，即使蒸气压大大超过平面时的饱和蒸汽压，液滴也可以不凝结。这种情形就是所谓的过饱和蒸气，它对应于一种亚稳态。我们在上一小节中曾经讨论了范氏气体气液相变的情况。我们提到在温度抵御临界温度的时候，范氏气体等温线上也存在亚稳的状态，其中靠近气体一端的就对应于这里的过饱和蒸气。过饱和蒸气有许多应用。由于过饱和蒸气是一个亚稳态，因此如果对它施加足够的扰动，它就会迅速相变为液体。所以，一旦在过饱和蒸气中引入足够大的凝结核，它立即会长大。在粒子物理和核物理实验中广泛运用的威尔逊云室就是利用过饱和蒸气的性质。另一个我们日常生活中遇到的例子是所谓的人工降雨作业。

§24.5 连续相变

¶ 二级相变，又称为连续相变，是近代凝聚态和统计物理中研究的一类重要现象。它可以在许多系统中发生，例如铁磁相变、临界点附近的汽液相变、超导相变等等。由于历史上这种相变首先是在一级相变的临界点附近发现的，因此这类现象又被称为临界现象。二级相变的最大特点是，当系统接近相变的临界区域时（这可以通过调节系统的参数来实现，最常见的是系统的温度趋于它的临界温度），系统中的特征关联长度趋于无穷大。在实验上，如果让光线通过系统，会出现所谓临界乳光现象。与此对应地，有些物理量如热容量、磁导率等也会发散。

在临界点附近，系统的某些物理量将具有奇异性。它们的行为可以用所谓的临界指数来描写。以铁磁－顺磁系统为例，如果二级相变的相变温度为 T_c，我们定义 $t = (T - T_c)/T_c$，那么当 $t \to 0$ 时，系统将发生一个二级相变。实验表明，这时系统中的特征关联长度 ξ 将发散：

$$\xi \sim |t|^{-\nu} \ , \quad |t| \to 0 \ , \tag{5.104}$$

这里 ν 称为与关联长度相应的临界指数（critical index）。类似地，对于系统的热容量 C_V、磁导率 χ 也引入相应的临界指数：

$$\begin{aligned} C_V &\sim |t|^{-\alpha} \ , \quad |t| \to 0 \ , \\ \chi &\sim |t|^{-\gamma} \ , \quad |t| \to 0 \ , \end{aligned} \tag{5.105}$$

铁磁系统的特点是，当温度低于某个临界温度（又称为铁磁体的居里温度）时，系统会出现自发磁化。也就是说，即使外磁场为零，系统的总磁化强度矢量也不为零。在临界

点附近，系统的自发磁化强度 $\mathcal{M}(t,\mathcal{H}=0)$ 由另一个临界指数 β 描写：

$$\mathcal{M}(t,\mathcal{H}=0)\sim(-t)^{\beta}\ ,\ \ t\to 0^{-}\ . \tag{5.106}$$

如果系统正好处于临界点上，那么它的自发磁化为零。这时如果加上一个微小的外磁场 $\mathcal{H}$，则系统的磁化强度 $\mathcal{M}$ 可以用另一个临界指数 δ 描写：

$$\mathcal{M}(t=0,\mathcal{H})\sim\mathcal{H}^{1/\delta}\ ,\ \ \mathcal{H}\to 0\ . \tag{5.107}$$

¶ 二级相变的微观本质是系统的对称性发生了自发破缺，系统从具有较高对称性的相破缺到较低对称性的相。朗道提出，可以引入一个描写系统对称性的变量称为序参量（order parameter），它在不同的相中取不同的数值。一般来说，人们习惯于定义高温相中的序参量为零，而低温相中的序参量不为零。例如在铁磁系统中，可以取系统的磁化强度 $\mathcal{M}$ 为序参量。在高温相（非铁磁相或对称相）中，序参量 $\mathcal{M}=0$；在低温相（铁磁相或破缺相）中，序参量 $\mathcal{M}\neq 0$。

朗道理论的基本假设是：系统在临界区域附近时，它的热力学势（我们通称之为自由能）可以展开成序参量的幂级数，而系统的真实的序参量取值由自由能极小条件来确定。[10]如果我们进一步假设系统具有 $\mathcal{M}\Leftrightarrow-\mathcal{M}$ 的对称性，那么在临界点附近，系统的自由能可以展开为：

$$f(\mathcal{M})=f_0+\frac{a}{2}\mathcal{M}^2+\frac{b}{4}\mathcal{M}^4+\cdots\ . \tag{5.108}$$

其中在临界点附近（即 $t\sim 0$ 时），$a(T)=a_0t$ 为温度的函数。它在临界点处由正变为负。我们先假定系数 $b(T)$ 在我们考虑的温度范围内永远是正的：$b(T)>0$。系统真实的平衡态的序参量的取值由自由能极小条件来确定。简单的计算我们发现，当 $T>T_c$ 时，$a(T)>0$，从而使自由能极小的解为 $\mathcal{M}=0$。也就是说，这时系统没有自发磁化；而当 $T<T_c$ 时，$a(T)<0$，从而使自由能极小的解为 $\mathcal{M}=\sqrt{-a(T)/b(T)}\sim(-t)^{1/2}$。也就是说，这时系统将倾向于有自发磁化的状态。于是，我们看到郎道理论预言了序参量的临界指数 $\beta=1/2$。这个结论与实际的情况仅仅是定性上符合，但是定量上并不正确。这说明朗道理论只是一个不严格的唯象理论。

§25 多元系的热力学简介

§25.1 多元系的热力学基本方程

前面我们讨论的热力学系统都仅仅涉及了单元系，现在我们开始介绍多元均匀系的热力学性质。我们假定系统由 k 个组元构成。系统的状态除了温度 T、压强 p 以外，还必须引入各个组元的摩尔数 $n_1,n_2,\cdots,n_k$ 做为表征平衡态的参量。

[10]其实这个假设并不正确，真正的系统的热力学势在序参量为零处并不解析，而是具有奇异性。

¶ 一个多元均匀系的三个基本热力学函数体积、内能和熵可以写为：

$$\begin{aligned} V &= V(T,p,n_1,n_2,\cdots,n_k) \ , \\ U &= U(T,p,n_1,n_2,\cdots,n_k) \ , \\ S &= S(T,p,n_1,n_2,\cdots,n_k) \ . \end{aligned} \tag{5.109}$$

这些热力学函数都是所谓的广延量（参见第 §4节末尾处关于广延量和强度量的介绍），即如果保持系统的温度和压强不变时，使系统的各个组元的摩尔数都变为原来的 λ 倍时，系统的体积、内能和熵也变为原来的 λ 倍：

$$\begin{aligned} V(T,p,\lambda n_1,\lambda n_2,\cdots,\lambda n_k) &= \lambda V(T,p,n_1,n_2,\cdots,n_k) \ , \\ U(T,p,\lambda n_1,\lambda n_2,\cdots,\lambda n_k) &= \lambda U(T,p,n_1,n_2,\cdots,n_k) \ , \\ S(T,p,\lambda n_1,\lambda n_2,\cdots,\lambda n_k) &= \lambda S(T,p,n_1,n_2,\cdots,n_k) \ . \end{aligned} \tag{5.110}$$

与广延量相对应的是所谓强度量，例如温度、压强等等。从数学上，广延量的性质说明广延量是各个组元摩尔数的一次齐次函数。应用齐次函数的欧拉定理，我们得到：

$$\begin{aligned} V &= \sum_{i=1}^{k} n_i \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \ , \\ U &= \sum_{i=1}^{k} n_i \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \ , \\ S &= \sum_{i=1}^{k} n_i \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \ , \end{aligned} \tag{5.111}$$

其中偏导数 $\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j}$ 中的下标 n_j 代表除了 n_i 以外的所有其他的 n_j 不变。我们定义：

$$v_i = \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \ , \quad u_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \ , \quad s_i = \left(\frac{\partial S}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \ . \tag{5.112}$$

它们分别称为第 i 个组元的偏摩尔体积、偏摩尔内能和偏摩尔熵。于是系统的总体积、总内能和熵可以写成：

$$V = \sum_{i=1}^{k} n_i v_i \ , \quad U = \sum_{i=1}^{k} n_i u_i \ , \quad S = \sum_{i=1}^{k} n_i s_i \ . \tag{5.113}$$

由于吉布斯函数也是广延量，我们也有：

$$G = \sum_{i=1}^{k} n_i \mu_i \ , \tag{5.114}$$

其中 μ_i 是第 i 个组元的偏摩尔吉布斯函数：

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,p,n_j} \quad . \tag{5.115}$$

它也称为第 i 个组元的化学势。

¶ 对多元系的吉布斯函数 $G(T,p,n_1,n_2,\cdots,n_k)$ 取全微分，我们得到：

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_{i=1}^{k} \mu_i dn_i \quad . \tag{5.116}$$

类似地，对于内能我们有：

$$dU = TdS - pdV + \sum_{i=1}^{k} \mu_i dn_i \quad . \tag{5.117}$$

这些就是多元均匀系的热力学基本微分方程。对公式 (5.114) 求微分并与式 (5.116) 比较，我们得到：

$$SdT - Vdp + \sum_{i=1}^{k} n_i d\mu_i = 0 \quad , \tag{5.118}$$

这说明体系的 $k+2$ 个强度量之间有一个关系，这称为吉布斯关系。

§25.2 多元系的复相平衡及相律

¶ 我们现在利用 §24.1 节中引入的吉布斯函数判据来讨论多元系的复相平衡。为了简单起见，我们假设多元系的 k 个组元之间不发生化学反应，并且每一个组元可以有两个相：α 相和 β 相。我们假设第 i 个组元在 α 相和 β 相中的摩尔数发生的虚变动分别为 δn_i^α 和 δn_i^β。各个组元总的摩尔数不变要求：

$$\delta n_i^\alpha + \delta n_i^\beta = 0 \quad , \quad (i = 1,2,\cdots,k) \quad . \tag{5.119}$$

在温度和压强保持固定时，两相的吉布斯函数的虚变化为：

$$\delta G^\alpha = \sum_{i=1}^{k} \mu_i^\alpha \delta n_i^\alpha \quad , \quad \delta G^\beta = \sum_{i=1}^{k} \mu_i^\beta \delta n_i^\beta \quad . \tag{5.120}$$

于是总的吉布斯函数的虚变动为（考虑到约束条件 (5.119) ）：

$$\delta G = \delta G^\alpha + \delta G^\beta = \sum_{i=1}^{k} (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta)\delta n_i^\alpha \quad . \tag{5.121}$$

吉布斯函数判据告诉我们，平衡态的吉布斯函数极小。于是我们得到平衡条件：

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad , \quad (i = 1,2,\cdots,k) \quad , \tag{5.122}$$

也就是说，两相中各个组元的化学势必须分别相等。

¶ 利用这个结果，我们来推导著名的吉布斯相律。假设多元复相系有 k 个相互无化学反应的组元，每一个组元有 ϕ 个相。相律是要求这样的系统中可以独立改变的强度量的个数，这个数目称为多元复相系的自由度数， 记为 f。为此，我们引入各个组元的相对浓度：

$$x_i^\alpha = n_i^\alpha / n^\alpha \ , \tag{5.123}$$

其中 n^α 为 α 相中各个组元的总摩尔数。很显然 x_i^α 满足约束条件：

$$\sum_{i=1}^{k} x_i^\alpha = 1 \ , \ (\alpha = 1, 2, \cdots, \phi) \ . \tag{5.124}$$

也就是说，每一个相由 $(k+1)$ 个强度量描述（ $(k-1)$ 个独立的 x_i^α 加上温度和压强）。

因为多元复相系由 ϕ 个相，所以总共有 $\phi(k+1)$ 个强度量变数。这些变数之间还必须满足热平衡条件、力学平衡条件和相平衡条件。热平衡条件是各个相的温度相等：

$$T^1 = T^2 = \cdots T^\phi \ . \tag{5.125}$$

力学平衡条件是各个相的压强相等：

$$p^1 = p^2 = \cdots p^\phi \ . \tag{5.126}$$

相平衡条件是每一个组元的化学势在各相中相等：

$$\mu_i^1 = \mu_i^2 = \cdots \mu_i^\phi \ , \ (i = 1, 2, \cdots, k) \ . \tag{5.127}$$

以上这些平衡条件共有 $(k+2)(\phi-1)$ 个方程，因此当多元复相系达到平衡时，它的独立的强度量的个数，即自由度数 f 为：

$$f = (k+1)\phi - (k+2)(\phi-1) = k + 2 - \phi \ . \tag{5.128}$$

这就是著名的吉布斯相律。由相律可以证明，一个单元系共存相的个数最大是 3。 所以在水的三相点，系统的自由度数目为零，也就是说系统所有的强度量具有完全确定的值。这就是为什么三相点可以作为一个标准点来校准压强和温度。

§25.3 化学反应的平衡条件

¶ 任何一个化学反应都可以把反应物 移到生成物 的一边并且改变化学反应式前系数的符号。例如化学反应：

$$2H_2 + O_2 \to 2H_2O$$

可以等价地写成：

$$2H_2O - 2H_2 - O_2 = 0 \ .$$

翻 版 必 究

一般地讲，一个化学反应总可以写成：

$$\sum_i \nu_i A_i = 0 \ , \tag{5.129}$$

其中 ν_i 为化学反应方程式的系数。我们这里约定：生成物的系数为正，反应物的系数为负。A_i 是相应于生成物和反应物的化学符号。当化学反应进行时，各个组元的摩尔数的变化都按比例进行，这称为道尔顿定律。即 $\Delta n_i = \nu_i \Delta n$。显然当 $\Delta n > 0$ 时，化学反应向正向进行；当 $\Delta n < 0$ 时，化学反应向反向进行。

¶ 当化学反应在等温等压条件下进行时，利用吉布斯函数判据，我们可以得出化学反应达到平衡的条件。为此，我们假设第 i 种组员的摩尔数有一个虚变动 $\delta n_i = \nu_i \delta n$，那么在这个虚变动中，吉布斯函数的变化为：

$$\delta G = \sum_i \mu_i \delta n_i = \delta n \sum_i \nu_i \mu_i \ . \tag{5.130}$$

于是我们看到，化学反应达到平衡的化学平衡条件是：

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \ . \tag{5.131}$$

如果化学平衡条件(5.131)没有满足，化学反应就会向使吉布斯函数减小的方向进行。具体地说，按照我们对于各个 ν_i 符号的约定，如果 $\sum_i \nu_i \mu_i < 0$，化学反应向正向进行；如果 $\sum_i \nu_i \mu_i > 0$，化学反应向反向进行。

¶ 一个化学反应的进行往往伴随着热量的吸收或放出。我们将主要讨论在等温等压条件下进行的化学反应。我们知道，在等温等压条件下，一个过程中所吸收的热量等于过程前后焓的改变。在化学上，把 ν_i 摩尔数生成物产生后所吸收的热量称为（定压）反应热。按照定义，定压反应热 Q_p 为：

$$Q_p \equiv \Delta H = \sum_i \nu_i h_i \ , \tag{5.132}$$

其中 h_i 为组元 i 的偏摩尔焓。显然，按照我们的约定，$\Delta H > 0$ 对应于吸热反应；$\Delta H < 0$ 对应于放热反应。由于焓是态函数，因此 ΔH 只与反应的初态和末态有关而与中间的过程无关。所以，如果最初的反应物先经过一个化学反应到达一个中间态，再经过另一个化学反应到达终态；这个过程的反应热一定是上述两个化学反应的反应热之和。这在热化学上称为赫斯（G.H. Hess, 1802-1850）定律（Hess's law，1840）。反应热是温度的函数，如果保持压强不变，对温度求偏微商：

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p = \sum_i \nu_i c_{p,i} \ . \tag{5.133}$$

这个方程称为基尔霍夫（G. Kirchhoff，1824－1887）方程。它告诉我们，一旦知道了组元的热容量和某个温度时的反应热，可以求出其他温度时的反应热。

§25.4 混合理想气体与理想溶液

¶ 在这一小节中我们讨论混合理想气体。为了简单起见，我们首先假定混合理想气体的各个组分之间没有化学反应（例如空气中的氧气和氮气）。

其实最为方便的讨论混合理想气体恰恰是从微观的分子动理论的考虑出发。按照我们对于理想气体微观模型的描述，理想气体的压强公式仍然成立，即：

$$pV = \frac{2}{3}\left(\sum_{i=1}^{k} N_i\right)\overline{\varepsilon_T}\,, \tag{5.134}$$

其中 $\overline{\varepsilon_T}$ 是一个分子平均平动能。按照能均分定理，尽管气体分子的化学组分不同，但是每个分子的平均平平动能是相同的，而且一定有：

$$\overline{\varepsilon_T} = \frac{3}{2}k_BT\,. \tag{5.135}$$

于是，混合理想气体的物态方程为：

$$pV = \left(\sum_{i=1}^{k} N_i\right)k_BT\,. \tag{5.136}$$

为了方便，我们引入第 i 个组元的**分压**的概念，它的定义为：

$$p_i = \frac{N_ik_BT}{V}\,. \tag{5.137}$$

于是混合理想气体的物态方程也可以表达为：

$$p = \sum_{i=1}^{k} p_i\,, \tag{5.138}$$

即混合理想气体的压强是各个组元的分压之和。这个结果被称为**道尔顿分压定律**。由于混合理想气体各个组元之间毫无相互作用，因此混合理想气体的内能就是各个组元的内能之和。换句话说，它的任意组元的偏摩尔内能就是纯的一摩尔该组元的内能：

$$U = \sum_{i=1}^{k} n_iu_i\,,\quad u_i = \frac{t+r+2s}{2}RT\,, \tag{5.139}$$

但是，类似的结论对于混合理想气体的熵不完全正确。系统的熵除了各个纯组元熵之和以外，还必须加上这些组元的混合熵。这个问题我们在前面讨论过（参见第 §13.4 小节的例题）。应用那里得到的混合熵公式 (3.70) 以及纯理想气体的熵的表达式，我们立刻可以写出混合理想气体的熵的表达式：

$$S = \sum_{i=1}^{k} n_is_i^* - Nk_B\sum_i x_i\ln x_i\,. \tag{5.140}$$

其中 s_i^* 就是纯的第 i 种气体的平均一摩尔的熵。注意，我们在它的符号中加了一个星号，以区别第 i 种气体的偏摩尔熵 s_i。

得到了混合理想气体的内能和熵再假设道尔顿分压定律（物态方程），我们可以很简单地得到混合理想气体的吉布斯自有能：$G = U - TS + pV$。再利用 $G = \sum_i n_i \mu_i$，我们就可以求出混合理想气体中任意一个组元的化学势：

$$\mu_i = RT\left[\phi_i(T) + \ln p_i\right] , \tag{5.141}$$

其中 $\phi_i(T)$ 仅仅是温度的函数，它实际上与气体的热容量密切相关；$p_i = x_i p$ 是组元的分压。

¶ 混合理想气体的化学势的明确表达式 (5.141) 可以被利用来化简理想气体的化学平衡条件。一个化学反应的平衡条件我们在前面给出过（公式 (5.131)），将我们这里得到的混合理想气体的化学势代入，我们可以将混合理想气体的化学反应平衡条件写为：

$$\prod_{i=1}^{k} p_i^{\nu_i} = K_p(T) , \tag{5.142}$$

其中 $K_p(T)$ 称为定压平衡恒量，它只是温度的函数同时 它与混合理想气体的化学势中的函数 $\phi_i(T)$ 的联系为：

$$\ln K_p(T) = -\sum_{i=1}^{k} \nu_i \phi_i(T) . \tag{5.143}$$

这种形式的化学平衡条件被称为质量作用定律。 有时候，人们又习惯于用 x_i 而不是分压 p_i 来÷表达质量作用定律 (5.142)：

$$\prod_{i=1}^{k} x_i^{\nu_i} = K(p,T) , \quad K(p,T) \equiv p^{-\sum_i \nu_i} K_p(T) . \tag{5.144}$$

这个形式也被称为质量作用定律，$K(p,T)$ 称为平衡恒量。需要注意的是，它除了是温度的函数以外，一般还可以依赖于压强。在热化学中，平衡恒量可以从相应的表中查出，这样一来就可以利用质量作用定律计算一个化学反应达到平衡时各种物质的浓度。

¶ 最后，我们简要讨论一下所谓的理想溶液。一般来说，溶液是一个十分复杂的多元系。通常将成分占多数的那种物质称为溶剂，其他占少数的则称为溶质。溶液的总分子数目 $N = \sum_{i=1}^{k} N_i$，并且我们约定溶剂总是对应于 $i = 1$。稀溶液指的是满足：$N_i \ll N_1$ 的溶液，其中 $i = 2, \cdots, k$。稀溶液仍然不是理想溶液。所谓理想溶液指的是组元的化学势满足：

$$\mu_i = g_i(T,p) + RT \ln x_i , \tag{5.145}$$

的溶液。这个表达式与混合理想气体的化学势的相似之处 是显而易见的。唯一不同的是，由于溶液一般是液态的，所以其中的函数 $g_i(T,p)$ 一般是复杂的，并不一定能够象混合理想气体那样明确地写出解析表达式。它的物理意义也十分明确，它就是纯的第 i 种组元的化学势（只要在上式中令 $x_i = 1$ 就可以看出）。

在化学上，经常要讨论溶液与某种组分的蒸气达到平衡的问题。这个问题对于理想溶液可以很方便地讨论。为此，我们假定蒸气是理想气体，于是蒸气中第 i 个组元的化学势可以用 (5.141) 来表达。化学平衡的条件可以写为：

$$RT(\phi_i + \ln p_i) = g_i + RT \ln x_i \ ,$$

由此我们得到：

$$p_i = k_i x_i \ , \quad RT \ln k_i \equiv g_i - RT\phi_i \ . \tag{5.146}$$

也就是说，蒸气中某个组元的分压与溶液中该组元的浓度成正比。这里的比例系数 k_i 称为亨利系数，它一般是温度和压强的函数。这个表达式实际上包含了两个实验的定律。对于溶质来说（即 $i > 1$），这个结论称为亨利（W. Herry，1775－1836）定律（1803年）；对于溶剂来说，这个结论称为拉乌尔（F.M. Raoult，1830－1901）定律（1886年）。

上面的讨论中假定蒸气与溶液的压强是相同的。但是有的时候这一点并不成立。最为常见的是存在半透膜的情形。确实更为确切的称呼应当是选择透过性膜。这种特殊的膜可能仅仅允许溶液中的某种组元自由通过而阻止另一些组元通过。这种现象在生物界十分常见。例如生物细胞的细胞膜都是这种类型。它允许水分子和小的无机分子透过，但是不允许高分子透过。为了简单起见，我们假定选择透过性膜只允许溶剂（比如说水）自由透过。我们来讨论溶液与纯溶剂达到平衡的问题。这个时候，溶液中的压强与纯溶剂中的压强一般不相等，它们之间存在一个压强差，所以平衡条件为：

$$\mu'(T,p) = g_1(T,p') + RT \log x_1 \ , \tag{5.147}$$

其中 $\mu'(T,p)$ 为纯溶剂的化学势，$(p'-p)$ 称为渗透压，记为 Π。由于在溶液很稀时，$g_1(T,p')$ 就是溶剂在 (T,p') 处的化学势 $\mu'(T,p')$，我们利用：$\mu'(T,p') - \mu'(T,p) \simeq \Pi v'$ 得到：

$$\Pi v' = -RT \log x_1 \sim RT \sum_{i>1} x_i \ . \tag{5.148}$$

用溶剂的摩尔数（也就大约是总摩尔数）乘以两边得到：

$$\Pi V = \sum_{i>1} n_i RT \ . \tag{5.149}$$

这就是著名的范托夫（Van't Hoff）渗透压方程。注意到这个方程的形式 与理想气体的状态方程类似。实际上范托夫最初就是利用分子假说模仿理想气体状态方程推出的。渗透压在生物学上具有重要的意义，由于有渗透压使得细胞可以吸收它所需要的化学成分；同时也排出代谢产物。没有渗透压，任何生物都将无法生存。学到这里，我们应当感到自豪了。我们终于明白了，我们每天吃的东西是如何被我们的细胞所吸收，我们体内的“垃圾”是如何排出的。



总结与相关阅读

这一章中我们试图介绍热力学基本理论的各种应用。由于热力学是一个及其普遍的理论，因此它的应用的范围也十分广泛。由于课时的限制，我们只能够从中选取一部分来讲述。我的侧重点是在单元系的热力学，这包括均匀性热力学性质的确定以及相变。对于多元系则只是很简单地进行了介绍，特别是化学反应的介绍是极为简略的。

我们的讨论往往主要针对简单的 PVT 系统。这主要是由于其他系统的讨论往往要涉及超出本课程的一些内容。这不是热力学的问题。对于其他系统有兴趣的同学可以参考[5]。

A 数学附录

§1 高斯积分

在我们的课程中经常会遇到高斯型的积分。在这个附录中，我们将这类积分加以总结，供大家参考。

所有的高斯积分实际上都源于一个重要的定积分：

$$G = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} \,. \tag{A.1}$$

这个积分首先是高斯研究的，因而被称为高斯积分。普通的计算积分的方法（我指的是先试图求出 e^{-x^2} 的原函数，然后利用牛顿公式计算）无法直接计算这个积分，因为这个积分如果是不定积分，它是无法用初等函数表达的。但是上面的定积分却可以计算出来，事实上我们有：$G = \sqrt{\pi}$。下面我们来试图证明这一点。我们可以将上面的定积分两边平方：

$$G^2 = \int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} dy e^{-y^2} \,.$$

但是这个表达式的右边可以写成二维 $x-y$ 平面的二重积分：

$$G^2 = \int\int dx dy e^{-x^2-y^2} \,, \tag{A.2}$$

其中的二重积分遍及整个二维平面。这个积分可以在二维极坐标中计算，由于：$dxdy = 2\pi r dr$，$x^2+y^2 = r^2$，因此我们有：

$$G^2 = \int_0^{\infty} \pi d(r^2) e^{-r^2} = \pi \,,$$

于是我们得到需要的结果：

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-x^2} = \sqrt{\pi} \,. \tag{A.3}$$

注意，由于被积函数是偶函数，因此我们有：

$$\int_0^{\infty} dx e^{-x^2} = \sqrt{\pi}/2 \,. \tag{A.4}$$

上述公式的一个简单推广是：

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} \,. \tag{A.5}$$

其中为了积分的收敛性，我们必须要求：$\alpha > 0$。这个公式的证明只需要在原始的高斯积分中将积分变量从 x 变换到：$\xi = \sqrt{\alpha}x$ 即可得到。这个公式的好处是可以用来计算如下的积分：

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx x^{2n} e^{-\alpha x^2} \tag{A.6}$$

我们可以利用公式 (A.5)，两边对参数 α 求偏微商得到：

$$-\frac{\partial}{\partial\alpha}\int_{-\infty}^{\infty} dx e^{-\alpha x^2} = \int_{-\infty}^{\infty} dx x^2 e^{-\alpha x^2}\,, \tag{A.7}$$

$$= -\frac{\partial}{\partial\alpha}\sqrt{\frac{\pi}{\alpha}} = \frac{1}{2}\frac{\sqrt{\pi}}{\alpha^{3/2}}\,. \tag{A.8}$$

运用同样的技巧就可以计算出 (A.6) 中任意 n 的积分值。这些积分在我们计算麦克斯韦分布的各种平均值的时候是有用的（参见第 §10 节）。

另外一种计算这类积分的方法是将它们化为欧拉的 Γ 函数。欧拉 Γ 函数的通常定义为：

$$\Gamma(z) = \int_0^{\infty} x^{z-1} e^{-x} dx\,. \tag{A.9}$$

注意这里的参数 z 并不一定是整数。这个函数的一个重要特性是它满足的递推关系：

$$\Gamma(z+1) = z\Gamma(z)\,. \tag{A.10}$$

因此，如果 $z = n$ 是整数，我们重复利用这个递推关系以及 $\Gamma(1) = 1$ 得到：

$$\Gamma(n+1) = n!\,. \tag{A.11}$$

利用 Γ 函数，前面的高斯积分 (A.3) 可以等价的写为：

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}\,. \tag{A.12}$$

再利用 Γ 函数的递推关系我们可以得到：

$$\Gamma\left(n+\frac{1}{2}\right) = \left(n-\frac{1}{2}\right)\left(n-\frac{3}{2}\right)\cdots\frac{1}{2}\sqrt{\pi}\,. \tag{A.13}$$

这个公式实际上与公式 (A.6) 中的积分是等价的。

利用高斯积分我们可以定义所谓的误差函数：

$$\mathrm{erf}(x) = \int_0^x e^{-t^2} dt\,. \tag{A.14}$$

它代表了正态分布中的随机变量的取值位于：$[-x\sigma, x\sigma]$ 之间的概率，其中 σ^2 代表了正态分布的方差。类似地，有时候又定义：

$$\mathrm{erfc}(x) = 1 - \mathrm{erf}(x) = \int_x^{\infty} e^{-t^2} dt\,. \tag{A.15}$$

它表示了正态分布中的随机变量的绝对值大于：$x\sigma$ 的概率。这个函数我们在第 3 章的第 §10.2 小节中曾经用到过。

§2 多元函数的微积分

我们这个课程中（特别是热力学部分）会经常地使用多元函数的偏微商及其变换法则。这里将相关的重要关系加以简单的罗列，供大家查阅。

首先，我们假定所有的函数的分析性质都足够好，也就是说，它们都足够多次的可微。多元函数微积分中最为重要的一个公式实际上就是一个函数的完全微分表达式，它同时给出了各个偏微商的定义：

$$df(x_1,x_2,\cdots,x_n)=\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)_{x_{j,j\neq i}}dx_i\ . \tag{A.16}$$

上面这个公式中出现的各个微分 dx_i 前面的系数（它们不是常数，而是函数）被称为偏微商（或者偏导数）。由于这些偏微商仍然是多元函数，因此它们可以再次取各种偏微商。一般来说，我们可以定义：

$$\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{\partial f}{\partial x_j}\right)\ , \tag{A.17}$$

注意，这样的偏微商在 $i=j$ 是就是对某一个变量的二阶偏微商。如果 $i\neq j$，它称为混合偏微商。我们总是假定函数 f 的行为足够好，于是混合偏微商与求偏微商的次序无关，也就是说我们有：

$$\frac{\partial}{\partial x_i}\left(\frac{\partial f}{\partial x_j}\right)=\frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)\ . \tag{A.18}$$

于是，我们将它们统一记为：

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x_i\partial x_j}\right)\ . \tag{A.19}$$

在热力学中，混合偏微商与次序无关表现为所谓的麦克斯韦关系（参见第 §23.1 节）。

对于给定的 n 个 $(x_1,x_2,\cdots,x_n)$ 的多元函数：$X_i(x_1,x_2,\cdots,x_n)$，我们称：

$$đF=\sum_{i=1}^{n}X_i(x_1,x_2,\cdots,x_n)dx_i\ , \tag{A.20}$$

为一个微分形式。注意，对于任意的微分形式，它不一定就是某个多元函数的全微分。也就是说，对于任意的 $đF$，并不一定存在一个多元函数 G 使得：$dG=đF$。这样的例子在我们热力学里面很多，例如元功 $đW$ 以及无穷小过程中的热量 $đQ$，它们都不是全微分。

一个微分形式可以沿着 n 维空间中的任意一条曲线 C 积分：

$$F=\int_{1,C}^{2}đF\ , \tag{A.21}$$

其中“1”和“2”表示积分路径的起点和终点。显然，在微分形式给定以后，上述积分的数值 F 一般除了与积分路径的起点、终点有关以外，还可以依赖于积分路径 C 的

选取。但是，如果微分形式 $đF$ 正好是一个完全微分，也就是说存在某个函数 G 使得：$đF = dG$，那么上述积分的数值将于积分路径的选取无关而仅仅依赖于路径的起点和终点，这时显然有：$F = G(2) - G(1)$。如果一个微分形式 $đF$ 本身并不是完全微分，但是存在另一个函数 $\beta(x_1, x_2, \cdots, x_n)$ 使得新的微分形式：$\beta đF$ 是一个完全微分，那么函数 β 被称为原来的微分形式的积分因子。热力学中的例子就是 $đQ$ 本身不是完全微分，但是在乘以 $1/T$ 以后，$(1/T)đQ = dS$ 就是熵函数的完全微分。因此函数 $1/T$ 可以看成是微分式 $đQ$ 的积分因子。

我们这个课程中运用的偏微商主要是二元函数的情形。这时 $z = f(x, y)$。于是：

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \,. \tag{A.22}$$

有时候，多元函数的函数关系不是由 $z = f(x, y)$ 这样的形式给出的，而是以：$F(x, y, z) = 0$ 的形式给出（例如，我们课程中经常遇到的 PVT 系统的物态方程）。这时显然有：

$$0 = dF = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_{x,y} dz \,. \tag{A.23}$$

这个关系可以利用来计算诸如：$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$ 之类的偏微商。在上面这个等式中令 z 固定（因而 $dz = 0$），我们有：

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} = -\frac{\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x,z}}{\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_{y,z}} \,. \tag{A.24}$$

类似的，我们可以得到：$(\partial y/\partial z)_x$ 和 $(\partial z/\partial x)_y$。而且我们得到一个十分重要的关系：

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \,. \tag{A.25}$$

注意这三个偏微商的乘积等于 -1 而不是有些人感觉的等于 $+1$。

另一个十分重要而常用的偏微商关系涉及到变量的换元。假定我们有一个二元函数：$g(x, y)$，我们希望求出这个函数对于 x 的偏微商，但是这个偏微商不是在 y 保持不变的情况下的，而是在另一个 (x, y) 的函数 z 保持不变的情况下的偏微商：$\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_z$。这个偏微商可以通过将$y$ 看成是 (x, z) 的函数，然后利用锁链法则得到。具体来说：

$$g(x, y) = g[x, y(x, z)] \,, \tag{A.26}$$

因此，我们要求的偏微商可以写为：

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_z = \left(\frac{\partial g}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial g}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \,. \tag{A.27}$$

具体运用这个公式的例子就是我们计算 $C_p - C_V$ 的表达式（参见第 §23.1 节）。

§3 随机变量与概率分布函数

¶ 这一节中我们简单地用数学语言介绍一下我们这个课程中所用到的概率论中的基本概念。

从数学上讲，概率是定义在一个样本空间（ sample space ）上的一种归一的测度（ measure ）。要讨论清楚概率的数学基础，必须利用集合和测度的数学概念。我们这里并不想仔细的论述，有兴趣的读者可以参考有关的数学教材。所谓归一性，就是说所有可能事件中必有至少一个发生（这个集合称为全集，一般记为 Ω ）的概率是一：$P(\Omega) \equiv 1$。

两个事件，以全集 Ω 的两个子集合 A 和 B 来表示，那么集合 $A \cap B$ 则代表了 A 与 B 同时出现的事件。如果 $A \cap B = \emptyset$，其中 $\emptyset$ 代表空集，也就是说 A 与 B 两个事件不可能同时出现，我们就说 A 与 B 两个事件是互斥事件的。两个事件 A 与 B 的并：$A \cup B$ 代表这两个事件至少有一个出现的事件集合。如果这两个事件是互相排斥的，我们有：$P(A \cup B) = P(A) + P(B)$。更为一般地，我们有：

$$P(A \cup B) = P(A) + P(B) - P(A \cap B) \ , \tag{A.28}$$

如果两个事件 A 与 B 满足：$P(A \cap B) = P(A)P(B)$，我们称这两个事件是统计独立的。两个事件 A 和 B 的条件概率 $P(B|A)$ 代表了出现事件 B 的同时，事件 A 出现的概率，它由下式定义：

$$P(B|A) = \frac{P(A \cap B)}{P(B)} \ , \tag{A.29}$$

条件概率实际上是以 B 为全集时，事件 A 出现的概率。

¶ 下面我们介绍一下随机变量的概念。其实我们前面已经多次遇到过随机变量。例如，上一章中的布朗粒子所受到的力，布朗粒子的位移，前一节中做无规行走的醉汉的位移等等，它们都是随机变量，虽然我们还没有严格地从数学上定义它。从数学上讲，一个随机变量（ stochastic variable ） X 是从样本空间到实数空间 $\mathbb{R}$ 的一个映射，它的取值我们一般用 $\{x_i\}$ 来表示。随机变量可以分为离散随机变量（或分立随机变量）和连续随机变量两类。所谓离散随机变量是指样本空间 Ω 上的随机变量 X 的可能取值的集合：$X(\Omega) = \{x_1, x_2, \cdots\}$ 是一个分立的可数集合。我们可以由 $X(\Omega)$ 为样本空间构成一个概率空间，它对于每一个 X 的可能取值 x_i 赋予一个概率 $f(x_i)$。显然，$f(x_i)$ 必须是正的，并且满足归一条件：

$$\sum_i f(x_i) = 1 \ , \tag{A.30}$$

这样的一个概率函数 f 称为（离散的）随机变量 X 的分布函数。

一个连续的随机变量 X 的取值集合 $X(\Omega)$ 是一个不可数的集合，这里我们以实数域 R 为例，但也可以是更为复杂的集合。这时我们可以以 $X(\Omega) = R$ 为样本空间，构造一个

概率空间。如果存在一个分段连续的函数 $f(x)$，使得 X 的取值落在区间 $[a,b]$ 中的概率等于：[1]

$$P(a \leq X \leq b) = \int_a^b f(x)dx \ , \tag{A.31}$$

我们就称 $f(x)$ 为（连续的）随机变量 X 的分布函数或称为概率密度。另一种看待连续随机变量的分布函数的方法是将它们看成是分立的随机变量的分布函数的极限过程。

一个随机变量的序列：$\{X_n : n = 1, 2, \cdots\}$ 被称为一个离散的随机过程。我们上一节仔细讨论的醉汉在走了 n 步后的位移就是这样的一个离散的随机过程。如果一个随机变量序列中的随机变量 X_n 的概率分布仅仅依赖于 X_{n-1} 的概率分布，而不依赖于更早时期的概率分布，我们就称这样的随机变量序列为马尔可夫链。我们上一节讨论的无规行走问题就是一个最为简单的马尔可夫链。

一个依赖于连续的“时间”变量 t 的随机变量 $X(t)$ 被称为一个随机过程。例如，一个布朗粒子的位移作为时间的函数就是一个随机过程。如果随机变量 $X(t)$ 下一个时刻的概率分布仅仅依赖于这个时刻的概率分布，而与更早时间的概率分布无关，这样的随机过程就成为马尔可夫过程（Markov process）。

[1] 一般来说，这里的积分是在 Lesbegue 意义下的积分，而不是 Riemann 意义下的积分。

参考文献

[1] 赵凯华，罗蔚茵，《新概念物理教程 · 热学》，高等教育出版社，1998年第一版。

[2] 包科达，《热物理学基础》，高等教育出版社，2001年第一版。

[3] 秦允豪，《普通物理学教程 · 热学》，高等教育出版社，2000年第一版。

[4] 汪志诚，《热力学统计物理》，高等教育出版社，2003年第三版。

[5] 王竹溪，《热力学》，高等教育出版社，1960年第二版。

[6] 王竹溪，《统计物理导论》，人民教育出版社，1956年第一版。

[7] L. D. Landau and E. M. Lifschitz, *Statistical Physics*, Pergamon Press, 1994.

[8] L. D. Landau and E. M. Lifschitz, *Electrodynamics of Continuous Media*, Pergamon Press, 1994.

[9] L. D. Landau and E. M. Lifschitz, *Quantum Mechanics*, Pergamon Press, 1994.

[10] M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, McGraw-Hill, 1968.

[11] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*, John Wiley & Sons, 1985.

[12] Stephen G. Brush, *Statistical Physics and Atomic Theory of Matter: from Boyle and Newton to Landau and Onsager*, Princeton University Press, 1983.

[13] 《中国大百科全书》（物理卷），中国大百科全书出版社。

[14] Irving M. Klotz and Robert M. Rosenberg, *Chemical thermodynamics: basic theory and methods*, John Wiley and Sons, Inc. 2000.

索引

H 定理, 115
PVT 系统, 14
Γ 函数, 152

Ampère, A.M., 87
Avogadro, A., 10

Bernoulli, D., 30, 33
Black, J., 85
Boerhaave, H., 85
Boltzmann, L., 62, 65
Boyle, R., 7
Brown. R., 24

Carathèodory, C., 5
Carnot, N.L.S., 104
Carnot, S., 86
Celsius, A., 6
Charles, J.A.C., 8
Clapeyron, B.P.E., 87, 133
Clausius, R., 11, 78

Dalton, J., 21

Ehrenfest, P., 135
Einstein, A., 25

Fahrenheit, 6
Fowler, R.H., 4

Galileo, Galilei, 5
Gay-Lussac, L.J., 8

Heisenberg, W., 23
Helmholtz, Hermann von, 91
Henry, W., 149
Hess, G.H., 146

Joule, J.P., 91, 94

Kelvin 温标, 108
Kirchhoff 的蒸气压方程, 136

Langevin, P., 25
Laplace, P.S.de, 86, 97
Loschmidt, J., 11

Mariotte, E., 8
Maxwell, J.C., 54, 65
Mayer, M.G., 37
Mayer, R.J., 91

Newton, I., 97

Onnes, H.K., 13

Perrin, J.B., 25
Planck, M., 23

Rüchhardt 法测量 γ, 97
Raoult, F.M., 149
Rutherford, E., 21

Stirling 公式, 49

Thomson, W., 94

Torricelli, E., 9

van der Waals, J.D., 13

阿伏伽德罗常数, 11
阿伏伽德罗常数的估算, 11
阿伏伽德罗定律, 10
爱因斯坦理论, 77
安培, 87
昂尼斯方程, 13, 36

变分, 129
表面张力, 17, 41
表面张力系数, 17, 125

玻耳兹曼常数, 11
玻耳兹曼分布, 62
玻耳兹曼关系, 72
玻尔兹曼常数, 33
玻意尔定律, 7
波函数, 23
波粒二象性, 23
泊松方程, 96
不可逆过程, 15
布朗粒子, 24
布朗运动, 24
测不准原理, 23
测度, 155
测温学, 85
查理定律, 7

长程关联, 39
驰豫时间, 4

磁致伸缩效应, 128

单相系, 3
单元系, 3
导热系数, 80
道尔顿分压定律, 147
等概率原理, 70, 115
等温磁化率, 15
等温大气模型, 61
等温过程
    理想气体的, 96
等温压缩系数, 121
第二类永动机, 105
电磁功, 17
电子云, 23

定容热容量, 92
定压平衡恒量, 148
定压热容量, 92
杜隆－珀替定律, 77
对称性自发破缺, 142
对分布函数, 37
对关联函数, 38
对关联函数的实验测量, 39
对关联函数的数值计算, 40
对流, 89
对流层, 100
多方过程, 98
    理想气体的, 99
多方指数, 98
多元系, 3
多元系的复相平衡条件, 145
厄仑菲斯特, 135
厄仑菲斯特的相变分类, 135
二级相变, 135
二级相变的朗道理论, 141
二项式分布, 46

反应热, 146
反应物, 145
范德瓦耳斯方程, 13
范德瓦尔斯键, 29
范氏方程的微观诠释, 36
范氏气体, 35
范氏气体的相变, 136
范托夫渗透压方程, 149

菲克扩散定律, 80
非简并, 68
非晶体, 42
非平衡态, 79
分布函数, 156
分压, 147
分子动理论, 21
分子力, 27
分子论, 20
辐射通量密度, 126

复相系, 3
傅立叶热传导定律, 80
负节流效应, 95
概率的数学定义, 155
概率分布函数, 49
概率密度, 156
概率描述, 23
盖－吕萨克定律, 7
高级相变, 135
高空自由跳伞, 101
高斯分布, 49

功, 16
共价键, 29
共价晶体, 42
固态, 28
固体的各向异性, 14
固体热容量, 77
关联长度, 141
广延量, 18, 143
广义力, 18
广义坐标, 18
归一性, 155
国际实用温标, 7
过冷气体, 138
过热液体, 138

赫斯定律, 146
黑度, 89
黑体辐射
　的热力学理论, 125
亨利定律, 149
亨利系数, 149

互斥事件, 155
华氏温标, 6
化学键, 28
化学平衡条件, 146
化学势, 123, 144
　混合理想气体的, 148
　理想溶液的, 148
　名称的由来, 131
基尔霍夫方程, 146
积分因子, 111

激波, 102
吉布斯, 34
吉布斯关系, 144
吉布斯函数, 120
吉布斯函数判据, 129
吉布斯相律, 145
吉布斯佯谬, 117
吉布斯自由能, 120
集团展开, 36
加权平均值, 47
简并, 68
简并度, 68

焦耳－汤姆孙实验, 95
焦耳－汤姆孙系数, 95
焦耳－汤姆孙效应, 95
焦耳实验, 93
焦耳系数, 94
焦汤系数, 95
节流过程, 95
节流制冷效应, 95
节流制温效应, 95
金属键, 29
金属晶体, 42

近独立子系, 62, 68

经典实际气体, 35
酒精温度计, 6
居里－外斯定律, 15
居里定律, 15, 127
居里温度, 15
绝对黑体, 90
绝对零度, 10
绝对热力学温标, 7, 108
绝对温标, 10
绝热大气模型, 99
绝热功, 88
绝热过程, 88
　　理想气体的, 96
绝热去磁降温, 127

喀喇氏温度定理, 5
卡诺定理, 104, 107
卡诺循环, 103
　　理想气体的, 105
可逆过程, 15
克拉珀龙方程, 133
克劳修斯－克拉珀龙方程, 133
克劳修斯不等式, 109

扩散解, 26
扩散系数, 26, 80
扩散现象, 80
拉格郎日乘子, 129
拉格朗日乘子法, 70
拉乌尔定律, 149
朗之万方程, 25
勒让德变换, 120
离心分离技术, 63
离心势, 63
离子键, 28
离子晶体, 42
理想气体的微观模型, 64
理想气体温标, 7, 10
理想气体压强公式, 33
理想溶液, 148

粒子数按照量子态的分布, 68
连纳德－琼斯势, 27
连续相变, 141
量热学, 85
量温器, 5
量子理想气体, 35
量子力学, 23
量子气体, 35
量子态, 67
临界点
　　范氏气体的, 13
临界乳光现象, 141
临界温度, 15, 141
临界现象, 141
临界指数, 141
流体, 14

卢瑟福实验, 21
洛施密特诘难, 115
马尔可夫过程, 156
马尔可夫链, 156
麦克斯韦－玻耳兹曼分布, 62
麦克斯韦－玻尔兹曼分布
　　量子的, 70
麦克斯韦等面积法则, 138
麦克斯韦关系, 119
麦克斯韦速度分布律, 54
麦克斯韦速率分布, 54
麦克斯韦妖, 116
麦氏关系, 119

蒙特卡罗数值模拟, 40

内能, 88
能级, 67
能均分定理, 64
能量守恒定律, 90

牛顿黏性定律, 81
膨胀系数, 121
碰撞频率, 78

偏摩尔吉布斯函数, 144
偏摩尔内能, 143
偏摩尔体积, 143
偏摩尔熵, 143
平动自由度, 64
平衡的稳定性条件, 132
平衡态, 2
平衡条件, 129
平均相对速率, 78
平均值, 47
平均自由程, 78
平流层, 100
普朗克常数, 23
普适气体常数, 10
期望值, 47
齐次函数, 143
    欧拉定理, 143
气态, 28
气体分子方均根速率, 55
气体分子碰壁数, 58
气体分子平均速率, 55
气体分子最概然速率, 54
气压公式
    等温大气模型, 62
气压计, 9
汽化热, 134

潜热随温度的变化, 135
强度量, 18, 143
氢键, 29

燃素, 86
燃素说, 86
热传导, 89
热导率, 80
热的波动说, 87
热电离层, 100
热动平衡, 128
热分子压强差, 60
热辐射, 89
热功当量, 87, 90
热机, 103
热机的效率, 103
热力学
    磁性介质的, 126
热力学不等式, 132
热力学第二定律, 106
    Clausius 表述, 106
    Kelvin 表述, 106
    两种说法等价性, 106
热力学第零定律, 4
热力学第一定律, 90
热力学概率, 74
热力学函数, 122
    表面体系的, 124
    范氏气体的, 124
    理想气体的, 123
热力学基本微分方程, 118
    PVT 系统的, 112
    电介质的, 127
    开系的, 121
热力学理论
    黑体辐射的, 125
热力学势, 120
热力学体系, 2
    状态空间, 3
热力学温标, 10
热力学系统, 2
热量的定义, 88
热平衡定律, 4
热容量
    多方过程的, 99
热运动, 24
热胀冷缩的微观解释, 42

热质, 86
热质说, 86
熔解热, 134

摄氏温标, 6
渗透压, 149
声速的计算
    Laplace, 97
    牛顿的, 97
声障, 102
声障效应, 102
生成物, 145
升华热, 134

收尾速度, 102
输运现象, 79

水的三相点, 135
水银温度计, 6
斯忒藩－玻耳兹曼定律, 126
斯忒藩－玻尔兹曼定律, 90
随机变量, 25, 155
随机过程, 156
随机外力, 25
随机微分方程, 25

态变量, 3
态函数, 5
逃逸速率, 57
特性函数, 123
体膨胀系数, 9
条件概率, 155

统计独立, 155
统计规律, 34
统计平均, 34
威尔逊云室, 141

唯能论, 65
维里系数, 36
位力物态方程, 38
位力系数, 13, 36
温标, 5
温度的定义, 4
温度的范围, 10
温度的统计含义, 33
温度计, 5
稳定条件, 129
稳衡态, 3
稳恒态, 79
无规行走, 44
无穷小功, 16
物态方程, 5
物质波, 67
误差函数, 56

细致平衡条件, 53
相, 3
相变潜热, 134
相空间, 66
相平衡条件
    单元复相系的, 131
相图, 132

效率
    卡诺热机的, 105
胁变, 14
胁强, 14
泻流, 59
虚变动, 128
序参量, 142

压强的测量, 9
压强系数, 8
压缩物态方程, 38
亚稳态, 138
样本空间, 155

液滴的临界半径, 141
液滴的形成, 139
液态, 28

一级相变, 134
以太, 87
以太的振动, 87

永动机, 91

元功, 16
    表面系统的, 17
    磁介质的, 18
    电介质的, 18
    流体体积的, 16
    一般的, 18
    一维弦的, 17
原子的稳定性, 22
原子的有核模型, 22
原子论, 20

粘滞系数, 25
涨落, 48
涨落物态方程, 38
振动量子数, 77
振动特征温度, 77
振动自由度, 64
蒸气压方程, 136
正节流效应, 95
正态分布, 49

直方图, 46
制冷机, 103
质量作用定律, 148
中气层, 100

转动量子数, 76
转动特征温度, 76
转动自由度, 64
状态参量, 3
状态方程, 5
状态函数, 5
准晶体, 42
准静态过程, 15
准连续条件, 72
子系配分函数, 63, 71
自由程, 78
自由度, 64
自由度数, 145
自由能, 120
自由能判据, 129
自由膨胀, 93
自由焓, 120
最概然分布, 70

伽利略温度计, 5

焓, 92, 120
熵, 111
    理想气体的, 114
熵判据, 128
熵增加原理, 111