[redacted]

高等學校教學用書

熱力學

王竹溪著



高等教育出版社

[redacted]

本書對平衡態的熱力學理論有相當完全而深入的闡述。內容包括綜合大學物理專業的熱力學教學大綱所規定的材料，此外還包括一些較深的材料，如：多元系復相平衡理論，平衡的穩定性問題，溶液理論等。每章末附有習題。

本書可用爲綜合大學及師範學院物理系的熱力學教本。書中約有三分之一的材料超過教學大綱的要求，可作進一步鑽研的參考之用。

熱　力　學

書號399(課371)

王　竹　溪　著

高等教育出版社出版
北京琉璃廠一七〇號
(北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號)

新華書店總經售

京華印書局印刷
北京南新華街甲三七號

開本 850×1168 1/32　印張 13　字數 341,000
一九五五年九月北京第一版　印數 1—2,500
一九五五年九月北京第一次印刷　定價(8)¥1.93

序

本書是爲大學物理專業編寫的教本。在編寫中曾經參考了蘇聯的教學大綱和教材，同時也利用了吉布斯的和普朗克的經典著作。除了蘇聯的教學大綱所包含的內容以外，本書還涉及了一些較專門的問題，討論這些較專門的問題各節都用星號(*)標明。有三整章(第六、七、九章)所討論的全是屬於教學大綱之外的較專門的問題。加入這些帶星號的章節，是爲了給教師一些參考材料，同時也爲了讀者在學習熱力學之後在應用去解決實際問題時能得到進一步的理論知識。就是在沒有標明星號的各節中，也還有比較專門的問題，超出了教學大綱的範圍，這需要教師向學生交代清楚。

本書內容牽涉很廣，著者學識有限，難免有許多錯誤和不妥當之處。著者誠懇地要求使用本書的教師和讀者給以指正，以便在有再版機會時改正。

1955 年 1 月 10 日　王竹溪序於北京大學

目 錄

緒論 …… 9

第一章 溫度

1. 熱學中所討論的物體的性質 ……14
2. 溫度 ……17
3. 物態方程 ……20
*4. 喀喇氏溫度定理 ……27
*5. 各種溫度計 ……30
*6. 氣體溫度計的改正 ……34
*7. 一種新的定標準溫度法 ……37
第一章習題 ……40

第二章 熱力學第一定律

8. 功 ……45
9. 熱力學第一定律 ……52
10. 熱量 ……58
11. 熱容量及比熱 ……60
12. 理想氣體的內能 ……66
13. 理想氣體的卡諾循環 ……72
第二章習題 ……75

第三章 熱力學第二定律

14. 熱力學第二定律 ……79
15. 卡諾定理及熵 ……84
16. 可逆循環過程的應用例子 ……90
17. 絕對溫度及理想氣體的熵 ……95
18. 均勻物質的熱力學關係 ……98

19. 電磁場的熱力學 ……106
20. 熱輻射的熱力學 ……109
*21. 維恩位移律 ……113
22. 熱力學函數 ……118
23. 不可逆過程的熱力學第二定律的數學表述 ……126
*24. 普朗克的熵定理證明 ……134
*25. 喀喇氏的熵定理證明 ……142
第三章習題 ……148

第四章 單元系的複相平衡

26. 熱動平衡條件 ……152
27. 單元系的複相平衡 ……159
28. 蒸氣壓方程 ……169
29. 臨界點及氣液兩態的相互轉變 ……174
30. 有曲面分界的平衡條件 ……186
31. 水滴的形成和大小 ……189
32. 高級相變 ……196
第四章習題 ……201

第五章 化學熱力學綱要

33. 內能與化學成分的關係 ……205
34. 熱化學大要 ……212
35. 熵與化學成分的關係 ……219
36. 複相系的普遍平衡條件 ……226
37. 相律 ……228
38. 混合理想氣體的性質 ……231
39. 理想氣體的化學平衡 ……240
*40. 混合非理想氣體 ……251
41. 二元系的相圖 ……255
*42. 二元系複相平衡的熱力學理論 ……264
*43. 三元系的相圖 ……270
*44. 多元系複相平衡理論 ……273
第五章習題 ……279

第六章　平衡的穩定性

*45. 總論 ……285
*46. 單元系的穩定條件 ……290
*47. 單元系的共存相的個數 ……294
*48. 多元系的穩定條件 ……300
*49. 多元系的共存相的個數 ……308
*50. 勒夏式列原理 ……318
第六章習題 ……325

第七章　溶液理論

*51. 溶液的普遍理論 ……327
*52. 理想溶液 ……331
*53. 理想溶液的化學反應 ……335
*54. 電解質 ……341
*55. 強電解質 ……345
第七章習題 ……350

第八章　熱力學第三定律

56. 熱力學第三定律 ……355
57. 熵的數值 ……362
58. 化學親合勢 ……366
59. 化學常數 ……370
60. 得到低溫的方法 ……371
第八章習題 ……372

第九章　重力場及彈性固體

*61. 重力場的熱力學 ……374
*62. 脅強及運動方程 ……378
*63. 脅變 ……382
*64. 內能、熵及平衡條件 ……388
*65. 熱力學公式 ……392
*66. 彈性常數 ……395
第九章習題 ……398

第十章 熱力學方法論

67. 熱力學方法的特徵 ……400
68. 熱力學的局限性 ……401
69. 公理式熱力學 ……402
索引 ……405
外國人名索引 ……412

緒　論

熱學這一門科學起源於人類對於熱與冷現象的本質的追求。由於在有史以前人類已經發明了火，我們可以想像到，追求熱與冷現象的本質的企圖可能是人類最初對自然界法則的追求之一。

大約在紀元前 300 年間，當戰國時，騶衍創爲五行學說，可惜他的書現在已經見不到了。五行學說大致是：天地之間有五種氣，水、火、木、金、土，名爲五行，是萬事萬物的根本。這個學說的一部分內容是把五行配到一年的春夏秋冬四時，由五行的五種不同的性質引出四時不同的事物。這一部分內容在呂氏春秋（紀元前 239 年）上記載下來了。五行這一名詞首先見於尚書洪範篇。

中國古時候又有一種學說，認爲天地萬物是陰陽二氣化成的，而火是陽氣的一種表現。淮南子（紀元前 164 年）天文訓有下面一段話，可以說明："天地之襲精爲陰陽，陰陽之專精爲四時，四時之精散爲萬物。積陽之熱氣久者生火，火氣之精者爲日；積陰之寒氣久者爲水，水氣之精者爲月。"

中國古時候對於火的這些看法是空想，不是科學。

在西方希臘，古時候關於熱的本質有兩個互相對立的學說。一個說火是一種元素，與土、水、氣共是自然界的四種獨立的元素，自然界一切物質都是這四種所組成的。這個學說是由赫喇利突（Heraclitus）在大約紀元前 500 年提出的。另一個學說認爲熱是物質的一種運動的表

現形態，這是根據摩擦生熱的現象而提出的。這兩種對立的學說長期停留在空論階段，一直到十九世紀的中葉，科學的理論才最後建立起來。

在十八世紀以前，人們對於熱只有一些大致的粗略的觀念，自然不可能建立正確的科學理論。自從 1714 年法倫海脫 (Daniel Fahrenheit, 1686—1736) 改良了水銀溫度計並定了華氏溫標以後，熱學才走上實驗科學的道路。隨着實驗的進展，一種簡單的專爲解釋實驗結果的熱的學說就應運而生了。這個學說叫做熱質說，它的主要內容是：熱是一種流質，名叫熱質，可透入一切物體之中，不生不滅；一個物體是熱還是冷，就看它所含熱質是多還是少。這個學說在實質上就是希臘火元素學說的進一步的發展。這個學說的最大缺點是不能解釋摩擦生熱現象，因而終於被科學界所拋棄。

與熱質說相對立的學說是，熱是一種運動的表現形式。羅傑·培根 (Roger Bacon, 1214—1294) 强調理論必須根據實驗事實，他根據摩擦生熱現象而相信熱是一種運動。洛莫諾索夫(Ломоносов, 1711—1765) 在"論熱與冷的原因"(1744—1747)這篇論文裏斷言熱是分子運動的表現，以後他又提出了運動守恆的概念。最初用直接實驗結果來駁斥熱質說的是倫福德(Count Rumford，原名 Benjamin Thompson, 1753—1814)，他在 1798 年發表了一篇論文，說明製造鎗砲所切下的碎屑溫度很高，而且在繼續不斷的工作之下這些高溫的碎屑繼續不斷地產生。因此他得到結論，熱既然能繼續不斷地產生，就非是一種運動不可。再過一年(1799)戴維(Humphry Davy, 1778—1829) 做了另外一個實驗來支持熱是運動的學說。他把兩塊冰互相摩擦，使完全熔化。這個實驗無法用熱質說解釋，因爲冰的熔解熱顯然是摩擦所供給的，而不是什麼熱質。他們兩人的工作在當時並未在物理學界引起很大的影響，主要的原因是他們沒有找到熱量與功之間的數量關係。

最初提出熱量與功相當的說法，並且定出熱的功當量的是一個德國醫生買厄(Julius Robert Mayer, 1814—1878)，他在 1842 年發表了

一篇論文，提出能量守恆的理論，認爲熱是能量的一種形式，可以與機械能互相轉化。他從空氣的定壓比熱與定體比熱之差，算出熱的功當量。但當時熱功當量還缺乏直接的實驗數據，因此買厄的理論還沒有被物理學界所普遍接受。至於用實驗的方法求熱功當量，同時也就是用實驗來證明熱是一種能量，可與機械能和電能互相轉化，換句話說，就是用實驗來證明能量守恆定律，完全是焦耳 (James Prescott Joule, 1818—1889)的功績。從 1840 年起他用電的熱效應，1842 年以後用各種不同的機械生熱法，來求熱功當量。他做這一類的實驗，前後有二十多年，用的方法是多種多樣的，所得的結果都是一致的。到 1850 年，他的實驗結果已經使科學界公認能量守恆爲自然界的規律，從此以後，熱質說在物理學中就沒有任何地位了。

能量守恆定律就是**熱力學第一定律**。這個定律的建立，對於永動機的造不成作了一個科學的最後判決。同時，這個定律在物理學各部門中廣泛的應用，推進了整個物理科學的發展。

緊接着熱力學第一定律的建立，開耳芬 (Lord Kelvin, 原名 William Thomson, 1824—1907)在 1848 年根據卡諾 (Sadi Carnot, 1796—1832)在 1824 年所發表的有名定理，製定絕對溫標，克勞修斯 (Rudolf Clausius, 1822—1888)在 1850 年根據同一定理，建立熱力學第二定律。依照第二定律，從一個熱源取出熱來完全變爲有用的功而不產生其他效果，是不可能的。

以上所說的兩個定律組成一個系統完整的熱力學。到 1912 年能斯脫(Walther Nernst, 1864—1941)又補充了一個關於低溫現象的定律，可以叫做熱力學第三定律。這個定律說：絕對溫度的零點是不可能達到的。

熱力學是熱學理論的一方面，它是根據實驗結果綜合整理而成的有系統的理論。這種理論叫做宏觀理論，它所根據的是我們所能直接觀察的宏觀現象。在這種理論中只承認熱是一種能量，而不追問熱到

底是一種什麼樣的運動表現。因此，這種理論還是不够深刻的。

熱學理論的另一方面是熱的分子學說。這種理論叫做微觀理論，因爲它是根據於我們不能直接觀察到的分子運動的假設，而分子的世界是所謂微觀世界。微觀世界中分子運動所表現出來的宏觀現象是一種統計平均的結果，因此，在熱的分子學說中我們必須用統計方法，所以就把熱的分子學說叫做統計物理學。統計物理學是在 1857 年以後發展起來的。

十九世紀末年，唯心的唯能論者反對熱的分子學說，他們滿足於熱力學的宏觀理論，認爲分子學說不是根據直接觀察到的事實因而是靠不住的。實際上，有許多現象指示出分子學說的正確性，而到 1908 年皮蘭關於布朗運動的實驗給熱的分子學說供給了無可辯駁的事實，終於把唯能論者徹底打敗。由於分子學說的發展，使人們對於物質的性質有了進一步的更深刻的認識，建立了一個豐富的原子物理學領域，因而使整個物理學在二十世紀得到高度的發展。

熱學的實驗技術分爲兩大類，一是計溫術，一是量熱術。計溫術是熱學實驗技術的基本，一切熱學實驗都離不開溫度的測量。膨脹係數和壓縮係數等類的性質由計溫術即可測定。量熱術在初期只有混合法一種，熱量是根據水的溫度改變而定的。從十九世紀末葉起，在電量熱法大量應用之後，量熱術的精確度大大提高了。過去所用爲量熱的單位卡現在已經不需要了，現在可以直接用電能的單位焦耳來測定熱量。

在十六世紀和十七世紀之交，伽利略根據空氣受熱而膨脹的道理，製造了第一個驗溫器，給溫度以定性的指示。最早的溫度計是費第南第二(Grossherzog Ferdinand II)在 1660 年所製造的，所用的材料是酒精裝在玻璃管內。但是直到 1714 年法倫海脫選定了華氏溫標以後，溫度的測量才有一個共同的標準，不同地點所量的溫度才能有方便的比較方法。華氏溫標最初以氯化銨與冰混合物的溫度爲 0°，而以人的體溫爲 100°；以後改爲以冰水混合的溫度(冰點)爲 32°，而以水沸騰的溫

度(汽點)爲 212°，爲了一方面使標準定得更準確，另一方面求其與最初所定的標準儘可能符合。在 1742 年攝氏(Anders Celsius, 1701—1744)選擇另一標準，以冰點爲 100° 而以汽點爲 0°，這不幸與以較熱的程度爲較高溫度的習慣不合。攝氏的助手斯托墨(Strömer)把溫標反過來，以 0° 爲冰點而以 100° 爲汽點。這就是現在所通用的攝氏溫標，是現在物理測量的標準溫標。

第一章　溫度

1. 熱學中所討論的物體的性質

熱學的目的在研究物體的熱冷狀態的性質。由於這樣一個目的，在熱學中描寫物體的性質有特殊的方法。本節的目的，就在說明熱學中的描寫方法，以作爲研究物體的熱的性質的基礎。

一個物體佔據一定的空間，並且可能隨時間而改變它的形狀和地位。在熱學中所討論的一種重要的特殊情形是平衡態，這是這樣一種狀態，在沒有外界影響的條件之下，物體的各部分在長時間內不發生任何變化。換句話說，如果沒有外來的影響，這個物體將長期維持着它的平衡態。現在所說的平衡態與力學中所討論的平衡態有所不同。力學中的平衡態只是單純靜止的問題；在熱學中的平衡態不但要靜止，而且要所有能觀察到的性質都不隨時間改變。究竟有哪些性質來標誌熱學中的平衡態，這正是我們要研究的問題。爲了與單純靜止的力學平衡區別開來，我們把熱學中的平衡叫做熱動平衡。爲什麼在這個名詞上除了熱字外還加上一個動字呢？這是因爲從分子運動方面看來，這種平衡是動的平衡。這一點在本節的末尾還要討論。

實驗證明，當沒有外界影響時，一個物體在够長的時間內必將趨近於平衡態。假如有兩個物體原來都已經各自達到了平衡態，如果把他們擺在一起，讓他們互相影響，那末他們將要改變他們的狀態，最後變到一個共同的平衡態。然後，如果把這兩個物體分開，而又把他們重新放在一起，假若沒有外界影響，他們將不起新的變化而維持他們原有的共同平衡態。普遍說來，不管有多少物體互相接觸互相影響，只要時間

够長，也沒有外界影響，他們最後必定達到一個共同的平衡態。

我們現在來討論如何描寫一個物體的平衡態。爲明確起見，首先討論一個固定質量的氣體裝在一個封閉的容器裏面。因爲氣體的密度很小，我們可以忽略重力的影響，那末，在平衡態時氣體的密度和壓强都將是均勻的，也就是說，密度和壓强在容器裏面到處都是一樣的。現在讓我們把氣體變熱些。一個很簡單的實驗就可證明，氣體的體積由於封閉在容器內而未有顯著的改變，但是壓强却增加了。由此可見，要描寫這個氣體的性質，至少要兩個量，一個是體積，一個是壓强，這兩樣東西是可以獨立地改變的。這兩個描寫氣體性質的物理量屬於兩種不同的類型，體積是幾何變數，壓强是力學變數。

以上所說的描寫氣體的平衡態所用的兩個變數，體積和壓强，也同樣適用於液體和固體。但是在溶體和固體的問題上，除了這兩個變數外，還需要加上一些其他的變數才能描寫完全；在液體的問題上還需要加上表面張力，在固體的問題上還需要加上各種脅强和脅變。所加的這些變數仍然還屬於幾何變數和力學變數這兩種類型，不過獨立變數的總數就不止兩個了。在普遍的情形下，一個物體可能是氣體液體固體的混合體，那末對於這個物體的完全描寫需要對於它的每一個氣體、液體、固體部分都有完全描寫。

除了上述幾何變數和力學變數兩種物理量外，還需要一種化學變數來描寫物體的化學性質。例如兩個氣體，一個是氮氣，一個是氧氣，雖然他們的體積和壓强可以完全相同，但仍然是不同的氣體，也必須加以區別。最常用的描寫化學性質的變數是這個物體的化學成分，這就是這個物體所含各種化學組分的數量。每個組分的數量可以用它的質量來表示，也可以用它的克分子數來表示。

在有電磁現象出現的時候，以上三類變數的描寫仍然是不完全的。爲要把電磁現象包括在描寫之中，我們必須加上一類新的變數——電磁變數，例如電場强度，磁場强度等。有了這一類型的變數以後，描寫

就完全了。總結起來，在熱學上對於一個物體的平衡態需要用四類變數去描寫才能完全，這四類是：幾何變數，力學變數，電磁變數，化學變數。這四類變數都不是熱學上所特有的變數，他們的測量屬於力學、電磁學和化學的範圍，他們與一個物體的熱冷程度並沒有什麼直接的關係。在下一節中我們將討論熱學上所特有的一種新的物理量——溫度，而且我們要說明溫度是我們現在所說的四類變數的函數。雖然這四類變數不是熱學上所特有的，但是利用這四類變數描寫一個物體的平衡態的方法是熱力學上特有的方法，因此，用這四類變數描寫的物體，有時稱爲**熱力學體系**。

當一個物體的各部分是完全一律的時候，它叫做**均勻系**，又叫做**單相系**。當這個物體的各部分之間有些差別的時候，它叫做非均勻系，又叫做**複相系**。我們最先所討論的氣體是一個均勻系或單相系。一個複相系可以分爲若干個均勻的部分，每一個均勻的部分在熱力學上叫做一個**相**。描寫一個複相系的平衡態的變數，是描寫其中各個相的變數的總和。例如，一個氣體和一個液體所組成的複相系，在不考慮電磁現象和化學性質時，需要五個變數來描寫它的平衡態，這五個變數是：氣體的體積和壓强，液體的體積和壓强，液體的表面張力。但是這些變數不是完全獨立的，因爲他們之間必須滿足一些關係，才能使整個複相系達到平衡。這些變數之間的關係，叫做平衡條件，這將在 26 節討論，現在不再談這個問題。

以上所說的描寫方法是關於平衡態的。假如一個物體不在平衡態，它的各部分在運動之中、變化之中，要描寫它就複雜多了。一個在運動中的物體，它的各部分的性質各不相同，我們必須先把它分成很多的小塊，對於每個小塊給以上述四類變數的描寫，每個變數都可能隨時間而改變。除此之外，還須知道每一小塊的速度和運動方程。這類不平衡的問題，現在還沒有普遍的熱力學理論。

上面所說的在熱學上描寫物體的性質的變數都是可以直接觀測

的。這種描寫叫做**宏觀描寫**。在熱的分子學說中，對物體的性質用一個完全不同的方法來描寫，這種描寫叫做**微觀描寫**。微觀描寫所用的變數是非常之多的，它包含每一個分子的坐標和動量。在標準溫度和壓强下，每一立方厘米氣體含有 2.7×10^{19} 個分子，每個分子至少有三個坐標，三個動量，一個立方厘米氣體的微觀變數至少有 1.6×10^{20} 個，可見變數之多。這樣多的微觀變數如何與少數宏觀變數連起來呢？這就是熱的分子學說所要解決的問題。在統計物理學中要講到如何用統計方法得到宏觀變數，這些宏觀變數都是相應的微觀變數的函數的統計平均值。在平衡態時，這些統計平均值不隨時間改變。在微觀描寫中平衡態的概念，與在宏觀描寫中平衡態的概念不同。一方面，宏觀變數只是一些統計平均值，必然有漲落現象，在適當的條件下可以觀察到漲落現象。另一方面，在平衡態時每個分子都在不停地運動着，只是運動的某一些統計平均量不隨時間改變，這樣一種平衡是動態平衡。這是熱學中熱動平衡區別於力學平衡的又一個重要之點。

2. 溫度

在熱學裏的第一個問題是如何給熱冷程度一個科學的測量。我們給熱冷程度一個數值表示，叫做溫度，測量溫度的儀器叫做溫度計。我們在選擇溫度的數值表示法的時候，讓較熱的狀態有較高的溫度。不同的物體在各種不同情形下的溫度所以能够互相比較，是根據 1 節裏所說的一件事實，即兩個物體接觸以後在足够長的時間內必將達到一個平衡態。當兩個物體已經達到平衡以後，我們的直覺認爲這兩個物體一定是同樣的熱冷，因之溫度相等。由此可以得到一個重要的結論：**兩個互爲平衡的物體，其溫度相等**。這個結論給予溫度一個定性的定義，這個定義把一個物體的溫度連繫到另一物體，這第二個物體可以選爲標準而用爲溫度計。當然，這樣一個溫度定義是定性的，還是不完全的，一個完全的定義應當還要包含有溫度的數值表示法。

從平衡態的現象可以知道無論多少個物體互相接觸都能達到平衡，而且假定某甲物體分別與某乙和某丙達到平衡，那末如果讓乙與丙接觸，他們一定是互爲平衡而不發生新的變化。這樣一個事實，使我們能够比較兩個物體的溫度而無需讓他們接觸，只要我們用另外一個物體分別與他們接觸就行了。這個另外的物體可以當作是溫度計。這就是使用溫度計來測量溫度的原理。這個原理指出溫度的最基本的性質是，一切互爲平衡的物體有相同的溫度。

科學上的溫度定義與人們對熱冷的感覺會有很大的差別，這在人體接觸到性質相差很大的物體時特別顯示出來。例如一塊木頭和一塊鐵放在房間裏互相接觸，溫度計指示這兩者的溫度是相等的，但人體感覺鐵要冷些。原因是人體比鐵和木都熱些，由於鐵傳熱較快，所以令人感到冷。

兩個物體在互爲平衡時其溫度相等的事實提供了一個達到平衡的條件，這個條件叫做**熱平衡條件**。這樣一個條件必然使描寫這兩個物體的平衡態的變數之間有一個關係，這可用下面的一個簡單例子說明。假如有兩個氣體裝在兩個容器內，兩氣體原來的熱冷程度不同。當兩個容器接觸以後，這兩個氣體的狀態必然發生變化，最後到達一個共同的平衡態。這說明兩個物體的任意兩個狀態是不能達到平衡的，也就是說，描寫兩個物體的變數在互相平衡時不能有任意的數值，因此他們之間必然有一個數學關係。這個關係應當是兩個物體的溫度相等這一事實的數學表達式。這在溫度的數值確定以後就可看出來了。

我們現在討論如何確定溫度的數值。根據用溫度計測量溫度的原理，我們必須選定一個物體作爲溫度計，而對於這一物體的熱冷狀態給一個數值的表示法。由於在不同的熱冷狀態描寫這個物體的變數的數值不同，所定溫度的數值必與這些變數中的一個或幾個發生關係。通常總是選擇一種隨熱冷程度有顯著變化的物理量作爲溫度的標誌，最常用的是根據熱膨脹現象，用體積作爲溫度的標誌。溫度的數值表示

法叫做溫標，近代所用的標準溫標是攝氏溫標，規定冰點是 0°C，汽點是 100°C。任何一個溫度 x 稱爲 x 度，而以 x°C 表示。爲了使所定的溫標有高度精確性，我們還必須給冰點和汽點一些附加條件。這些條件是：冰點是純冰與純水在一個標準大氣壓下達到平衡的溫度，而純水中有空氣溶解在內達到飽和。汽點是純水與水蒸氣在蒸氣壓等於一個標準大氣壓時達到平衡的溫度。一個標準大氣壓等於 1013250 達因/(厘米)^2。

規定了冰點和汽點的數值之後，其他溫度的數值由作爲溫度標誌的物理量的線性函數來確定。由於所選作爲溫度計用的物質(名爲測溫物質)的性質不同，所選作爲溫度標誌的物理量的不同，所定的溫標除在冰點和汽點相同外，在其他溫度往往有微小的差別。爲了避免這些差異，提高溫度測量的精確度，就選用理想氣體溫標(簡稱氣體溫標)作爲標準，一切其他溫度計必須用它校正才能得到可靠的溫度。

什麼是氣體溫標呢？先說氣體溫度計。氣體溫度計有兩種，一是定壓氣體溫度計，一是定容氣體溫度計。定壓氣體溫度計的壓强保持不變，而用氣體體積的改變作爲溫度的標誌，這樣所定的溫標用符號 t_p 表示。根據上面所說的線性函數法則，得到 t_p 與氣體體積的關係爲

$$\frac{t_p}{100}=\frac{V-V_0}{V_1-V_0}, \tag{1}$$

其中 V 爲氣體在溫度 t_p 時的體積，V_0 爲冰點時的體積，V_1 爲汽點時的體積。定容氣體溫度計的體積保持不變①，而用氣體的壓强作爲溫度的標誌，這樣所定的溫標用符號 t_v 表示。根據線性函數法則，得到 t_v 與氣體壓强的關係爲

$$\frac{t_v}{100}=\frac{p-p_0}{p_1-p_0}, \tag{2}$$

其中 p 爲氣體在溫度 t_v 時的壓强，p_0 爲冰點時的壓强，p_1 爲汽點時的

① 實際上氣體的體積並非完全固定，在應用溫度計時，必須對因容器的膨脹而產生的氣體體積改變加以改正。

壓强。實驗證明，各種不同氣體的 t_p 和 t_v 都差不多相等，只有微小的差別，而且這些微小的差別在壓强極低時逐漸消失。因此，在壓强趨於零的極限情形下，t_p 和 t_v 都趨近於一個共同的極限溫標 t，這個極限溫標叫做理想氣體溫標，簡稱爲氣體溫標。上述結果可用公式表示：

$$t=\lim_{p_0\to 0} t_p=\lim_{p_0\to 0} t_v, \tag{3}$$

其中 p_0 爲冰點時氣體的壓强。

在熱力學理論上所用的標準溫標是**絕對熱力學溫標**，簡稱絕對温標，用符號 T 表示。T 與 t 的關係是

$$T=t+T_0, \tag{4}$$

其中 T_0 是一個常數，是冰點的絕對溫度，它的數值等於 $T_0=273.16$。關係式(4)如何建立，以後再討論。

用任意一種測溫物質，根據任意一種定溫度數值的規律所定的一種溫標稱爲經驗温標。我們用一個符號 ϑ 表示任意一種經驗溫標所定的溫度。ϑ 可以是 t_p，可以是 t_v，可以是 t，可以是 T，也可以是任何一種溫度計所指示的溫度。

3. 物態方程

在前一節中我們引進了一個新的物理量——溫度。我們可以把溫度 ϑ 作爲描寫一個物體的平衡態的變數。根據前一節的討論，溫度的改變必然引起其他物理量的改變，因此，作爲描寫一個物體的平衡態的變數，溫度一定是其他變數的函數。例如一個氣體，可以用兩個獨立變數，體積 V 和壓强 p，來描寫它的平衡態，溫度 ϑ 是 V 和 p 的函數。這個函數關係可以表爲

$$\vartheta=f(p,V) \tag{1}$$

或

$$F(p,V,\vartheta)=0. \tag{2}$$

這兩個方程是同一個關係的兩個不同的寫法。這個關係叫做這個物體

的物態方程。

前一節中的兩個公式(1)和(2)都可認爲是物態方程的例子，但是他們是不完全的物態方程。就前一節的公式(1)說，在壓强不變時它表示溫度隨體積改變的關係，這個關係就是本節物態方程(1)在 $\vartheta=t_p$ 和 p 爲常數時的特殊情形。當 p 改變時，前節的公式(1)中的常數 V_0 和 V_1 也要隨着改變，只有在由實驗測得 V_0 和 V_1 隨 p 改變的關係以後，才能得到完全的物態方程。最早研究在溫度不變的情形下 p 隨 V 改變的關係的是玻意耳(Boyle)，他在 1662 年發現，p 和 V 的乘積在溫度不變時是一個常數：

$$pV=C. \tag{3}$$

這個常數 C 在不同溫度時有不同的數值，所以 C 是一個溫度的函數 $F(\vartheta)$。(3)式可寫爲

$$pV=F(\vartheta). \tag{3'}$$

這個函數 $F(\vartheta)$ 的形式決定於溫標的選擇。由於 ϑ 還沒有指定是什麼溫標，我們可以令它等於 C，得

$$pV=\vartheta. \tag{3''}$$

在這個式子裏，ϑ 已經是一個確定的溫標了。下面討論這種溫標 ϑ 與 t_p 的關係。公式(3)所表示的氣體的性質稱爲玻意耳定律，有時也叫做玻意耳、馬略特定律，因爲馬略特 (Mariotte) 在 1679 年也獨立地發現了這個定律。

現在根據玻意耳定律尋求 ϑ 與 t_p 的關係。設 ϑ 在冰點的數值爲 ϑ_0，在汽點的數值爲 ϑ_1，設定壓氣體溫度計的壓强爲 p_0，則由(3'')得

$$p_0V_0=\vartheta_0,\ p_0V_1=\vartheta_1,\ p_0V=\vartheta. \tag{4}$$

代入 t_p 的定義中：

$$\frac{t_p}{100}=\frac{V-V_0}{V_1-V_0}=\frac{p_0(V-V_0)}{p_0(V_1-V_0)},$$

消去 V，得

$$\frac{t_p}{100}=\frac{\vartheta-\vartheta_0}{\vartheta_1-\vartheta_0}. \tag{5}$$

這個式子確定 ϑ 與 t_p 的關係。爲了書寫的便利，引進一個常數 a 來代替常數ϑ_1, a 由下式決定：

$$\vartheta_1-\vartheta_0=100\,\vartheta_0\,a. \tag{6}$$

代入(5)式得

$$\vartheta=\vartheta_0(1+at_p), \tag{7}$$

再代入(3″)式得

$$pV=\vartheta_0(1+at_p). \tag{8}$$

公式(8)是氣體的物態方程，其中所含的溫度 t_p 是用這個氣體的定壓溫度計所測定的。實驗證明，用不同的定壓氣體溫度計所測定的溫度都是一樣的，所以在(8)式中的 t_p 可以認爲是任何一個定壓氣體溫度計所測定的。

現在再對於定容氣體溫度計的溫標 t_v 作同樣的計算。假定用的測溫氣體與定壓溫度計所用的一樣，而體積固定在 V_0，則與(4)式相當的是

$$p_0V_0=\vartheta_0,\ p_1V_0=\vartheta_1,\ pV_0=\vartheta. \tag{4′}$$

由於所討論的氣體是同樣的，所以上式 (4′) 中的 ϑ_0, ϑ_1, ϑ 都與(4)式中的一樣。把(4′)代入 t_v 的定義中：

$$\frac{t_v}{100}=\frac{p-p_0}{p_1-p_0},$$

得

$$\frac{t_v}{100}=\frac{\vartheta-\vartheta_0}{\vartheta_1-\vartheta_0}. \tag{9}$$

與(5)式比較得

$$t_v=t_p. \tag{10}$$

此式說明：一個氣體的定壓溫度計所測定的溫度，與同一氣體的定容溫度計所測定的溫度相同，這是玻意耳定律所引導的結論。既然不同的定壓氣體溫度計所測定的溫度都相同，那末不同的定容氣體溫度計所測定的溫度一定也都相同，而且也與定壓溫度計所測定的相同。既然如此，我們就可不必區別 t_p 與 t_v，而用一個符號 t 代表他們共同的數值，並簡稱 t 爲氣體溫標。用了 t 以後，氣體的物態方程(8)改爲

$$pV=\vartheta_0(1+a\,t). \tag{11}$$

從上式(11)看出，當壓强不變時，體積隨溫度作線性的增加；又當

體積不變時，壓强隨溫度作線性的增加。這個性質叫做蓋呂薩克定律(Gay-Lussac, 1802)，又叫做查理定律 (Charles, 1787)，因爲這是他們兩人先後用水銀溫度計所測得的結果①。在現在，我們不能認爲 (11) 式代表他們兩人的實驗結果，因爲 (11) 式是根據氣體溫標的定義和玻意耳定律而推導出來的。我們只能認爲，蓋呂薩克和查理的實驗證明水銀溫度計所測的溫度與氣體溫度計所測的相同。當然，這個實驗結果只是近似的。

以上的結果是根據玻意耳定律推出來的。在實驗的精確程度提高以後，發現玻意耳定律並不完全正確。事實上，各種氣體的性質都或多或少地與玻意耳定律有所差別，各種氣體溫度計的 t_p 和 t_v 也不完全相同，不過壓强越低，這些差異就越小。實驗指明，在氣體的壓强趨近於零的極限情形下，玻意耳定律是完全正確的。完全遵守玻意耳定律的氣體稱爲理想氣體。實際氣體的性質接近於理想氣體，而在壓强趨於零的極限下完全變爲理想氣體。公式 (11) 是理想氣體的物態方程，可以近似地代表實際氣體的物態方程。公式(11)中的 t 是理想氣體溫標，等於 t_p 和 t_v 在壓强趨於零時的共同極限值：

$$t=\lim_{p_0\to 0} t_p=\lim_{p_0\to 0} t_v.$$

卡末林·昂尼斯 (Kamerlingh Onnes) 在 1901 年根據上面所說的極限性質，提出下列級數形式作爲一個實際氣體的物態方程：

$$pV=A+Bp+Cp^2+Dp^3+\cdots, \qquad (12)$$

其中 A, B, C, D 等都是溫度的函數，分別名爲第一、第二、第三、第四維里係數。當壓强趨於零時，(12)式趨於 $pV=A$，這就是玻意耳定律(3)。這些維里係數都可由實驗測定②。在以大氣壓作爲壓强單位，以在標

① 參閱 Partington, *An Advanced Treatise on Physical Chemistry*, v.1(1949), p.593。

② 維里係數的實驗數值見 *Handbuch der Experimentalphysik*, VIII/2(1929), pp. 138—179。

準氣壓及冰點下的體積作爲體積單位時，A 的數值接近於 1，B 約 10^{-3}，C 約 10^{-6}，D 約 10^{-9}。由此可見，(12)式中的各項以前面的較爲重要，因此在實際應用上往往只要前二項或前三項就够了。在 6 節中將說明如何從實際測得的 t_p 或 t_v 求出氣體溫標 t。

現在回到理想氣體。引進絕對溫標 T：

$$T=t+\frac{1}{a}, \tag{13}$$

代入(11)，得

$$pV=RT, \tag{14}$$

其中 $R=\vartheta_0 a$ 叫做**氣體常數**。以後在 17 節中將證明，現在所引進的絕對溫標 T 與熱力學第二定律所定的絕對熱力學溫標相同。絕對溫度用 °K 表示，例如冰點的絕對溫度爲 273.16°K。令冰點的絕對溫度爲 T_0，則由(13)式令 $t=0$ 得

$$T_0=\frac{1}{a}. \tag{15}$$

實驗證明 a 的數值與氣體的性質無關，就是說，各種氣體的 a 值都是一樣的。有這種性質的常數名爲**普適常數**。以後在 17 節中將證明，a 是普適常數這一實驗結果與另一實驗結果——焦耳定律——連繫起來。

以上對氣體的物態方程作了詳細的討論。液體或固體的物態方程也可歸入 (1)或(2) 這樣普遍的形式，但是函數 f 或 F 的具體表達式不能用簡單的形式寫出來。公式(1)或(2)只能代表一個由兩個獨立變數所描寫的均勻系。一個比較複雜的均勻系需要較多的變數來描寫它的平衡態，因而它的物態方程要包含較多的變數。設 $x_1, x_2, \cdots, x_n$ 爲描寫這個均勻系的獨立變數，這些變數包括四種類型，就是幾何變數、力學變數、電磁變數、化學變數。這個均勻系的物態方程是

$$\vartheta=f(x_1, x_2, \cdots, x_n). \tag{16}$$

這是 (1) 式的推廣。在 5 節中我們可以見到包括電磁變數的物態方程的例子(見 5 節的公式 (1), (2), (6))，在 38 節有包括化學變數的物態方程的例子。

假如另有一個均勻系，描寫它的平衡態的獨立變數是 $y_1, y_2, \cdots, y_m$，它的物態方程是

$$\vartheta = g(y_1, y_2, \cdots, y_m). \tag{17}$$

這個均勻系與前面所說的均勻系達到平衡的條件是他們的溫度相等。令(16)與(17)相等，得

$$f(x_1, x_2, \cdots, x_n) = g(y_1, y_2, \cdots, y_m). \tag{18}$$

這個式子指出，當這兩個均勻系相接觸而達到平衡時，描寫他們的平衡態的變數有一個數學關係。這個關係是喀喇氏(Carathéodory) 第一個人由平衡的普遍性質而證明的(見 4 節)。

必須指出，只有均勻系才有物態方程。一個非均勻系可以分爲若干個均勻部分，每一個均勻部分都有物態方程，但對於整個非均勻系說，並無一個單一的總的物態方程。任何一個均勻系的物態方程都是由實驗測定的，熱力學理論不能導出某一物體的物態方程的特殊形式，而是對任何物體的物態方程都是普遍適用的。用統計物理的方法能够導出一些物體的物態方程，但是由於在統計物理的理論中對於物質的分子結構引進了一些簡化的假設，這些假設與眞實情形多少有一些差異，所以理論的結果與實際不是完全一致的。

現在解釋幾個與物態方程有關的名詞。

膨脹係數(α)的定義是

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta}\right)_p, \tag{19}$$

其中 V 表體積，ϑ 表溫度，括號外面的 p 表示在求偏微商時把 V 作爲 ϑ 和 p 的函數而使 p 不變。在熱力學中，變數常常變換，必須有一種方法把獨立變數表示出來。(19)式中所用的表示法是熱力學中常用的。膨脹係數應該叫做體脹係數，不過在習慣上都稱膨脹係數。在討論固體的膨脹時還要考慮線脹係數。由(11)式，令 $\vartheta = t$，可求得理想氣體的膨脹係數爲

$$\alpha=\frac{a}{1+at}. \tag{20}$$

在冰點時，$t=0$，(20)化爲 $\alpha=a$。故 a 等於理想氣體在冰點時的膨脹係數。a是普適常數的事實說，一切氣體在冰點時的膨脹係數都相等。

壓强係數(β)的定義是

$$\beta=\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_V. \tag{21}$$

由(11)式，令 $\vartheta=t$，可求得理想氣體的壓强係數爲

$$\beta=\frac{a}{1+at}. \tag{22}$$

與(20)式比較，得知理想氣體的壓强係數與膨脹係數相等。

壓縮係數(κ)的定義是

$$\kappa=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\vartheta. \tag{23}$$

壓縮係數是等溫壓縮係數的簡稱，是體積彈性模量的倒數。一個理想氣體的壓縮係數，根據(11)式，等於 $1/p$。

以上三個係數之間有一關係：

$$\alpha=\kappa\beta p. \tag{24}$$

這可由下列微分學公式證明：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta}\right)_p=-\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\vartheta\left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_V. \tag{25}$$

關於液體和固體的物態方程的知識，需要依靠上面所說的三個係數的實驗結果。

現在解釋幾個在熱力學上所常用的單位。長度的單位是厘米(cm)，體積的單位是立方厘米(cm^3)。此外還有一個體積的單位升，等於一千克純水在 4°C 時所佔體積。精確的實驗證明

$$1\text{升}=1000.028\pm.002(\text{厘米})^3.$$

壓强是作用在單位面積上的力，它的單位是每平方厘米一個達因，

可寫爲"達因/(厘米)²"(dyn/cm²),這個單位叫做微巴。一兆個微巴名爲巴。

$$1\text{ 巴}=10^6\text{ 微巴}=10^6\text{ 達因/(厘米)}^2。$$

在物理學上常用"厘米汞"(cm Hg)作爲壓强的單位;用這個單位時必須把直接觀測的汞柱高加以改正,使其相當於標準重力加速度 980.665 厘米/秒²及 0°C 時水銀的密度 13.5951 克/(厘米)³。由此得①

$$\begin{aligned}1\text{ 厘米汞}&=13.5951\times 980.665\text{ 達因/(厘米)}^2\\&=13332.24\text{ 達因/(厘米)}^2。\end{aligned}$$

在物理學上常用的另一壓强單位是標準大氣壓(atm),簡稱大氣壓,它的數值是

$$\begin{aligned}1\text{ 大氣壓}&=76\text{ 厘米汞}\\&=1013250\text{ 達因/(厘米)}^2=1.01325\text{ 巴}。\end{aligned}$$

有時用"千克/(厘米)²"作爲壓强的單位:

$$\begin{aligned}1\text{ 千克/(厘米)}^2&=980665\text{ 達因/(厘米)}^2=0.980665\text{ 巴}\\&=73.5559\text{ 厘米汞}。\end{aligned}$$

*4. 喀喇氏溫度定理

喀喇氏② 根據物體達到平衡態的經驗,證明每一個均勻系都有一個溫度函數,而這個函數就是這個均勻系的物態方程,如上節的公式(1)或(16)所表示的那樣。他的結果可用下列定理表達:

定理. 對於每一均勻系,其平衡態由變數$x_1,\cdots,x_n$描寫,必有一態的函數$\vartheta=f(x_1,\cdots,x_n)$存在,名爲這均勻系的溫度,具有的特性是:任何其他與這個均勻系互爲平衡的均勻系都有各自的溫度函數,在平衡

① 水銀在 0°C 時的密度爲 13.59504 ± .00006 克/(厘米)³,因此應得 1 厘米汞 = =13332.18 ± .06 微巴。但是爲了要使一個標準大氣壓等於 76 厘米汞,所以用 13.5951 克/(厘米)³ 作爲水銀的標準密度,以保持一個大氣壓爲 1013250 微巴。

② 見 C.Carathéodory, *Math.Ann.*67(1909),355。參閱 M.Born, *Phys. Zeit.*22 (1921),218,249,282。

時這些溫度的數值相等。

這個定理的證明，根據 2 節所說的經驗事實：假設某甲物體分別與某乙和某丙達到平衡，那末乙與丙要是接觸的話，他們一定已到互爲平衡的狀態。

兩個物體互爲平衡的物理現象應當有一個數學表達式，這就是描寫兩個物體的變數有一個函數關係。爲要說明這一點，先假設所討論的兩個物體每個都是只有兩個獨立變數的流體，並假設描寫的變數（壓强和體積）各爲 p, V 及 p', V'。假如這兩個物體隔離很遠，這四個變數就可互相獨立地改變。當他們接觸以後，他們的熱冷程度一定要變成一樣，因此他們的態變數必須適應這個改變而發生關係。所以在達到平衡以後必有類似於下面的關係存在：

$$F(p, V;\ p', V') = 0. \tag{1}$$

很容易從經驗了解到，當這兩個物體保持平衡時，仍然可有三個獨立變數，例如 V, V', 和 p, 因此只能有一個關係[①]。在普遍的情形下，如果物體甲的態變數是 $x_1, \cdots, x_n$, 物體乙的態變數是 $y_1, \cdots, y_m$, 則甲與乙的平衡條件將是

$$F(x_1, \cdots, x_n;\ y_1, \cdots, y_m) = 0. \tag{2}$$

假設物體丙的態變數是 $z_1, \cdots, z_k$, 那末甲與丙的平衡條件，乙與丙的平衡條件將分別爲

$$G(x_1, \cdots, x_n;\ z_1, \cdots, z_k) = 0, \tag{3}$$

$$H(y_1, \cdots, y_m;\ z_1, \cdots, z_k) = 0. \tag{4}$$

上面所說的物理事實，即如果甲與乙和丙分別爲平衡時，則乙與丙一定平衡，在數學上可以表達如下：只要(2)和(3)兩個方程成立時，則方程(4)一定成立，不論 $x_1, \cdots, x_n$ 的數值如何。由此可得出結論，(4)可由(2)和(3)中消去 $x_1, \cdots, x_n$ 而得到。

① 假如我們所討論的是兩個氣體，裝在一個圓管內，中有一固定的剛壁隔開，兩端各有一個活塞。這兩個氣體的體積可以通過活塞的移動而任意改變，同時其中一個氣體的壓强可用加熱或冷却的辦法來任意改變。

首先我們注意到，在 $1,\cdots,n$ 數字中一定有某一數字 i 使 $\partial F/\partial x_i \neq 0$, $\partial G/\partial x_i \neq 0$ 同時成立。假如不然，則 F 中包含的 x_i 將不在 G 中出現，這樣就不可能從 F 和 G 中消去 x_i。如果在 $1,\cdots,n$ 中不存在一個 i 時，那末從 F 和 G 中消去變數 $x_1,\cdots,x_n$ 就根本不可能。在這種情形下，乙和丙的平衡就不能與甲和乙及甲和丙的平衡發生關係了。這是與經驗不合的，所以，在適當選擇符號 i 時，我們可以令

$$\frac{\partial F}{\partial x_1}\neq 0, \qquad \frac{\partial G}{\partial x_1}\neq 0.$$

當這兩個條件成立時，我們可從(2)及(3)解出 x_1 得

$$x_1 = F_1(y_1,\cdots,y_m;\ x_2,\cdots,x_n),$$
$$x_1 = G_1(z_1,\cdots,z_k;\ x_2,\cdots,x_n).$$

消去 x_1，得

$$F_1(y_1,\cdots,y_m;\ x_2,\cdots,x_n) = G_1(z_1,\cdots,z_k;\ x_2,\cdots,x_n). \qquad (5)$$

這個結果應當與(4)相當，必須不包含 $x_2,\cdots,x_n$。這只有在 F_1 和 G_1 是下列形式時才有可能：

$$F_1 = a(x_2,\cdots,x_n)g(y_1,\cdots,y_m) + b(x_2,\cdots,x_n),$$
$$G_1 = a(x_2,\cdots,x_n)h(z_1,\cdots,z_k) + b(x_2,\cdots,x_n).$$

令

$$f(x_1,\cdots,x_n) = \frac{x_1 - b(x_2,\cdots,x_n)}{a(x_2,\cdots,x_n)}.$$

則(2),(3),(4)可化爲下列形式：

$$f(x_1,\cdots,x_n) = g(y_1,\cdots,y_m) = h(z_1,\cdots,z_k). \qquad (6)$$

令(6)式的每一項都等於 ϑ 即得到定理的證明。

最後，我們必須注意到 ϑ 並未完全確定，因爲(6)式可用下列式子代替：

$$\Theta(\vartheta) = \Theta(f(x_1,\cdots,x_n)) = \Theta(g(y_1,\cdots,y_m)) =$$
$$= \Theta(h(z_1,\cdots,z_k)), \qquad (7)$$

其中 Θ 爲一任意函數。這個在數學上函數 ϑ 的不確定在物理上表現爲

可以任意選擇溫標。但是，顯然在溫標一經選定以後，函數 ϑ 就完全確定了。

*5. 各種温度計

製造溫度計根據一個原理：溫度隨其他物理量的改變而改變。根據這個原理，我們可選定任意一種物理量作爲溫度的指標。最通常用爲溫度指標的是體積，早期的溫度計全是利用體積的膨脹來指示溫度。以後其他物理量也用來作爲溫度的指標，下面將作一概括的敍述。

（甲） 液體温度計

這是用液體作測溫物質而以體積膨脹標誌溫度的溫度計。這類溫度計的最普通的形式是一個玻璃毛細管下帶一個泡，中裝液體。當溫度增加時，液體在毛細管中上升。毛細管壁上有均勻的刻度以指示溫度。最常用的液體是水銀。

液體溫度計的優點是可以馬上從毛細管壁上的刻度看出溫度的數值，使用起來很方便。但是也有很多缺點，不適於作精確的測量之用。主要的缺點有：(一)溫度能測量的範圍較小，限制在液體的凝固點與沸點之間。雖然用水銀較用其他液體時所測量的溫度範圍大些（水銀的凝固點爲 $-38.87°C$，沸點爲 $356.58°C$），然而也不够大。(二)玻璃毛細管的孔徑不易均勻。(三)玻璃的熱滯現象，即玻璃膨脹以後不易恢復原狀。(四)液體的膨脹率在不同溫度時不同。由於以上幾個缺點，液體溫度計不能選作標準，也不能作爲精密溫度計而使用。在物理學上，標準溫度由氣體溫度計來確定，而精密測量則利用電阻溫度計。

（乙） 氣體温度計

一個氣體溫度計的主要部分是一個玻璃泡或是金屬泡，中裝氣體，有一個細管連到一個水銀氣壓計。氣體溫度計有定壓和定容兩種（見 2 節）。氣體溫度計的缺點是儀器比較複雜，使用起來不如液體溫度計那樣簡便。但是它的優點很多，所有液體溫度計的四個缺點它都沒有。這

些優點是：(一)溫度的範圍很大，許多氣體的液化點是非常低的，在液化點以上的溫度全可用氣體溫度計測量(參閱表一)。(二)氣體的膨脹係數較大，約 10^{-3}；但液體的膨脹係數較小，約 10^{-5}，比固體的膨脹係數(約 10^{-6})大得不多。因此，裝氣體的玻璃或金屬的膨脹如果不均勻或是有熱滯現象時，對於氣體膨脹精確度的影響就比對液體的小得多，可以忽略不計。(三)各種不同的氣體所做的溫度計，不論是定壓的還是定容的，所指示的溫度都幾乎完全一樣，只有在精確度極高時才看出有細微差別。由於上述各種優點，氣體溫度計就被選爲標準溫度計，而加以適當改正以後所得到的氣體溫標，就成爲物理學上的標準溫標了。

表一. 氣體在一個大氣壓下的液化點

氣　　體	攝 氏 溫 度	絕 對 溫 度
氦氣 (He)	−268.94°C	4.22°K
氫氣 (H_2)	−252.780	20.38
氖氣 (Ne)	−246.087	27.07
氮氣 (N_2)	−195.808	77.35
氬氣 (A)	−185.66	87.50
氧氣 (O_2)	−182.970	90.19

(丙) 電阻溫度計

純鉑電阻溫度計是一種最準確最可靠的儀器。它的原理是以電阻隨溫度而改變的現象作爲溫度的指示，電阻用惠斯通電橋法測量。在冰點(0°C)與銻點(即銻的熔點 630.5°C)之間，純鉑的電阻與溫度 t 的關係可用下式表示：

$$R_t = R_0(1 + At + Bt^2), \qquad (1)$$

其中 R_0, A, B 爲常數，他們的數值由在三個固定溫度的電阻來確定。這三個固定溫度是：(一)冰點0°C，(二)汽點 100°C，(三)硫點 444.600°C (即硫黃在一個大氣壓下的沸點)。純鉑電阻溫度計所量的溫度本身準確度在千分之一度以內，而(1)式中的 t 與氣體溫標相差很少，一般不

超過一度的百分之二。由於這種溫度計在應用上的方便和可靠，在國際上認爲(1)式所定的爲在冰點與銻點之間的國際標準溫度①，在實用上可當作與氣體溫標相等。

在低溫度的範圍之內，在冰點與氧點(即氧氣在一個大氣壓下的液化點－182.970°C)之間，純鉑電阻溫度計也可作精確測量之用，但純鉑的電阻與溫度 t 的關係不能用(1)表示，而必須改爲下式：

$$R_t=R_0[1+At+Bt^2+C(t-100)t^3], \qquad (2)$$

其中四個常數 R_0, A, B, C 由四個溫度下電阻的數值來確定。這四個溫度是：(一)冰點，(二)汽點，(三)硫點，(四)氧點。用(2)式所定的溫度是在氧點與冰點之間的國際標準溫度，它的準確度較(1)式所定的略差。

可以注意(1)和(2)都是物態方程的例子，不過他們不是完全的物態方程，因爲沒有包含其他變數。

在高溫銻點之上，或是在低溫氧點之下，也還可以用電阻溫度計。但在這些低溫與高溫範圍之內，電阻溫度計的準確度較差，因此不選作標準。

(丁) 溫差電偶

溫差電偶是一種常用的可靠的溫度計。一個溫差電偶是用二個不同的金屬線連接起來的，溫差電偶的電動勢隨兩種金屬的兩個接頭的溫度差而改變，電動勢用電勢計法測量。假如固定一個接頭的溫度爲冰點，另一接頭的溫度就可由溫差電動勢來確定，如果溫度與電動勢的關係已經預先測定了的話。作爲溫度計用的最準確而可靠的溫差電偶是鉑電偶，其中一個金屬是純鉑，一個金屬是鉑中含有百分之十重量的銠，而把一個接頭的溫度維持在冰點。當一個接頭在冰點，另一接頭在溫度 t，鉑電偶的電動勢 E 與 t 的關係在銻點與金點(即金的熔點 1063.0 °C)之間可表爲

① 見 H.F. Stimson, *J. Research, Bur. Stand.* 42(1949), 209－217。

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

其中三個常數 a, b, c 由三個溫度的電動勢來定。這三個溫度是：(一)銻點，銻點的溫度數值由純鉑電阻溫度計測定，須近於 630.5°C，(二)銀點(即銀的熔點)960.8°C，(三)金點 1063.0°C。這樣所定的溫度是銻點與金點之間的國際標準溫度。實際溫差電動勢的數值約每度 11 微伏，而金點的電動勢約 10.3 毫伏。

用他種金屬所製的溫差電偶也可用來量溫度，用起來很方便，但是準確度和可靠性都不如鉑電偶。各種溫差電偶的應用範圍也很廣，甚至一直到較氧點更低的溫度都可用，但準確度不及鉑電阻溫度計。

(戊) 高溫計

高溫計有兩種，一種是輻射高溫計，一種是光測高溫計，這兩種所測的溫度都是絕對溫度。這兩種所測量的不是高溫物體本身的溫度，而是測量高溫物體所輻射的熱量，再應用輻射公式推算出高溫物體的溫度。當物體的溫度高於金點時，高溫計所測得的溫度在目前是唯一的標準溫度。測量輻射熱量的方法是測量一個物體在吸收輻射熱之後的溫度改變，而這個溫度改變用溫差電偶測量。

輻射公式有兩種，一種用於輻射高溫計，一種用於光測高溫計。用於輻射高溫計的是斯忒藩定律(Stefan)：

$$\mathscr{R}=\sigma T^4, \tag{4}$$

其中 $\mathscr{R}$ 爲輻射通量密度，T 爲絕對溫度，σ 爲斯忒藩常數，數值爲(見 20 節)

$$\sigma=5.6686\times10^{-5} \text{ 爾格}\cdot(\text{厘米})^{-2}\cdot\text{度}^{-4}\cdot\text{秒}^{-1}。$$

用於光測高溫計的是普朗克(Planck)公式：

$$u_\lambda\, d\lambda=\frac{c_1}{\lambda^5}\frac{d\lambda}{e^{c_2/\lambda T}-1}, \tag{5}$$

其中 $u_\lambda\, d\lambda$ 爲在波長間隔$(\lambda, \lambda+d\lambda)$之內的輻射能密度，$c_1$ 及 c_2 爲兩個輻射常數，

$c_1 = 4.9919 \times 10^{-15}$ 爾格·厘米， $c_2 = 1.4388$ 厘米·度。

光測高溫計所量的輻射能量是在一個小的波長範圍之內的，這樣所定的溫度往往與波長有關，因此叫做色溫度。

高溫計的一個特點，是不直接與所要觀測的物體接觸，所以可以用來量星體的溫度。這樣所量出的太陽表面溫度約 6000°C。

高溫計所用的輻射公式(4)和(5)是黑體輻射公式，但實際物體並非黑體，所以量得的溫度往往較實際略低。因此，這樣量得的溫度叫做**黑體溫度**。

（己） 蒸氣壓溫度計

蒸氣壓溫度計是一種測低溫的儀器，它的原理是根據這個事實，即一個化學純的物體的飽和蒸氣壓與它的沸點有一定的關係。假如這個關係已先知，就可用量氣壓的方法來定溫度。在溫度很低的時候，例如在 −259°C 到 −190°C 之間，可用氮氣及氫氣的蒸氣壓溫度計，假定他們的飽和蒸氣壓已經先測出了。測定蒸氣壓所根據的標準溫標仍然需要用氣體溫度計來確定，不過氣體溫度計須在氣壓較低的情形下才能使用。

（庚） 磁溫度計

磁溫度計的原理是根據順磁體的磁化率與溫度的關係（居里定律）：

$$\chi = \frac{C}{T}, \qquad (6)$$

其中 χ 是磁化率，C 是常數。這種溫度計在低溫特別有用，是 1°K 以下唯一的溫度計。但是由於居里定律(6)不是絕對正確的，所以量得的絕對溫度 T 也不十分可靠。根據居里定律所定的溫標名爲磁溫標，以後在 19 節中將討論如何由磁溫標化爲熱力學絕對溫標。

*6. 氣體溫度計的改正

一個氣體溫度計的讀數換爲氣體溫標時必須作下面幾個改正：

(一)對於容器膨脹的改正。作這一項改正時，可假定容器的體積與溫度作線性的增加：$V=V_0(1+a_1t)$，其中 a_1 爲容器的膨脹係數，數值由實驗測定，大約在 10^{-6}到10^{-5} 之間。(二)對容器各部溫度不均勻的改正。(三)對與玻意耳定律差異的改正。

我們假設前面兩個改正已經作過了，現在專討論最後一個改正。

一切眞實氣體的性質都多少與玻意耳定律有些差別。在 3 節中提到昂尼斯所提出的物態方程，即

$$pV=A+Bp+Cp^2+Dp^3+\cdots. \tag{1}$$

這個物態方程在 1922 年以後爲霍耳本 (Holborn)和奧托(Otto)等所廣泛應用。昂尼斯本人所用的却是下列形式：

$$pV=A+\frac{B'}{V}+\frac{C'}{V^2}+\frac{D'}{V^3}+\cdots, \tag{2}$$

其中 A, B', C', D' 是溫度的函數，他們也和 A, B, C, D 一樣，名爲維里係數。這兩組維里係數的關係是

$$B'=AB,\ C'=A^2C+AB^2,\ D'=A^3D+3A^2BC+AB^3. \tag{3}$$

用 p 爲獨立變數時，(1)式較爲方便；用 V 爲獨立變數時，(2)式較爲方便。

現在應用(1)式求 t_p 的改正，也就是求 t_p 與氣體溫標 t 的關係。根據定義(見 2 節，方程(1))

$$\frac{t_p}{100}=\frac{V-V_0}{V_1-V_0}=\frac{p_0V-p_0V_0}{p_0V_1-p_0V_0}. \tag{4}$$

由(1)得

$$\left.\begin{aligned} p_0V_0&=A_0+B_0p_0+C_0p_0^2+\cdots,\\ p_0V_1&=A_1+B_1p_0+C_1p_0^2+\cdots,\\ p_0V&=A+Bp_0+Cp_0^2+\cdots. \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

經驗證明，在求溫度計的改正時，只需前兩個維里係數就够了。略去第三維里係數 C 及其以後的各項，代入(4)式，得

$$\frac{t_p}{100}=\frac{(A-A_0)+(B-B_0)p_0}{(A_1-A_0)+(B_1-B_0)p_0}. \tag{4'}$$

根據氣體溫標 t 的定義（見 2 節，方程(3)），當 p_0 趨於零，t_p 即趨於 t。在(5)式中令 $p_0\to 0$ 得

$$\frac{t}{100}=\frac{A-A_0}{A_1-A_0}.$$

設引進一常數 a，由下式規定：

$$A_1-A_0=100A_0a, \tag{6}$$

則代入上式，得 t 與 A 的關係爲

$$A=A_0(1+at). \tag{7}$$

把(6)及(7)代入(4′)式，消去 A 及 A_1，經過簡化，得

$$t-t_p=\left\{(B_1-B_0)\frac{t_p}{100}-(B-B_0)\right\}\frac{p_0}{A_0a}. \tag{8}$$

這就是所求的溫度 t_p 的改正公式，由這個公式，可從測得的 t_p 算出氣體溫標 t。

同樣的計算，應用物態方程(2)，可求得 t_v 的公式及 t_v 的改正各爲

$$\frac{t_v}{100}=\frac{(A-A_0)+(B'-B_0')/V_0}{(A_1-A_0)+(B_1'-B_0')/V_0}, \tag{9}$$

$$t-t_v=\left\{(B_1'-B_0')\frac{t_v}{100}-(B'-B_0')\right\}\frac{1}{A_0aV_0}. \tag{10}$$

應用物態方程(1)也可得到 t_v 的改正，不過結果比(10)要複雜些。

粗略看來，似乎由(7)式就可定氣體溫標 t，不必用(8)式或(10)式。仔細考慮，其實不然，因爲(8)式或(10)式給出 t 的微小改正值，比(7)式所給的 t 值本身要精確些。

現在討論應用物態方程去定冰點的絕對溫度的數值。根據 3 節的(15)式，冰點的絕對溫度等於 a 的倒數：

$$T_0=1/a. \tag{11}$$

在 3 節中曾提到，當壓强趨於零時，物態方程趨於 $pV=A$。所以應當有 $A=\vartheta$。這說明本節中通過公式(6)所引進的常數 a，與 3 節中的(6)式所引進的 a 一樣。粗略看來，似乎由 a 的定義(6)式即可確定它的數

值。實際上，由(6)式所定的 a 的數值不够準確，其理由與不用(7)式來定 t 差不多。現在定 a 的最準確的方法，是求在冰點的平均膨脹係數及平均壓强係數在壓强趨於零時的極限值，其理論如下。

設 $\overline{\alpha}$ 爲冰點到汽點的平均膨脹係數，$\overline{\beta}$ 爲冰點到汽點的平均壓强係數，他們的定義是：

$$\overline{\alpha}=\frac{V_1-V_0}{100V_0},\qquad \overline{\beta}=\frac{p_1-p_0}{100p_0}. \tag{12}$$

把 (5) 式中的 V_0 和 V_1 代入 $\overline{\alpha}$ 的定義，得

$$\overline{\alpha}=\frac{(A_1-A_0)+(B_1-B_0)p_0}{100(A_0+B_0p_0)}.$$

應用(6)式消去 A_1，經過簡化，得

$$a=\overline{\alpha}+\left(B_0\overline{\alpha}-\frac{B_1-B_0}{100}\right)\frac{p_0}{A_0}. \tag{13}$$

這個式子指出，當 $p_0\to 0$ 時，$\overline{\alpha}\to a$，同時也指出如何由直接測量得的 $\overline{\alpha}$ 去計算 a。

同樣，由平均壓强係數 $\overline{\beta}$，應用物態方程(2)，得

$$a=\overline{\beta}+\left(B_0'\overline{\beta}-\frac{B_1'-B_0'}{100}\right)\frac{1}{A_0V_0}. \tag{14}$$

根據 $\overline{\alpha}$ 及 $\overline{\beta}$ 的實驗數據，經過用公式計算後，求得①

$$a=0.0036608,$$

$$T_0=273.165\pm.015.$$

在本書中將採用 $T_0=273.16$。

*7. 一種新的定標準溫度法

早在 1848 年絕對溫標的創造者開耳芬就曾指出，只須選定某一固定點的絕對溫度的數值，絕對溫標就完全確定了。關於這一點將來在

① 參閱 J. A. Beattie, "The thermodynamic temperature of the ice point," *Temperature* (Reinhold, New York, 1941), pp. 74—88。

15 節中可以明顯地看出來。在目前，我們也可以從氣體溫標來理解這一點。根據理想氣體的物態方程，引用絕對溫標得(見 3 節，方程(14))：

$$pV = RT. \qquad (1)$$

從這個方程可以看出，只須把某一固定點的絕對溫度的數值選定，即可求得常數 R，(因爲 p 和 V 都是可以直接測量的)，然後任何其他溫度的絕對溫度都可由(1)式確定了。隨着科學的進展，絕對溫標的重要性日益增加，現在已經有一個趨勢要在精確的溫度測量中用絕對溫標代替攝氏溫標。在 1939 年喬克(Giauque)提議以冰點的絕對溫度爲選擇對象。到 1948 年溫度量度的國際委員會建議選定水的三相點的絕對溫度，但沒有選定。選水的三相點爲標準比選冰點要好些，好處有二，一是在實驗裝置中三相點可長期維持在萬分之一度內不變，二是三相點不牽涉到外界條件如大氣壓等。假如要使這樣所定的絕對溫標與現在通用的在數值上差不多相等，則根據現有的關於三相點的知識，可選水的三相點的絕對溫度(T_3)爲

$$T_3 = 273.1700^\circ\mathrm{K}.$$

在選定三相點的絕對溫度以後，其他溫度都需要用氣體溫度計來確定，這就需要把氣體溫標的定義作適當的改變，同時對電阻溫度計和溫差電偶的規定也必須作適當的修改①。

先討論如何由氣體溫度計的讀數得到絕對溫度。考慮一個定壓溫度計，先引進一個定壓絕對溫標 T_p，其定義爲

$$T_p = T_3 V / V_3, \qquad (2)$$

其中 V_3 爲氣體在水的三相點時的體積。設 p_0 爲氣體的壓强，則由 6 節的物態方程(1)得

$$p_0 V = A + Bp_0 + Cp_0^2 + \cdots, \quad p_0 V_3 = A_3 + B_3 p_0 + C_3 p_0^2 + \cdots,$$

其中 A_3, B_3, C_3 是維里係數在三相點時的數值。把上面的 V 和 V_3 代入(2)，得

① 見王竹溪，物理學報，11(1955)，125。

$$T_3(A+Bp_0+Cp_0^2+\cdots)=T_p(A_3+B_3p_0+C_3p_0^2+\cdots). \quad (3)$$

當 $p_0\to 0$ 時，物態方程變爲(1)，同時 $T_p\to T$。在(3)中令 $p_0\to 0$，得

$$A/A_3=T/T_3. \quad (4)$$

由(3)及(4)中消去 A，得

$$A_3(T-T_p)=(T_pB_3-T_3B)p_0+(T_pC_3-T_3C)p_0^2+\cdots. \quad (5)$$

這就是由觀測的 T_p 而計算絕對溫度 T 的公式。

同樣的計算，應用 6 節的物態方程(2)，可求得定容氣體溫度計的絕對溫標 T_v(定義爲 $T_v=T_3p/p_3$)的改正公式如下：

$$A_3(T-T_v)=(T_vB_3'-T_3B')V_0^{-1}+(T_vC_3'-T_3C')V_0^{-2}+\cdots, \quad (6)$$

其中 V_0 是氣體的體積。

其次討論電阻溫度計。在三相點與銻點之間，純鉑電阻溫度計的電阻 R 用二次式：

$$R=a+bT+cT^2, \quad (7)$$

其中三個係數 a, b, c 由三點的電阻來定。這三點是：(一)三相點 $T_3=273.1700$，(二)汽點 $T_1=373.16$，(三)硫點 $T_S=717.76$。

在三相點與氧點之間，純鉑電阻溫度計的電阻 R 可用下式：

$$R=a+bT+cT^2+d(T-T_1)(T-T_3)^3, \quad (8)$$

其中 a, b, c 三常數與(7)式中的相同，第四個常數 d 由氧點($T_{Ox}=90.19$ °K)來定。(8)式中的 T_1 指汽點的絕對溫度。

最後討論用溫差電偶定銻點與金點之間的標準溫度。當鉑電偶的一個接頭在冰點(不必在三相點)，另一接頭在溫度 T，它的溫差電動勢 E 與 T 的關係在銻點與金點之間可表爲

$$E=a+bT+cT^2, \quad (9)$$

其中三個常數 a, b, c 由三個溫度的電動勢來定。這三個溫度是：(一)銻點，銻點的溫度數值由純鉑電阻溫度計測定，須近於 $T_{Sb}=903.7$°K，(二)銀點 $T_{Ag}=1234.0$°K，(三)金點 $T_{Au}=1336.2$°K。

以上討論了在選擇絕對溫標爲標準以後所引起的一系列問題，即

關於最基本的標準點選擇爲水的三相點，關於氣體溫度計的改正，以及關於電阻溫度計和溫差電偶的規定。總結起來，選擇絕對溫標爲標準有下面一些優點：(一)在科學上有統一的標準溫標，實用的溫標與熱力學第二定律在理論上所規定的溫標一致。(二)在規定實用的國際標準溫標時，在各個溫度範圍有統一的溫標，以避免像現在所定的在金點以下爲攝氏溫標、在金點以上爲絕對溫標那種不合理的情形。(三)可以把求某一點的絕對溫度這一問題，包含在氣體溫度計的改正問題之中，不必像過去求冰點的絕對溫度費如許多的事。氣體溫度計的改正和求某一點的絕對溫度，在過去是兩件獨立的事情，現在統一起來了。(四)溫度測量的精確度大爲提高。由於絕對溫標的零點已經在理論上完全確定了，所以只要選定某一固定點的絕對溫度，就可把絕對溫標完全確定。這一點有很重要的實際意義。因爲我們可以選擇在實際測量中最精確的溫度作爲標準，那末，任何一點的溫度的精準度，就只與本身的精確度有關，不會牽涉到其他點的溫度。但是在過去就不是這樣。在過去，由於選定了汽點與冰點之間的溫度差爲 100，就使得冰點的絕對溫度的精確度受汽點的牽制而不能提高。費了多少年來許多實驗的精力還只能達到 $T_0=273.16\pm.02$。但是，我們却可以測量冰點到萬分之一度。由此可見，在採用絕對溫標爲標準並且選定水的三相點的絕對溫度以後，溫度測量的精確度將會大大提高。

第一章習題

1. 英國工程壓強單位爲"磅/吋^2"，有時也用"吋汞"。

已知　　1 磅=453.59245 克，　　1 吋=2.54 厘米，

求證　　1 磅/吋^2=2.036022 吋汞=68947.6 達因/(厘米)^2。

1 大氣壓=14.69595 磅/吋^2=29.92126 吋汞。

2 設三函數 f,g,h 都是二獨立變數 x,y 的函數，證

(1) $\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_h = 1\Big/\left(\frac{\partial g}{\partial f}\right)_h$;　　(2) $\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_x = \frac{\partial f}{\partial y}\Big/\frac{\partial g}{\partial y}$;

(3) $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_f = -\frac{\partial f}{\partial x}\Big/\frac{\partial f}{\partial y}$;　　(4) $\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_h\left(\frac{\partial g}{\partial h}\right)_f\left(\frac{\partial h}{\partial f}\right)_g = -1$;

(5) $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_g = \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial y}\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_g$.

3. 設四函數 f, g, h, k 都是二獨立變數 x, y 的函數，並以符號 $\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)}$ 代表行列式：

$$\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} = \begin{vmatrix} \frac{\partial f}{\partial x} & \frac{\partial f}{\partial y} \\ \frac{\partial g}{\partial x} & \frac{\partial g}{\partial y} \end{vmatrix} = \frac{\partial f}{\partial x}\frac{\partial g}{\partial y} - \frac{\partial f}{\partial y}\frac{\partial g}{\partial x},$$

證

(1) $\frac{\partial(f,g)}{\partial(h,k)} = \frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)}\Big/\frac{\partial(h,k)}{\partial(x,y)}$;　　(2) $\frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)} = 1\Big/\frac{\partial(x,y)}{\partial(f,g)}$;

(3) $\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_h = \frac{\partial(f,h)}{\partial(g,h)}$;　　(4) $\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_h = \frac{\partial(f,h)}{\partial(x,y)}\Big/\frac{\partial(g,h)}{\partial(x,y)}$;

(5) $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_g = \frac{\partial(f,g)}{\partial(x,y)}\Big/\frac{\partial g}{\partial y}$.

4. 設六函數 f, g, h, u, v, w 都是三個獨立變數 x, y, z 的函數，證

(1) $\frac{\partial(f,g,h)}{\partial(u,v,w)} = \frac{\partial(f,g,h)}{\partial(x,y,z)}\Big/\frac{\partial(u,v,w)}{\partial(x,y,z)}$;

(2) $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{g,h} = \frac{\partial(f,g,h)}{\partial(x,y,z)}\Big/\frac{\partial(g,h)}{\partial(y,z)}$;

(3) $\left(\frac{\partial f}{\partial g}\right)_{x,h} = \frac{\partial(f,h)}{\partial(y,z)}\Big/\frac{\partial(g,h)}{\partial(y,z)}$.

5. 設 $f_1, f_2, \cdots, f_n; u_1, u_2, \cdots, u_n$ 是獨立變數 $x_1, x_2, \cdots, x_n$ 的函數，證

(1) $\frac{\partial(f_1,\cdots,f_n)}{\partial(u_1,\cdots,u_n)} = \frac{\partial(f_1,\cdots,f_n)}{\partial(x_1,\cdots,x_n)}\Big/\frac{\partial(u_1,\cdots,u_n)}{\partial(x_1,\cdots,x_n)}$;

(2) $\left(\frac{\partial f_1}{\partial x_1}\right)_{f_2,\cdots,f_n} = \frac{\partial(f_1,\cdots,f_n)}{\partial(x_1,\cdots,x_n)}\Big/\frac{\partial(f_2,\cdots,f_n)}{\partial(x_2,\cdots,x_n)}$;

(3) $\left(\frac{\partial f_1}{\partial u_1}\right)_{u_2,\cdots,u_n} = \frac{\partial(f_1,u_2,\cdots,u_n)}{\partial(x_1,x_2,\cdots,x_n)}\Big/\frac{\partial(u_1,\cdots,u_n)}{\partial(x_1,\cdots,x_n)}$.

6. 證明理想氣體的膨脹係數，壓強係數，及壓縮係數各爲 $\alpha=\beta=1/T$，$\kappa=1/p$。

7. 證明任何一個有二獨立變數 ϑ, p 的物體，其物態方程可由實驗觀測的膨脹係數 α 及壓縮係數 κ 根據下列積分求得：

$$\ln V = \int (\alpha\, d\vartheta - \kappa\, dp).$$

應用這個公式到理想氣體，把積分求出，選T爲溫標，並假設$\alpha=1/T$，$\kappa=1/p$。

8. 假如某一測溫物質的定壓溫度計的溫標等於定容溫度計的溫標，證明這一物質的物態方程爲$\vartheta=\alpha(p+a)(V+b)+c$，其中$\vartheta$爲這一物質的定壓溫度計和定容溫度計所測的共同的溫度，α,a,b,c都是常數。$\left[\text{提示：先證明 } \frac{\partial^2\vartheta}{\partial p^2}=0,\ \frac{\partial^2\vartheta}{\partial V^2}=0.\right]$

9. 設描寫三個物體的平衡態的變數各爲$(p,V),(p',V'),(p'',V'')$，並假設他們的平衡條件可寫爲

$$p'=F(p,V,V'),\quad p''=G(p,V,V''),$$

根據可由此二函數F及G消去p,V的條件，證明F必須爲下列形式：$F\equiv F_1(f(p,V),V')$，其中$f(p,V)=C$爲某一個一級常微分方程的解。由以上結果證明這三個物體互爲平衡的條件可寫爲

$$f(p,V)=g(p',V')=h(p'',V'').$$

10. 設某一物質在恆壓下的物態方程由實驗定爲下列形式：

$$V=V_0(1+at+bt^2).$$

若用此物質爲定壓溫度計，求它所定的溫標ϑ與t的關係（假設冰點爲$\vartheta=0$，汽點爲$\vartheta=100$，而且在這兩點之間採用線性法則）。

11. 證明一個鉑電阻溫度計的溫度在0°C到630.5°C之間可表爲下列卡侖德(Callendar)形式：

$$t=\frac{1}{\alpha}\left(\frac{R}{R_0}-1\right)+\delta\left(\frac{t}{100}-1\right)\frac{t}{100},$$

其中R爲在溫度t時的電阻，R_0爲在冰點時的電阻，α及δ爲常數，由在汽點時的電阻R_1及在硫點時的電阻R_S所確定。求兩常數α,δ與5節(1)式中的兩常數A，B的關係。已知$R_1/R_0=1.3913$，$R_S/R_0=2.6502$，求常數α,δ,A,B的數值。

12. 證明一個鉑電阻溫度計的溫度在−182.97°C到0°C之間可表爲下列卡侖德、范杜森(Callendar—Van Dusen)形式：

$$t=\frac{1}{\alpha}\left(\frac{R}{R_0}-1\right)+\delta\left(\frac{t}{100}-1\right)\frac{t}{100}+\beta\left(\frac{t}{100}-1\right)\left(\frac{t}{100}\right)^3,$$

其中R爲在溫度t時的電阻，R_0爲在冰點時的電阻，α,δ及β爲常數，由在汽點時的電阻R_1，在硫點時的電阻R_S，及在氧點時的電阻R_{Ox}所確定（注意在定α及δ時必須令$\beta=0$）。求三常數α,δ,β與5節(2)式中的三常數A,B,C的關係。已知$R_1/R_0=1.3913$，$R_S/R_0=2.6502$，$R_{Ox}/R_0=.2462$，求常數$\alpha,\delta,\beta,A,B,C$的數值。

13. 證明在選絕對溫標爲標準之後，鉑電阻溫度計的電阻在冰點與硫點之間和冰點與氧點之間可分別表爲下列形式：

$$R=R_3+\alpha R_3(T-T_3)+c(T-T_3)(T-T_1),$$

$$R=R_3+\alpha R_3(T-T_3)+c(T-T_3)(T-T_1)+d(T-T_1)(T-T_3)^3.$$

說明這種形式類似於習題 11 和 12 所說的卡侖德和范杜森的形式，並求 α 與 R_1 的關係：

$$\alpha=\frac{R_1-R_3}{(T_1-T_3)R_3}.$$

與 7 節公式(7)和(8)比較，求 a,b 與 α 的關係。假設 R_3 近似於 R_0，利用習題 12 的數據，證明

$$R=b[T-29.98-1.364\times10^{-4}T^2-1\times10^{-9}(T-T_1)(T-T_3)^3].$$

14. 證明 6 節的(3)式及下列公式(E為第五維里係數)：

$$E'=A^4E+4A^3BD+2A^3C^2+6A^2B^2C+AB^4.$$

15. 證明 $$B=\frac{B'}{A},\quad C=\frac{C'}{A^2}-\frac{B'^2}{A^3},\quad D=\frac{D'}{A^3}-\frac{3C'B'}{A^4}+\frac{2B'^3}{A^5},$$

$$E=\frac{E'}{A^4}-\frac{4D'B'}{A^5}-\frac{2C'^2}{A^5}+\frac{10C'B'^2}{A^6}-\frac{5B'^4}{A^7}.$$

16. 設非理想氣體的物態方程表為下列兩種形式：

$$pV=\sum_{n=0}^{\infty}\lambda_n p^n \quad 及 \quad pV=\sum_{n=0}^{\infty}\mu_n V^{-n},$$

求證

$$\mu_n=n!\sum_{(\alpha)}\prod_{l=0}^{\infty}\frac{\lambda_l^{\alpha_l}}{\alpha_l!},$$

其中 $\sum_{(\alpha)}$ 為對滿足下列兩條件的整數 α_l 的數值求和($\alpha_l\geqslant0$)：

$$\sum_{l=0}^{\infty}l\alpha_l=n,\qquad\sum_{l=0}^{\infty}\alpha_l=n+1$$

[提示：利用拉格朗日展開定理。]

17. 霍耳本和奧托在表達非理想氣體的物態方程時用"米汞"為壓強單位，並以在壓強等於 1 米汞及溫度為 0°C 時之體積為體積單位。設用星號表示在此種單位下的維里係數，則物態方程為

$$p^*V^*=A^*+B^*p^*+C^*p^*+\cdots.$$

假設不用星號表示的所用單位為：壓強以標準大氣壓為單位，體積以在大氣壓及 0°C 時的體積為單位。令有星號及無星號的兩種壓強及體積的關係為 $p^*=ap, V^*=bV$。求有星號及無星號的兩種維里係數的關係。利用所求得的公式把下列有星號的維里係數換算為無星號的維里係數(見 Holborn & Otto, *Zeit. f. Phys.* **33**(1925),1—11;**38**(1926),359—367)：

(1) 氦氣(He)

t	A^*	$B^*\times10^4$	$C^*\times10^7$
400	2.46244	5.9451	0
300	2.09665	6.1600	0
200	1.73091	6.4933	0
100	1.36518	6.6804	0
50	1.18223	6.8887	0
0	0.99930	6.9543	0
− 50	0.81642	7.0000	1.63
−100	0.63352	6.9900	2.85
−150	0.45062	6.7000	4.49
−183	0.32992	6.2286	7.35

(2) 氫氣(H_2)

t	A^*	$B^*\times10^4$	$C^*\times10^6$
200	1.73066	9.2168	0
100	1.36506	9.1400	0
50	1.18212	8.9000	0
0	0.99918	8.2094	0.375
− 50	0.81631	7.1000	0.857
−100	0.63344	5.3700	1.551
−150	0.45057	1.7300	3.469
−183	0.32988	−3.2500	6.600

18. 推廣6節的公式(8)和(10)，使求得的t_p和t_v的改正公式中包含第三維里係數C或C'及以後的各項，把結果分別用p_0及V_0^{-1}的級數表示。

19. 用17題的數據及6節的公式(8)求t_p的改正值。假如改用18題的公式，結果如何?

20. 用物態方程的p級數表達式爲基礎，求t_v的改正公式，並由此求t_v與t_p的關係。

21. 用上題及19題的結果求t_v的改正值。

22. 用6節的(3)式由17題的數據求維里係數B'及C'。

23. 用上題的結果並應用6節的公式(10)求t_v的改正值。假如改用18題的公式，結果如何?比較本題及21題的結果。

第二章　熱力學第一定律

8. 功

討論熱力學第一定律時必須引進能量。在引進能量之先，我們準備對功的計算作較詳細的討論。普遍說來，功的數值是力與位移的乘積。在熱力學上計算功的問題，主要出現在兩類過程中，一類是穩恆過程，一類是準靜態過程。

什麼是過程呢？過程是狀態隨時間的改變。什麼是穩恆過程呢？那是這樣一種過程，在過程中狀態的時間改變率保持不變。穩恆過程的一個例子是以均勻角速度攪動，另一個例子是通過穩定電流。這類過程，特別是通過穩定電流，是實驗中所常用的。在這類過程中，外界所作的功很容易從維持過程的來源所供給的能量算出。在以勻角速轉動的過程中，外界所作的功可以從轉動的角度和維持勻角速以克服阻力的力矩兩者的乘積求得。在通過穩定電流的過程中，每秒所作的功可由電流及電勢差的乘積求得。

準靜態過程是熱力學理論上最重要的過程。這是這樣一種過程，在過程進行之中的每一步，物體都處在平衡態。這是一種理想的過程，在實際上是不可能做到的，因爲一個過程必定引起狀態的改變，而狀態的改變一定破壞平衡。雖然如此，我們假想一個進行得非常慢的過程，當進行的速度趨近於零時，這個過程就趨於準靜態過程。這種極限情形在實際上雖然不能完全達到，但是可以無限趨近。所以理想的準靜態過程可以認爲是實際過程的近似代表。假如沒有摩擦阻力，在準靜態過程中外界對物體的作用力，可以用描寫物體的平衡態的變數的函數表達出來。例如，當一個氣體作無摩擦的準靜態膨脹時，爲了要維持氣

體在平衡態，外界的壓强必須等於氣體的壓强，因而是一個描寫氣體的平衡態的變數。同樣，當一個氣體作無摩擦的準靜態壓縮時，外界的壓强也必然等於氣體的壓强。由這個例子可以看出，當無摩擦的準靜態過程在與原向相反的方向進行時，物體及外界在過程中每一步的狀態都是原來向正向進行時狀態的重演。一個過程，每一步都可在相反的方向進行而不在外界引起其他變化的，叫做可逆過程。因此，在沒有摩擦阻力的情形下，準靜態過程是可逆過程。在有摩擦阻力的情形下，雖然過程進行得無限慢，使每一步都在平衡態，但是外界的作用力不能用物體的變數表達，而且過程也不是可逆的。例如當氣體作無限慢的膨脹時，氣體的壓强應等於外界的壓强加上阻力，而當壓縮時，外界的壓强應等於氣體的壓强加上阻力。這樣，顯然外界的作用力不能用物體的變數表達，而在逆過程中外界的壓强與在正過程中不同。這種複雜的情形以後將不再討論。我們討論準靜態過程的目的，是要把在過程中外界所作的功用描寫物體的平衡態的變數表達，所以今後凡提到準靜態過程，都是指理想的、無摩擦阻力的、無限慢的、可逆過程。

現在討論準靜態過程的功。先討論一個流體(氣體或液體)在一豎立的圓筒裏面，圓筒上有一活塞可上下移動。今假定流體的壓强爲 p，活塞的面積爲 A，則當活塞以準靜態過程向下移動距離 dx 時，作用於流體的力是 pA，故活塞對流體所作的功是 $W=pAdx$. 今流體的體積減少了 Adx，即 $dV=-Adx$，故功的式子化爲

$$W=-pdV. \tag{1}$$

這是外界對流體在無限小的準靜態膨脹或壓縮中所作的微功。在一個有限大的準靜態過程中，當流體的體積由 V_1 變爲 V_2 時，外界對流體所作的功是(1)式的積分，即

$$W=-\int_{V_1}^{V_2}pdV. \tag{2}$$

上面兩個公式中的 W 是外界對物體所作的功，同時物體對外界作

的功是這個的負值，即 $-W$，因爲在過程進行中，物體對外界的反作用正好與外界的作用力相等而相反。

一個在實際上進行的過程可以叫做一個**非靜態過程**。在一個非靜態過程中，外界對物體所作的功仍然等於作用力與位移的乘積。但是由於在過程進行中，物體的各部分都在變化，作用於物體的各部分的力也會有一些變化，情形可能很複雜，所以公式(1)和(2)一般不能應用。不過在特殊情形下，雖然是非靜態過程，公式(1)和(2)也可應用。在實際應用上最重要的特殊情形是外界的壓强維持固定不變的情形，在這種情形下，(1)和(2)都可以應用，只須了解 p 爲外界的定壓。既然 p 是固定不變的，這個過程叫做**等壓過程**，而(2)式的積分可求得爲

$$W=-p(V_2-V_1)=-p\Delta V, \qquad (3)$$

其中 $\Delta V=V_2-V_1$ 是在過程中體積的改變。另外一個重要的特殊情形是**等體積過程**，在這個過程中儘管物體內部作劇烈的變化，但是物體對外界沒有相對的位移因而沒有作功，即 $W=0$。應當指出，在等壓過程情形下，雖然在過程進行之中，物體內部的壓强並不保持固定，而只是外界的壓强固定，但是當物體是由一個平衡態出發而最後達到另一平衡態時，初態和終態的壓强必等於外界的壓强，所以在應用公式(3)到平衡態的改變時，p 仍然是描寫物體的平衡態的變數。

從某一定的初態出發到某一定的終態所作的功隨過程的性質而不同，所以僅僅規定初態和終態不能確定功的數值。舉一個例來說明這一點。設物體的初態爲 (p_1, V_1)，終態爲 (p_2, V_2)，並且爲明確起見，假設 $p_2>p_1, V_2>V_1$。我們假想物體經過兩個不同的過程由初態到終態。第一個過程是先等壓膨脹到一個居間態 (p_1, V_2)，然後經過一個等體積過程使壓强增加而到達終態。在這個過程中外界對物體所作的功用符號 W_a 表示，顯然 $W_a=-p_1(V_2-V_1)$。第二個過程是先維持體積不變而增加壓强到一個居間態 (p_2, V_1)，然後等壓膨脹到終態。用符號 W_b 表示在這個過程中外界對物體所作的功，顯然 $W_b=-p_2(V_2-V_1)$。由

於 p_1 和 p_2 不相等，W_a 和 W_b 也不相等。這樣一個簡單的例子說明功的數值與過程的性質有關。

功與過程的性質有關這一特點也可從功的圖示法看出。圖 1 上一點 P_1 代表物體的初態 (p_1, V_1)，一點 P_2 代表物體的終態 (p_2, V_2)，連結 P_1 和 P_2 的曲線代表一個準靜態過程。圖的橫坐標代表體積，縱坐標代表壓强，圖上任何一點代表物體的一個平衡態，圖上任何一個曲線代表一個準靜態過程。顯然，一個非靜態過程不能用圖上的曲線代表，因爲非靜態過程須經過非平衡態，而非平衡態不能用圖上的點表示。對於一個準靜態過程說，由公式(2)的積分可以看出，曲線 P_1P_2 下面的面積等於 $-W$，即等於在這一過程中外界對這個物體所作的功的負值，也就是等於這個物體在這個過程中對外界所作的功。很顯然，連結 P_1 與 P_2 兩點的曲線可以有無窮個不同的形狀，相當於無窮個不同的準靜態過程。同樣顯然，各個不同曲線下面的面積將隨曲線的形狀而改變數值，因此各個不同的過程就有各自不同的功值。

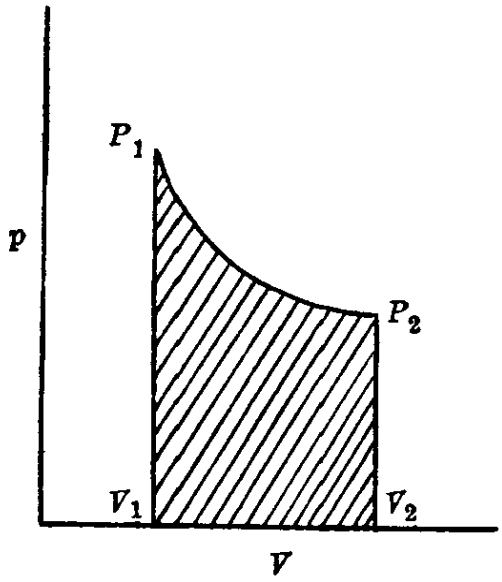

圖 1. 功的圖示法

今假設這個物體經過一個過程由初態 P_1 到終態 P_2，然後又經過另一過程由 P_2 回到 P_1（見圖 2）；這兩個過程合起來成爲一個循環過程，在循環過程終了時，物體回復原狀。在圖上，一個準靜態循環過程用一個閉合曲線表示。如果過程進行方向如箭頭所示，那末閉合曲線所包的面積就等於物體對外界所作的淨

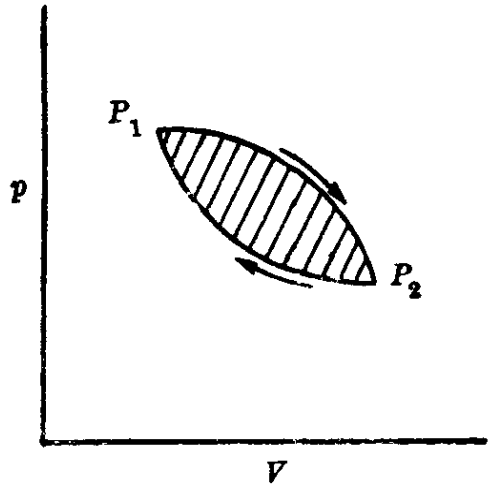

圖 2. 循環過程的功

功。如果過程進行方向與箭頭所示的相反，那末閉合曲線所包的面積就等於外界對物體所作的淨功。

瓦特(Watt) 在 1763 年首先利用機械本身的動作，來指示機筒中蒸汽的體積和壓强。一小機筒與進蒸汽的機筒相連，在小機筒中有一活塞推壓彈簧而運動，並帶有一指針，通過對彈簧的壓縮而指示蒸汽的壓强。當指針在一紙上劃線的同時，紙張在與指針垂直的方向運動，這運動的大小正與進蒸汽的機筒中的活塞運動相同，因此與蒸汽的體積成正比。這樣畫成的圖名爲瓦特器示壓容圖。由於實際動作不是準靜態的，這個圖中閉合曲線所包的面積並不完全等於蒸汽對外界所作的淨功。

以上討論了一個由兩個獨立變數描寫的物體的功的計算。現在討論更複雜的情形。假如所討論的物體是由兩個像上面所討論的簡單的物體所組成的物體系，其中兩個物體的壓强和體積分別爲 p, V 及 p', V'，那末在體積作微變 dV, dV' 時，外界對這個物體系所作的微功顯然是

$$W = -pdV - p'dV'. \tag{4}$$

這個公式可推廣到包含任何數目物體的系。

在有磁場的情形下，當磁感應强度 $\mathcal{B}$ 增加 $d\mathcal{B}$ 時，磁場 $\mathcal{H}$ 所作的微功是(見弗里斯、季莫列娃：普通物理學，第二卷，第二分册，梁寶洪譯，§ 215, 454 頁)

$$W = \frac{V}{4\pi}\mathcal{H}\cdot d\mathcal{B}, \tag{5}$$

其中 V 是體積。假如 $\mathcal{H}$ 和 $\mathcal{B}$ 到處不一樣，(5) 式應改爲對體積的積分：

$$W = \frac{1}{4\pi}\int(\mathcal{H}\cdot d\mathcal{B})dV. \tag{6}$$

這裏所用的單位是屬於高斯制的，即磁場强度用奧斯忒，磁感應强度用高斯，功的單位是爾格。引進磁化强度 $\mathcal{M}$，由下式規定：

$$\mathcal{B}=\mathcal{H}+4\pi\mathcal{H}, \tag{7}$$

則(5)式的微功化爲

$$W=\frac{V}{4\pi}\mathcal{H}\cdot d\mathcal{H}+V\mathcal{H}\cdot d\mathcal{M}$$

$$=Vd\left(\frac{\mathcal{H}^2}{8\pi}\right)+V\mathcal{H}\cdot d\mathcal{M}, \tag{8}$$

其中第一項爲眞空中磁場能的改變，第二項爲磁化功，在第一項中$\mathcal{H}$爲$\mathcal{H}$的數值，$\mathcal{H}^2/8\pi$爲單位體積眞空中的磁能。

同樣，在有電場的情形下，當電位移$\mathcal{D}$增加$d\mathcal{D}$時，電場$\mathcal{E}$所作的微功是

$$W=\frac{V}{4\pi}\mathcal{E}\cdot d\mathcal{D}, \tag{9}$$

其中$\mathcal{E}$和$\mathcal{D}$都用靜電單位，屬於高斯制。引進電極化强度$\mathcal{P}$，由下式規定：

$$\mathcal{D}=\mathcal{E}+4\pi\mathcal{P}, \tag{10}$$

則(9)式的微功化爲

$$W=\frac{V}{4\pi}\mathcal{E}\cdot d\mathcal{E}+V\mathcal{E}\cdot d\mathcal{P}=Vd\left(\frac{\mathcal{E}^2}{8\pi}\right)+V\mathcal{E}\cdot d\mathcal{P}, \tag{11}$$

其中第一項爲眞空中電場能的改變，第二項爲電極化功，在第一項中$\mathcal{E}$爲$\mathcal{E}$的數值，$\mathcal{E}^2/8\pi$爲單位體積眞空中的電能。

對於一個各向同性的物體，$\mathcal{H}$與$\mathcal{M}$是同方向的矢量，$\mathcal{E}$與$\mathcal{P}$也是同方向的矢量，他們之間有下列關係

$$\mathcal{M}=\chi_m\mathcal{H}, \quad \mathcal{P}=\chi_e\mathcal{E}, \tag{12}$$

其中χ_m爲磁化率，χ_e爲電極化率。在這種情形下，磁化功W_m(卽(8)式中的第二項)和電極化功W_e(卽(11)式中的第二項)簡化爲

$$W_m=V\mathcal{H}d\mathcal{M}=V\mathcal{H}d(\chi_m\mathcal{H}), \tag{13}$$

$$W_e=V\mathcal{E}d\mathcal{D}=V\mathcal{E}d(\chi_e\mathcal{E}). \tag{14}$$

當$\mathcal{H}$或$\mathcal{E}$很小時，χ_m或χ_e可認爲是與$\mathcal{H}$或$\mathcal{E}$無關的係數，(13)和

(14)可化爲

$$W_m = V\chi_m \mathscr{H} d\mathscr{H} = \frac{1}{2} V\chi_m d(\mathscr{H}^2), \tag{15}$$

$$W_e = V\chi_e \mathscr{E} d\mathscr{E} = \frac{1}{2} V\chi_e d(\mathscr{E}^2). \tag{16}$$

假如這個物體不是各向同性的，而是一個各向異性的晶體，則 χ_m 或 χ_e 不是一個標量而是一個張量。今以 χ_e 爲例，$\mathscr{P}$與$\mathscr{E}$的關係爲

$$\mathscr{P}_i = \sum_{j=1}^{3} \chi_{ij} \mathscr{E}_j, (i=1, 2, 3), \tag{17}$$

其中 χ_{ij} 爲電極化率張量，$\mathscr{P}_i$ 和 $\mathscr{E}_i$ 分別爲 $\mathscr{P}$ 和 $\mathscr{E}$ 在三個坐標方向的投影。在這個情形下，假設 χ_{ij} 爲常數，(11)式的第二項化爲

$$W_e = V \sum_{i,j} \chi_{ij} \mathscr{E}_i d\mathscr{E}_j. \tag{18}$$

此外還可舉兩個功的式子，一是彈性固體，一是表面張力。在彈性固體的情形下，微功的式子是(見 64 節(15)式)

$$W = V_0 \sum_{i,j} p_{ij} d\varepsilon_{ij}, \tag{19}$$

其中 p_{ij} 爲脅强張量，ε_{ij} 爲脅變張量，V_0 是原始體積。

在有表面張力的情形下，微功的式子是

$$W = \sigma dA, \tag{20}$$

其中 σ 是表面張力，A 是面積。

綜合以上所舉的各種微功的形式，我們可以看出，在準靜態過程中，微功的式子可以普遍地表成下列形式

$$W = Y_1 dy_1 + Y_2 dy_2 + \cdots + Y_r dy_r, \tag{21}$$

其中 $y_1, y_2, \cdots, y_r$ 可以認爲是"廣義坐標"；$dy_1, \cdots, dy_r$ 是"廣義位移"；$Y_1, \cdots, Y_r$ 是"廣義力"。

最後關於符號說幾句。我們用W代表外界對物體所作的功，而物

體對外界所作的功是 $-W$。微功與有限過程的功都用同一符號 W，判別微功與有限功在實際上是很容易的，例如一看(21)式的右方有微分就知道是微功，一看(2)式的積分或(3)式的有限量就知道是有限過程的功，但是對公式(6)却須特別說明才清楚。公式(6)仍然代表微功，因爲只對 dV 求積分，不對 $d\mathcal{B}$ 求積分。

9. 熱力學第一定律

熱力學第一定律就是能量守恆定律，這個定律的完全建立是在買厄和焦耳發表了他們的工作以後。買厄在 1842 年提出了機械能與熱量互相轉化的原理，並且由空氣的定壓比熱與定體比熱之差算出熱功當量，即機械功與熱量互相轉化的數值關係(計算所用的公式見12節)。焦耳從 1840 年起用各種實驗來證明機械能和電能與熱量之間的轉化關係，直接由實驗求得熱功當量的數值。他所做的各種實驗中，最主要的一個是用一重量向下落所減少的機械能去轉動許多葉片，使這些葉片攪動水而升高水的溫度。焦耳的工作給能量守恆定律以無可動搖的實驗基礎，因而使得能量守恆與轉化定律這樣一個普遍的自然界規律爲科學界所公認。能量守恆與轉化定律是：自然界一切物質都具有能量，能量有各種不同的形式，能夠從一種形式轉化爲另一種形式，在轉化中能量的數量不變。

恩格斯在"自然辯證法"中指出，自然科學家所發現的能量守恆定律是笛卡兒所提出的運動守恆原理在物理現象的表現。他又說，近代自然科學必須從哲學中採取運動守恆原理。但是物質的運動不僅僅是簡單的機械運動，而且還是熱和光，電磁場，化學的化合與分解，生命，並且最後是意識。

洛莫諾索夫在 1744 年論斷熱是分子運動的表現，以後在 1748 年他又提出運動守恆原理。只是當時對於各種不同的運動形式的轉化還不清楚，關於運動如何量度也還不明確，所以直到一百年以後，能量守

恆定律才建立起來。

熱力學第一定律的建立正好在資本主義發展時代，那時候人們在生產鬥爭中幻想製造"永動機"。所謂永動機是一種假想的機器，能不斷地自動作功，而不需任何動力或燃料或他種供給品。在這個幻想指導之下，曾經有許多人提出了多種多樣的所謂永動機的設計，但是所有這些設計在實踐中都失敗了。在 1775 年巴黎科學院宣佈了不接受關於永動機的發明，這說明當時在科學界已經認識到製造永動機的企圖是徒勞無功的了。但是關於這件事的最後的科學判決，只有到能量守恆定律建立以後才有可能。爲了與人類在生產鬥爭中長期所積累的經驗直接聯繫，熱力學第一定律又表述爲：

永動機是不可能造成的。

根據能量守恆定律，作功必須由能量轉化而來，不能無中生有地創造能量，那末很顯然，所謂永動機是一定造不成的。反過來，由永動機的造不成也可導出能量守恆定律。因爲，既然作功必須有供給品，那末就可令作功的數值等於供給的能量，而認爲作功是由這個能量所轉化的，這樣就得到了能量守恆定律。這個對供給的能量所下的定義與力學中動能的意義比較（一個物體的動能的增加等於力對物體所作的功），可以看出兩者是類似的。所以我們在對供給的能量下定義時，並沒有引進一個新的物理量，不過僅僅是把已有的能量概念加以推廣而已。

在能量守恆定律還沒有被發現的時候，早就已經有許多科學家認爲永動機一類的東西在機械運動方面是不可能有的。斯特文 (Stevin) 在 1586 年證明靜力學中的斜面定律，伽利略證明動力學中的慣性定律，都是假設機械的永動是不可能的。卡諾 (Carnot) 在證明關於熱機的效率定理時也假設了永動機的不可能（見 15 節）。

在熱力學的應用上，最重要的一個特殊情形是平衡態。對於平衡態說，熱力學第一定律的形式是下面的能定理：

能定理——任何一個物體或物體系在平衡態有一個態函數 U，叫做它的內能；當這個物體系從第一態經過一個絕熱過程到第二態後，它的內能的增加等於在過程中外界對它所作的功(W_a)：

$$U_2-U_1=W_a. \qquad (1)$$

這個數學式子是內能的定義。要證明能定理，只要證明由(1)式所規定的內能是一個態函數，即描寫平衡態的變數的函數，就够了。最直接的證明是焦耳的實驗，他用各種不同的實驗方法所得到的水的溫度升高是一定的；水的溫度升高表明水的狀態改變，而在一定的狀態改變情形之下，實驗所測得的功的數值，在不同的各種方法中都是一樣的。這些實驗結果引導到由(1)式所規定的內能是一個態函數。在焦耳的各種實驗中，物體所經歷的過程全是絕熱過程，這是這樣一種過程，在過程中物體不從外界吸收熱量，也不放出熱量。

一個物體可經過一個絕熱過程從第一態到第二態，也可經過一個非絕熱過程從第一態到第二態。例如，一個固定體積的水可以通過焦耳實驗用機械攪動或是用穩定電流通過一個放在水中的導體使水的溫度升高，也可以用從外界加熱的辦法使溫度升高。在第一種過程中，外界對水作了一定數量的機械功或電功，這是絕熱過程。在第二種過程中，外界對水沒有作功，而水的溫度升高完全是從外界吸收熱量的結果。這個例子說明水的內能的增加可以通過兩種不同性質的過程來實現。在第二種過程中，我們把內能的增加作爲所吸收的熱量的量度。在一個普遍的過程中，一方面外界對物體作一定的功，一方面物體從外界吸收一定的熱量，這兩者的和等於物體的內能的增加，用公式表達如下：

$$U_2-U_1=W+Q, \qquad (2)$$

其中W爲外界對物體所作的功，Q爲物體從外界所吸收的熱量。由於(2)式左方的內能已經由(1)式通過絕熱過程完全確定，所以(2)式在實際上是熱量的定義和量度；而爲了要明顯地把這一點表達出來，可以把

(2)式寫成下面的形式:

$$Q=U_2-U_1-W. \qquad (2')$$

這個式子給熱量Q的定義,同時說明如何由內能和功計算熱量的數值。

以上所敍述的內能的引進與熱量的定義,是首先由喀喇氏在 1909 年所提出的①。在此以前,熱力學第一定律的數學表述都採取(2)式的形式,其中把功與熱量同時引進。喀喇氏指出,在引進內能時,不需要熱量這一概念,只要通過絕熱過程就可完全把內能確定了,這樣就可完全擺脫熱質說一類錯誤學說的影響,而把熱力學建築在力學的概念之上。喀喇氏同時指出,既然在用絕熱過程來定內能的時候還沒有引進熱量這一概念,而是在內能確定之後通過(2′)式才引進熱量的,那末在邏輯上絕熱過程的定義中就不應當包含熱量。因此,他就給絕熱過程下了一個純粹力學的定義如下:

一個過程,其中物體的狀態的改變完全是由於機械的或電的直接作用的結果,而不是由於純粹外界改變所引起的,叫做絕熱過程。

作爲機械的直接作用的例子,是用勻角速轉動水中葉片,在克服摩擦阻力中維持勻角速的力作了功。另外一個例子,是機械力與物體表面接觸,使物體壓縮或膨脹而作功。作爲電的直接作用的例子,是讓穩定電流通過放在物體內部的導體。作爲一個純粹外界改變的例子是拿一個熱的物體,如火爐一類的東西,到我們所討論的物體的附近,或是讓電流通過放在物體外面的導體。從這些例子可以看出,絕熱過程的這樣一個力學的定義與用熱量概念的定義是等效的。

假如有這樣一個器壁包圍着物體,使物體不受純粹外界改變的影響,這個器壁叫做絕熱壁。顯然,在絕熱壁裏面的物體所進行的過程是絕熱過程。絕熱壁是一個理想的東西,實際上不能有完全的絕熱壁,只能有透熱較差的器壁。杜瓦瓶是一個較好的絕熱器,此外有一些物質,如石棉等,是較好的絕熱材料。由於在實際上不能有完全的絕熱壁,所

① C. Carathéodory, *Math. Ann.* 67(1909),355。

以完全的絕熱過程是一種理想的過程，在實際上只能接近而不能完全實現。但是在考慮了過程中物體與外界所交換的熱量並作適當的改正以後①，就把這個過程化爲理想的絕熱過程了。因此，雖然絕熱過程是一種理想的過程，它仍然有實際的意義，而且在事實上也還是一類的實際過程的近似代表。至於絕熱過程在理論上的重要性，在概念的簡化上和在熱力學第一定律的數學表述上（指公式(1)），都可以很明顯地看出來。

現在回到方程(2)。這個方程的左方是態函數，右方的兩項每一項都不是態函數，但兩者之和是態函數。一個態函數的特點是它的數值完全由態確定，而與過程的性質無關。在上節中討論了功與過程有關這一性質。這就說明了(2)式右方的W不是態函數。既然功與過程的性質有關，內能與過程的性質無關，由(2′)可以看出熱量一定與過程的性質有關，所以Q也不是態函數。

必須指出，在應用(1)或(2)時，只需要初態和終態是平衡態，至於在過程中所經過的各態並不需要是平衡態。另外一個重要點，是(1)式只確定了兩態的內能之差，並沒有把某一態的內能完全確定。所以內能函數中還包含有一個任意的相加常數，這個常數可以認爲是某一標準態的內能，它的數值可以爲了實用的便利而任意選擇。

假如兩態相差無限小，內能方程(2)變爲

$$dU=Q+W, \qquad (3)$$

其中Q及W都是無限小的量，dU是內能函數U的微分。由於函數U所包含的獨立變數不止一個，dU將是這些獨立變數的微分的線性組合，在數學上稱dU爲一完整微分，或恰當微分。獨立變數的微分的任何一個線性組合不一定都是完整微分，只有當這個線性組合等於一個函

① 改正的方法是利用(2)式而令$Q=U_2-U_3$，這樣就把(2)式變爲$U_3-U_1=W$而與(1)式的形式一樣了。這等於把這個過程用兩個過程來替代，一個是絕熱過程由U_1到U_3，一個是純粹加熱而無外功的過程由U_3到U_2。

數的微分時才是完整微分。由於有限大的Q和W都不是態函數，所以無限小的Q和W都不是完整微分，因此，我們不把他們寫成dQ及dW，雖然有些人這樣寫。現在用同樣的符號Q和W同時代表有限大同無限小的數量，在實際上不會引起混亂，這一點，已經在上一節的末尾討論功的符號時說明了。

在有作用於物體內部的遠距離力的情形之下，外界所作的功可分爲兩部分，一部分是遠距離力所作的功，另一部分是其他的功，前者等於物體在外力場下的勢能的減少(見61節及64節)。

上述能定理(1)或(2)可推廣應用於一個包含許多部分的物體系，其每一部分本身都在平衡態，但各部之間並未達到平衡，因之總的物體系也未達到平衡；但是各部之間的影響必須非常之小，使各部分本身的平衡可以維持。由於總的功是各部相加的，很顯然，總的內能必是各部分內能之和。因此，一個沒有完全達到平衡態的物體系也有它的內能，等於各部分的內能之和。設各部分的內能爲U', U'', …，則總內能爲

$$U=U'+U''+\cdots. \tag{4}$$

對於一個各部分都不在平衡態的物體系，(1)或(2)不能應用。在這種情形下，必須把物體分爲很多部分，每一部分都有內能U和動能K，(3)式推廣爲

$$dU+dK=Q+W, \tag{5}$$

其中Q爲這一部分所吸收的熱量，W爲對這一小部分所作的功，而動能K等於

$$K=\frac{1}{2}Mv^2, \tag{6}$$

M爲這一部分的質量，v爲它的速度。方程(5)是宏觀過程中能量守恆定律的普遍表達式。

在熱的分子學說——統計物理學——中，內能是分子無規運動的機械能的統計平均值。在分子學說中熱不是一個獨立的現象，而是分子運動的一種表現形態。因此，在分子學說中普遍的能量守恆定律簡

化爲機械能及電磁能守恆定律。機械能守恆可以從分子的作用力是保守力的假設根據經典力學原理而證明，這樣一個觀點，首先由亥姆霍茲① 在1847年全面地討論過，他的理論含有狹隘的機械的性質。

10. 熱量

在前節中已經對熱量下了定義。當一個物體由一個平衡態到另一個平衡態，它在過程中從周圍所吸收的熱量Q等於它的內能增加值減去在過程中外界對它所作的功W：

$$Q=U_2-U_1-W. \qquad (1)$$

假設有兩個物體，原來的溫度不相等，放在一起而趨向平衡，並假設在達到平衡態的過程中兩個物體的體積都不改變，同時也不受外界任何影響。在這個情形下，兩個物體互相不作功，只有熱量的交換。實驗指出，在熱量的交換過程中，溫度原來高些的現在降低了，原來低些的升高了，最後到達平衡態時兩者的溫度變爲相等。這說明在熱量的交換過程中，溫度高的物體放出了熱量，爲溫度低的物體所吸收。這個事實簡單說來是：熱量由高溫度傳往低溫度。有人根據這個事實來給溫度下定義，這是不正確的，因爲溫度的概念是先引進的，熱量的概念是後引進的。

上面所說的熱量由高溫度傳往低溫度的事實，是混合量熱法的基礎。在能量守恆定律還沒有建立以前，人們根據錯誤的熱質說理論而引進熱量，把熱量當作一種沒有重量的物質，能存在於一切物體之中，具有從高溫度流往低溫度的性質，好像水由高處流往低處一樣。在這個思想指導之下，就製定了一個熱量單位，名爲卡路里，簡稱卡，等於一克純水在溫度升高一度時所吸收的熱量。任何一個物體在溫度升高一度時所吸收的熱量叫做這個物體的熱容量，這是與物體的質量成正比

① Hermann von Helmholtz, *Über die Erhaltung der Kraft*, 1847。

的。一克物體的熱容量叫做這個物質的比熱，這是只與物體的本性有關，而與它的數量無關的。

精確的實驗證明，各種物質的比熱都是隨溫度而變的，因此在規定熱量的單位時還應當規定一個標準溫度。現在所用的標準卡是 15°卡，這是一克純水在一個大氣壓下溫度從 14.5°C 升到 15.5°C 所需要的熱量。這裏說的一個大氣壓條件是必要的，因爲實驗證明，一個物體溫度升高一度所需要的熱量與過程的性質有關。在壓强固定時溫度升高一度所需要的熱比在體積固定時爲多。除定壓和定體積兩種過程外，還有很多別種過程，不過這兩種是我們要常常討論的。在這兩種過程中的比熱分別叫做**定壓比熱**與**定體比熱**，用符號 c_p 與 c_v 表示。這兩種比熱的數值在固體與液體相差很小，在氣體相差很大。在實驗裝置中使壓强固定是比較容易的，所以通常測量的比熱都是定壓比熱。

近代測量比熱的精密方法是電量熱法，這是根據 1840 年焦耳所發現的電的熱效應而發展起來的。當以電勢差 E 令電流 I 通過一電阻 R 時，每秒鐘所產生的熱量與 RI^2 成正比，這就是每秒所作的功，也可表爲 EI。如果 E 的單位是伏特，I 的單位是安培，R 的單位是歐姆，則 $RI^2=EI$ 的單位是瓦特。瓦特是功率的單位。一個瓦特·秒叫做焦耳，是功的單位，等於 10^7 爾格。近代精確的量熱實驗直接用焦耳作爲熱量的單位。

在能量守恆定律建立以後，明確了熱量是能量的一種形式，它只在物體之間交換能量的過程中出現；至於物體內部包含熱量的說法是不正確的，而由內能替代。過去認爲是量熱的實驗應了解爲測定物體的內能的實驗，而熱量的單位卡變爲一個能量的單位。卡與焦耳或爾格的關係名爲熱功當量，可由用電量熱法或機械法測量水的比熱而確定。最初用實驗來測定熱功當量的是焦耳，他的結果是一磅水溫度升高華氏一度在曼徹斯特（北緯 53.27 度）地點需要 772 呎磅功，這相當於一卡等於 4.157 焦耳。以後又有更精確的實驗測定熱功當量，其中比較

重要的是下列幾個人做的①:(甲) 機械法:羅朗德(Rowland, 1880), 萊比和赫克斯 (Laby & Hercus, 1927); (乙) 電量熱法: 卡侖德和班斯 (Callendar & Barnes, 1899), 耶格和斯坦維(Jaeger & Steinwehr, 1921), 俄斯本、斯丁孫和吉寧斯(Osborne, Stimson & Ginnings, 1939)。以上許多人的實驗以最後的爲最精確,結果是

$$1\text{卡}=4.1858\times10^7\text{爾格}。$$

這個結果的準確度約萬分之一。在近代電量熱法大量應用之後, 舊日的熱量單位卡已經不需要了,因此熱功當量的數值也失去了重要性。

11. 熱容量及比熱

熱容量及比熱的概念已經在上節中引進了, 本節討論熱容量與內能的關係。對於任何一個溫標 ϑ 說,一個物體的熱容量 C 的定義是

$$C=\lim_{\Delta\vartheta\to0}\frac{Q}{\Delta\vartheta}, \tag{1}$$

其中 Q 是物體在溫度升高 $\Delta\vartheta$ 時所吸收的熱量。我們知道 Q 的數值是與過程的性質有關的, 所以熱容量也與過程的性質有關。最重要的過程是等體積過程與等壓過程, 與此相應的熱容量是定體熱容量與定壓熱容量。

當體積不變時,外界所作的功爲零,則

$$Q=U_2-U_1=\Delta U,$$

其中 ΔU 是在溫度升高 $\Delta\vartheta$ 時物體的內能增加值。代入(1)式得等體熱容量 C_v:

$$C_v=\lim_{\Delta\vartheta\to0}\frac{\Delta U}{\Delta\vartheta}=\left(\frac{\partial U}{\partial\vartheta}\right)_V. \tag{2}$$

---

① 參閱 *Handbuch der Experimentalphysik* VIII/1(1929), 30—32; T. H. Laby, *Proc. Phys. Soc. London* 38 (1926), 169; Laby and Hercus, *Phil. Trans.* 227(1927), 63; Osborne, Stimson and Ginnings, *J. Research, Bur. Stand.* 23 (1939), 197。

當壓强不變時，外界所作的功是 $W=-p\Delta V$，則

$$Q=U_2-U_1-W=\Delta U+p\Delta V. \tag{3}$$

代入(1)式得等壓熱容量 C_p:

$$C_p=\lim_{\Delta\vartheta\to 0}\frac{\Delta U+p\Delta V}{\Delta\vartheta}=\left(\frac{\partial U}{\partial\vartheta}\right)_p+p\left(\frac{\partial V}{\partial\vartheta}\right)_p. \tag{4}$$

今若引入一新函數 H:

$$H=U+pV, \tag{5}$$

則(4)式簡化爲

$$C_p=\left(\frac{\partial H}{\partial\vartheta}\right)_p, \tag{6}$$

同時(3)式變爲

$$Q=\Delta H. \tag{7}$$

由(5)式所引進的一個新的物理量 H 顯然是一個態函數，由於它在實用上的重要，給它一個專名叫焓。它的重要的特性可由(7)式表達爲：**在等壓過程中物體從外界所吸收的熱量等於物體的焓增加值。**

用微分學公式求得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial\vartheta}\right)_p=\left(\frac{\partial U}{\partial\vartheta}\right)_V+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\vartheta\left(\frac{\partial V}{\partial\vartheta}\right)_p. \tag{8}$$

代入(4)式並用(2)式，得

$$C_p-C_v=\left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\vartheta+p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial\vartheta}\right)_p. \tag{9}$$

這個方程表達兩個熱容量之差與內能和物態方程的關係。

由(9)式可求出

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\vartheta=(C_p-C_v)\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial V}\right)_p-p. \tag{10}$$

這個方程與(2)合起來構成內能 U 的全微分方程。在下列微分學公式中:

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial\vartheta}\right)_V d\vartheta+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\vartheta dV, \tag{11}$$

代入(2)及(10)，得 U 的全微分方程如下:

$$dU=C_v d\vartheta+\left[(C_p-C_v)\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial V}\right)_p-p\right]dV. \tag{12}$$

假如有關於C_p, C_v及物態方程的充足的實驗數據，代入(12)式，求積分，即可得到內能：

$$U=U_0+\int_{(\vartheta_0,V_0)}^{(\vartheta,V)}\left\{C_v d\vartheta+\left[(C_p-C_v)\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial V}\right)_p-p\right]dV\right\},\quad (12')$$

其中U_0是一個任意積分常數，它是在ϑ_0, V_0態的內能數值。

在(12)式和(12′)式中獨立變數是ϑ和V。我們現在換獨立變數爲p和V，把ϑ表爲p和V的函數，得

$$d\vartheta=\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial p}\right)_V dp+\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial V}\right)_p dV.\quad (13)$$

代入(12)式，化簡爲①

$$dU=C_v\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial p}\right)_V dp+\left[C_p\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial V}\right)_p-p\right]dV.\quad (14)$$

假如有一個函數z是兩個獨立變數x和y的函數，假如完整微分dz是：

$$dz=M(x,y)dx+N(x,y)dy,\quad (15)$$

則有

$$\frac{\partial z}{\partial x}=M,\qquad \frac{\partial z}{\partial y}=N.$$

由此得

$$\frac{\partial M}{\partial y}=\frac{\partial^2 z}{\partial y\partial x},\qquad \frac{\partial N}{\partial x}=\frac{\partial^2 z}{\partial x\partial y},$$

故

$$\frac{\partial M}{\partial y}=\frac{\partial N}{\partial x}.\quad (16)$$

這是(15)式右方是完整微分的條件。

應用完整微分條件到(14)式的右方，得

---

① 公式(14)可直接證明如下：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V=\left(\frac{\partial U}{\partial\vartheta}\right)_V\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial p}\right)_V=C_v\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial p}\right)_V,$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p=\left(\frac{\partial U}{\partial\vartheta}\right)_p\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial V}\right)_p=C_p\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial V}\right)_p-p.$$

$$\frac{\partial}{\partial V}\left(C_v\frac{\partial\vartheta}{\partial p}\right)=\frac{\partial}{\partial p}\left(C_p\frac{\partial\vartheta}{\partial V}-p\right),$$

即

$$(C_p-C_v)\frac{\partial^2\vartheta}{\partial p\partial V}+\frac{\partial C_p}{\partial p}\frac{\partial\vartheta}{\partial V}-\frac{\partial C_v}{\partial V}\frac{\partial\vartheta}{\partial p}=1. \tag{17}$$

這個方程裏所有各函數和變數都是可以直接測得的物理量，實際測量的結果是否能適合這個方程是熱力學第一定律的一個考驗。但是，由於 C_v 很難直接測量，這個方程從來未曾被認眞地用實驗數據驗證過。下面講一個間接測量 C_v 的方法。

對於氣體，一個間接測量 C_v 的方法是利用絕熱膨脹或絕熱壓縮來測 C_p 與 C_v 的比值。用符號 S 表示準靜態絕熱過程，令 κ_s 表示絕熱壓縮係數：

$$\kappa_s=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s. \tag{18}$$

在準靜態過程中微功是 $W=-pdV$，故準靜態絕熱過程應滿足下列微分方程(因爲 $Q=0$)：

$$dU+pdV=0. \tag{19}$$

把(14)中的 dU 代入上面的微分方程，得

$$C_v\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial p}\right)_V dp+C_p\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial V}\right)_p dV=0. \tag{20}$$

由此方程解出的 dp/dV 就是 $(\partial p/\partial V)_s$，所以

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_s=-\frac{C_p\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial V}\right)_p}{C_v\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial p}\right)_V}=\frac{c_p}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\vartheta, \tag{21}$$

其中 c_p 是定壓比熱，c_v 是定體比熱，各等於 C_p 與 C_v 被質量除。令 c_p 與 c_v 的比值爲 γ，上式可寫爲

$$\gamma=c_p/c_v=\kappa/\kappa_s. \tag{22}$$

從這個式子看出，假若等溫壓縮係數 κ 和絕熱壓縮係數 κ_s 都已經測得了，則兩個比熱的比值也就定了。

最早應用絕熱膨脹去測 γ 的是克列門和德索姆(Clément & Désormes) 在 1819 年所做的實驗。他們把氣體壓縮在一個容器裏，然後開一口讓氣體擁出，隨即把口關上，最後等到容器裏的氣體回復原來溫度時量它的壓强。下面說明 γ 如何由實驗結果定出。

首先，我們考慮在準靜態絕熱過程中氣體的壓强與體積的關係。爲簡單起見，用理想氣體來近似地代表實際氣體，則物態方程爲（見 3 節(3′)式）

$$pV = F(\vartheta). \tag{23}$$

由(23)可求出 $F'(\vartheta)(\partial\vartheta/\partial p)_V$ 及 $F'(\vartheta)(\partial\vartheta/\partial V)_p$，代入(20)並用 $F'(\vartheta)$ 乘，

得
$$C_v V\,dp + C_p\,p dV = 0,$$

即
$$\frac{dp}{p} + \gamma\frac{dV}{V} = 0. \tag{24}$$

這就是理想氣體的準靜態絕熱過程的微分方程。在實際問題中各種氣體的 γ 可以近似地認爲是常數。在 γ 是常數的情形下，(24)的積分是

$$pV^{\gamma} = C, \tag{25}$$

其中 C 是積分常數。這個方程顯示在準靜態絕熱過程中理想氣體的壓强與體積的關係。

現在應用(25)式到上述的實驗。令 p_1 與 p_2 爲初壓與終壓，p 爲外界壓强，也就是開口時氣體所達到的壓强。設 V 爲容器的容積，則氣體的最後體積與中間開口時體積都是 V；但最初體積 V_1 比 V 小，因爲最初在容器裏的氣體有一部分在開口時離開了，這一部分最初的體積是 $V - V_1$。在實驗的第一段，從開口到閉口，時間很短，與外界交換熱量很少，可以認爲是絕熱過程。假如我們假設這一段過程是準靜態的，並且假設在閉口時氣體的壓强已經等於外界的壓强，則可應用(25)式得①

① 實際上氣體的運動很劇烈，不能認爲是準靜態的，因此(25)式不能正確地代表實際情況，但由此而引起的誤差不容易估計。

$$p_1V_1^\gamma = pV^\gamma .$$

在實驗的第二段，氣體在體積不變的條件下從外界吸收熱量直到回復到最初溫度爲止。因爲最後的溫度與最初的相同，可應用(23)得

$$p_1V_1 = p_2V .$$

從以上兩方程中消去 V 及 V_1，得

$$(p_1/p_2)^\gamma = p_1/p,$$

由此求得

$$\gamma = \frac{\ln p_1 - \ln p}{\ln p_1 - \ln p_2}. \tag{26}$$

應用這個公式就可從測得的 p_1, p_2, p 求出兩個比熱的比值 γ。

另外一個定 γ 的方法是測聲速，這個方法的精確度比較高。聲速 a 的公式是(牛頓的公式)

$$a = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}}, \tag{27}$$

其中 p 是壓强，ρ 是媒質的密度。在聲波傳播時壓縮與膨脹過程的振幅很小而運動很快，可以認爲是絕熱過程。這一點是拉普拉斯 (Laplace) 所首先指出的。根據這個看法，(27)式中的 $dp/d\rho$ 必須了解爲 $(\partial p/\partial\rho)_s$，故用(21)式得

$$a^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_s = -v^2\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = -\gamma v^2\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta , \tag{28}$$

其中 $v = 1/\rho$ 是媒質的體積度(即單位質量的體積)。應用到理想氣體，由(23)得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_\vartheta = -\frac{p}{v},$$

故(28)化爲

$$a^2 = \gamma pv = \gamma p/\rho . \tag{29}$$

這就是由聲速定 γ 的公式。這樣求得的 γ 比較可靠，但也不是絕對地可靠，因爲絕熱與準靜態兩個條件都有問題。

在氣體中實際進行的過程，是介於等溫過程與絕熱過程之間的，前者需要熱量傳得無限快，後者需要傳得無限慢。在實用上，可近似地把

在氣體中進行的過程用下列公式表達：

$$pV^n=C, \tag{30}$$

其中 n 和 C 都是常數。凡是滿足這個關係(30)的過程名爲多方過程。當 $n=1$ 時，(30)代表等溫過程；當 $n=\gamma$ 時，(30)代表絕熱過程；所以多方過程包含等溫過程與絕熱過程作爲兩個特例。當 n 的數值在 1 與 γ 之間時，多方過程可近似地代表在氣體內部進行的實際過程。但是多方過程的應用並不限制在 $1\leqslant n\leqslant\gamma$ 的範圍之內。例如，當 $n=0$ 時，(30)化爲 $p=C$，這是一個等壓過程。又如，當 $n=\infty$ 時，(30)化爲 $V=$ 常數，這是一個等體積過程。這兩個過程也可認爲是多方過程的兩個特例。

12. 理想氣體的內能

在前節中討論過由比熱定內能的公式，現在將討論確定氣體內能的特殊實驗方法。焦耳在 1845 年做實驗研究氣體的內能(蓋呂薩克早在 1807 年做過同樣的實驗)。氣體被壓縮在一個容器的一半，容器的另一半爲眞空，兩半相連處有一活門隔開。焦耳把容器放在水中，打開活門讓氣體從容器的一半擁出而充塞整個容器，最後量溫度的改變。實驗的結果是溫度不變。在這個實驗中，氣體所進行的過程叫做自由膨脹過程，自由二字是指在向眞空膨脹時不受阻礙說的。由於膨脹時不受外界阻力，所以外界不對氣體作功，故 $W=0$。此外，這個過程進行時與外界沒有熱量的交換，是一個絕熱過程，故 $Q=0$。因此，根據熱力學第一定律，在這個自由膨脹過程中，氣體的內能不變。如用溫度(ϑ)和體積(V)爲獨立變數，這個結果可用下列方程表示：

$$U(\vartheta,V)=U_0, \tag{1}$$

其中 U_0 爲一常數。這個實驗所測量的是溫度與體積的關係，這兩者的偏微商：

$$\lambda=\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial V}\right)_U \tag{2}$$

稱爲焦耳係數，而在自由膨脹時溫度隨體積改變的現象名爲焦耳效應。用微分公式求得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\vartheta}=-\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_{V}\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial V}\right)_{U}=-\lambda C_{v}. \tag{3}$$

焦耳的實驗結果是溫度沒有改變，即焦耳係數等於零。由(3)式得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\vartheta}=0. \tag{4}$$

這就是說，氣體的內能僅僅是溫度的函數，與體積無關。

由於水的熱容量比氣體的熱容量大得多，氣體溫度的變化不容易測出來，所以焦耳的實驗不能很精確，因而他的結果不很可靠。在 1852 年焦耳和湯姆孫(即開耳芬)兩人用另外一個方法來研究這個問題，這就是所謂多孔塞實驗。一個管子，中有棉花一類的東西做成一個塞子，使氣體不容易很快地通過，這個塞子叫做多孔塞。塞子一邊的壓强維持在較高的數值 p_1，另一邊維持在較低的數值 p_2，而使氣體繼續不斷地從 p_1 一邊經過多孔塞到 p_2 一邊去，在穩恆狀態下量兩邊的溫度。在這個實驗中氣體從高壓到低壓的過程叫做節流過程，這個過程是絕熱的。設在某一時間內通過多孔塞的氣體在 p_1 時的體積是 V_1，在 p_2 時的體積是 V_2。顯然外界對這一部分氣體所作的功在 p_1 邊是 p_1V_1，在 p_2 邊是 $-p_2V_2$，淨功是 $p_1V_1-p_2V_2$。設這一部分氣體的內能在 p_1 邊爲 U_1，在 p_2 邊爲 U_2，假如省略氣體的動能，則

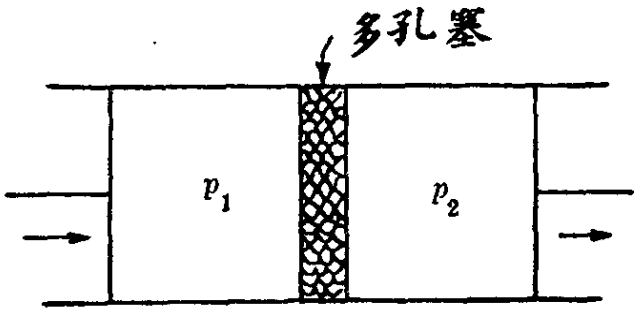

圖 3. 多孔塞實驗

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

或

$$H_1=H_2,$$

即焓在過程中不變。這個結果又可表達爲

$$H(\vartheta, p)=H_0, \tag{5}$$

其中 H_0 爲常數，ϑ 及 p 爲獨立變數。在這個節流過程中溫度隨壓强改變的現象名爲焦耳、湯姆孫效應，溫度與壓强的偏微商

$$\mu=\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial p}\right)_H \tag{6}$$

稱爲焦湯係數。實驗的結果，大多數氣體在室溫情形下都有冷却效應，故焦湯係數是正的；惟有氫氣的溫度有微小的升高而焦湯係數是負的。冷却效應曾被林德(Linde)在 1895 年利用來製造液體空氣。

現在我們來討論這兩個實驗之間的關係。假定焦耳實驗的結論是正確的，即內能僅是溫度的函數：

$$U=U(\vartheta), \tag{7}$$

再假定玻意耳定律是正確的，即(見 3 節(3′)式)

$$pV=F(\vartheta), \tag{8}$$

則得

$$H=U+pV=U(\vartheta)+F(\vartheta). \tag{9}$$

這個方程說明焓也僅僅是溫度的函數，與壓强無關。用微分學公式到 H，得到與(3)相當的公式：

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_\vartheta=-\left(\frac{\partial H}{\partial\vartheta}\right)_p\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial p}\right)_H=-\mu C_p. \tag{10}$$

由這個公式可以看出，如果焦耳係數等於零，則根據(9)式，理想氣體的焓與壓强無關，必然焦湯係數也等於零。現在實驗結果，焦湯係數不等於零，所以實際上氣體的內能也不能僅僅是溫度的函數。實際氣體的焦湯係數不等於零是兩個因素造成的，一是焦耳係數不等於零，一是玻意耳定律不正確。

在 3 節中討論物態方程時，我們曾經給了理想氣體一個定義，認爲它是嚴格遵守玻意耳定律的氣體，同時也指出它是實際氣體在壓强趨近於零時的極限情形。現在我們在理想氣體的定義中加一條，它是嚴格遵守焦耳定律的氣體，焦耳定律是(7)式所表示的內能僅僅是溫度的函數這一性質。多孔塞實驗和其他許多實驗，都證明實際氣體的焓及

內能在壓强趨近於零時趨於一個溫度的函數。因此，現在給理想氣體的定義中所加的一條也符合極限性質，即理想氣體是實際氣體在壓强趨近於零時的極限情形。

由上節比熱與內能的關係，得知理想氣體的兩種比熱都僅僅是溫度的函數。上節的公式(2)和(6)變爲

$$C_v=\frac{dU}{d\vartheta},\qquad C_p=\frac{dH}{d\vartheta}. \tag{11}$$

由此求積分，得

$$U=\int C_v d\vartheta+U_0, \tag{12}$$

其中 U_0 爲一任意常數。

現在我們選用絕對溫標，則理想氣體的物態方程爲

$$pV=RT. \tag{13}$$

實驗證明，當氣體的數量是一個克分子時，各種不同氣體的 R 是一樣的，所以 R 是一個普適常數，其數值爲

$$R=8.3144\pm0.0004 \text{ 焦耳}\cdot\text{度}^{-1}\cdot(\text{克分子})^{-1}。$$

這個數值是從兩個實驗數據算出來的，一是冰點的絕對溫度 T_0 (= 273.16)，一是一個克分子理想氣體在 0°C 及一個大氣壓下的體積 v_0:

$$v_0=22414.6\pm0.6(\text{厘米})^3\cdot(\text{克分子})^{-1}。$$

在本節末將討論如何從實際氣體的克分子體積求出理想氣體的 v_0。用卡爲單位時 R 的數值是

$$R=1.9863\pm.0002\text{卡}\cdot\text{度}^{-1}\cdot(\text{克分子})^{-1}。$$

氣體常數 R 是一個普適常數這一事實是根據於阿伏伽德羅定律(簡稱阿氏定律)：在相同的溫度與壓强之下，相等的容積所含各種氣體的質量與他們各自的分子量成正比；或者說，在相同的溫度與壓强之下，相等的容積所含各種氣體的克分子數相等。這個定律是在 1811 年由阿伏伽德羅 (Avogadro) 所首先提出的，當時他的根據是蓋呂薩克在 1808年所獲得的化學反應中的倍比容積定律。跟玻意耳定律和焦耳定

律一樣，阿氏定律對於實際氣體只是近似正確的，而是在壓强趨於零的極限性質。

當各氣體的分子量已知時，阿氏定律已爲實驗所證明，反過來可用阿氏定律去測定氣體的分子量。令M爲氣體的質量，m†爲它的分子量，則克分子數等於$N=M/m$†，而物態方程(13)化爲(用克分子數乘)

$$pV=NRT=(M/m\dagger)RT. \tag{14}$$

用R的已知數值及測得的p, V, T, M的數值，即可由此方程求出分子量m†。在本節末將討論如何應用阿氏定律到實際氣體。

總結以上，一個理想氣體遵守三個互相獨立的定律：玻意耳定律，焦耳定律，阿氏定律。

設一個克分子氣體的體積、內能、焓、定體熱容量、定壓熱容量分別用小寫字母v, u, h, c_v, c_p表示，則得

$$pv=RT, \tag{13'}$$

$$c_v=\frac{du}{dT}, \qquad c_p=\frac{dh}{dT}, \tag{15}$$

$$u=\int c_v dT+u_0, \qquad h=\int c_p dT+h_0, \tag{16}$$

$$h=u+pv=u+RT. \tag{17}$$

把(17)式代入(15)式，求得

$$c_p-c_v=R. \tag{18}$$

這個方程的左方熱容量如果用卡爲單位，則必須乘以熱功當量才能等於右方，右方R可由物態方程(13')用爾格或焦耳爲單位算出，所以(18)式可用來計算熱功當量。買厄在1842年從這個方程，用當時的c_p及γ的數據，算出熱功當量數值爲一卡等於365克·米，即3.58焦耳①。

在一般實際問題中所牽涉到的溫度範圍內，氣體的比熱可以認爲

① 所用數據爲$c_p=0.2669$卡·克$^{-1}$ 度$^{-1}$，$\gamma=1.421$，$T_0=274$，1大氣壓$=1033$克/(厘米)^2。求得1卡$=367$克·米。但原文爲365克·米。見 Weber-Gans, *Repertorium der Physik*, I.2, p. 156。

是常數，(16)可積分爲

$$u=c_vT+a,\quad h=c_pT+a, \tag{19}$$

其中 a 爲常數(代替 u_0 及 h_0)。

引進兩種比熱的比 γ:

$$c_p=\gamma c_v. \tag{20}$$

由(18)及(20)解得

$$c_v=\frac{R}{\gamma-1},\qquad c_p=\frac{\gamma R}{\gamma-1}. \tag{21}$$

代入(19)，得

$$u=\frac{RT}{\gamma-1}+a. \tag{22}$$

最後討論如何在實際氣體中應用阿氏定律。實際氣體的物態方程是(見 3 節(12)式)

$$pV=A+Bp+Cp^2+\cdots. \tag{23}$$

當 $p\to 0$ 時，(23)應變爲(14)，故得 $A=NRT$。令

$$v^*=RT/p. \tag{24}$$

這就是一個克分子理想氣體的體積。用了 v^* 之後，得 $A=Npv^*$。代入(23)，並用 p 除，得

$$V=Nv^*+B+Cp+\cdots,$$

或

$$Nv^*=V(1+\lambda), \tag{25}$$

其中 λ 由下式規定

$$-V\lambda=B+Cp+\cdots. \tag{26}$$

令 ρ 爲實際氣體的密度，則 $\rho=M/V=Nm\dagger/V$。代入(25)式，得

$$m\dagger=\frac{\rho v^*}{1+\lambda}=\frac{\rho RT}{(1+\lambda)p}. \tag{27}$$

這是在實際氣體中應用阿氏定律的公式。因爲氧氣的分子量已規定爲 $m\dagger=32$，應用這個公式於氧氣，可定 v^*，並由 v^* 定 R；當 v^* 已定之後，可用於其他氣體而定分子量。氧氣在 0°C 及一個大氣壓下的 ρ 及 λ 的

實測數值是①

$\rho=(1.429003\pm.000030)\times10^{-3}$ 克·(厘米)$^{-3}$,

$\lambda=(9.535\pm.094)\times10^{-4}$。代入(7)式，令 $m\dagger=32$，求得 $v^*=$ $=22414.6\pm.6$ (厘米)^3·(克分子)$^{-1}$。

13. 理想氣體的卡諾循環

現在應用我們所知道的關於理想氣體的物態方程和內能的知識到熱機的問題。我們只討論一個簡單的理想的情形，一個理想氣體經過下列四步所成的循環過程，這個循環過程名爲卡諾循環：

（甲）絕熱膨脹，由 V_1, T_1 到 $V_2, T_2 (V_1<V_2)$；

（乙）等溫壓縮，由 V_2 到 V_3, T_2 不變 $(V_2>V_3)$；

（丙）絕熱壓縮，由 V_3, T_2 到 $V_4, T_1 (V_3>V_4)$；

（丁）等溫膨脹回復原狀，由 V_4, T_1 到 V_1, T_1。

假設一個理想氣體順着甲乙丙丁的次序準靜態地進行，在循環過程終了時，氣體回復原狀，對外界作了功，其數值等於圖上曲線所包的面積。在過程中氣體在丁步從外界吸收了熱量 $Q_{丁}$，在乙步放出熱量 $-Q_{乙}$到外界去，因此所吸收的熱量 $Q_{丁}$中有一部分 $(-Q_{乙})$ 放出了，其餘的一部分 $(Q_{丁}+Q_{乙})$變成了對外界所作的功 $|W|=-W$。這個循環過程的效率 η 等於對外界所作的功被所吸收的熱量除，即 $\eta=|W|/Q_{丁}$。

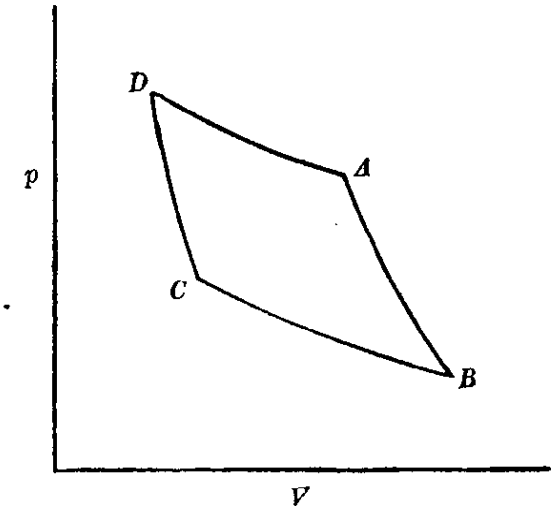

圖 4. 卡諾循環

① 實測一升氧氣在 0°C 及 45°緯度的 76 厘米汞(在 45°緯度的重力加速度爲 980.616 厘米·秒$^{-2}$)時的質量爲 1.42897±.00003 克。見 R.T. Birge, *Rev. Mod. Phys.* 13 (1941), 233。

現在，我們要應用理想氣體的物態方程和內能的公式，計算卡諾循環中每一步外界對氣體所作的功和氣體從外界所吸收的熱量。爲計算的簡單起見，我們假設氣體的比熱是常數，因此兩種比熱的比 γ 也是常數。同時爲了書寫的省事，假設氣體的數量是一個克分子；如果是 N 個克分子，只須把公式中的 R 改爲 NR 就行了。在這兩個假設之下，氣體的物態方程是

$$pV=RT, \tag{1}$$

內能是(見上節(22)式)

$$U=\frac{RT}{\gamma-1}+U_0, \tag{2}$$

在絕熱過程中 p 與 V 的關係是

$$pV^\gamma=C. \tag{3}$$

計算功的公式是

$$W=-\int pdV, \tag{4}$$

計算熱量的公式是

$$Q=U_2-U_1-W=\Delta U-W. \tag{5}$$

現在計算每一步的功和熱量。

甲步：這是絕熱過程，故 $Q_{甲}=0$。把(3)式中的 p 代入(4)式，求積分得

$$W_{甲}=-\int_{V_1}^{V_2} pdV=-C\int_{V_1}^{V_2}\frac{dV}{V^\gamma}=\frac{1}{\gamma-1}\left(\frac{C}{V_2^{\gamma-1}}-\frac{C}{V_1^{\gamma-1}}\right)=$$

$$=\frac{1}{\gamma-1}\left(\frac{p_2V_2^\gamma}{V_2^{\gamma-1}}-\frac{p_1V_1^\gamma}{V_1^{\gamma-1}}\right)=\frac{p_2V_2-p_1V_1}{\gamma-1}. \tag{6}$$

應用(1)式可化爲

$$W_{甲}=\frac{R(T_2-T_1)}{\gamma-1}. \tag{7}$$

與(2)式比較看出 $W_{甲}=U_2-U_1$，這個結果與(5)式符合。

乙步：把(1)式中的 p 代入(4)式，求積分得

$$W_{乙}=-\int_{V_2}^{V_3}pdV=-RT_2\int_{V_2}^{V_3}\frac{dV}{V}=RT_2\ \ln\frac{V_2}{V_3}. \tag{8}$$

因爲溫度未變，故(2)式給 $\Delta U=0$，而(5)式給

$$Q_{乙}=\Delta U-W_{乙}=-W_{乙}=-RT_2\ \ln\frac{V_2}{V_3}.$$

丙步：與甲步的計算相同，得 $Q_{丙}=0$，

$$W_{丙}=U_4-U_3=\frac{R(T_1-T_2)}{\gamma-1}.$$

丁步：與乙步的計算相同，得

$$Q_{丁}=-W_{丁}=RT_1\ \ln\frac{V_1}{V_4}.$$

總結上面四步，得氣體對外界所作的淨功爲

$$|W|=-W=-W_{甲}-W_{乙}-W_{丙}-W_{丁}=Q_{乙}+Q_{丁}. \tag{9}$$

由此得效率爲

$$\eta=\frac{|W|}{Q_{丁}}=\frac{Q_{乙}+Q_{丁}}{Q_{丁}}=1+\frac{Q_{乙}}{Q_{丁}}. \tag{10}$$

代入 $Q_{乙}$ 及 $Q_{丁}$ 的公式得

$$\eta=1-\frac{T_2}{T_1}\ \frac{\ln(V_2/V_3)}{\ln(V_1/V_4)}.$$

在甲步絕熱過程中由(3)式得 $p_1V_1^{\gamma}=p_2V_2^{\gamma}$。用(1)式消去 p，得

$$T_1V_1^{\gamma-1}=T_2V_2^{\gamma-1}. \tag{11}$$

同樣，在丙步絕熱過程中有

$$T_1V_4^{\gamma-1}=T_2V_3^{\gamma-1}.$$

從上兩個方程中消去 T_1 和 T_2，得

$$\frac{V_1}{V_4}=\frac{V_2}{V_3}. \tag{12}$$

利用這個關係把效率簡化爲

$$\eta=1-\frac{T_2}{T_1}. \tag{13}$$

這個結果說明卡諾循環的效率只與兩個溫度有關，與循環的大小及氣體的數量無關。這是卡諾定理的一個特例(見 15 節)。

第二章習題

1. 英國工程上的功單位爲"呎磅"。已知

1磅＝453.59245克，　1呎＝30.48·厘米，

求證　1呎磅＝1.355818焦耳。

2. 當一物體的表面上一點 r 移動 δr 時，證明

(一)由 $V=\frac{1}{3}\oint n\cdot r\,d\Sigma$ 得 $\delta V=\oint n\cdot\delta r\,d\Sigma$，

(二)外界對物體所作的功是(假設只有垂直於表面的壓力) $W=-\oint p\,n\cdot\delta r\,d\Sigma$。若 p 是均勻的，則 $W=-p\,\delta V$。上面公式中 n 是表面法線向外的單位矢量，$d\Sigma$ 是表面的面積元，$\oint$ 是封閉表面的積分。

3. 一個氣體的態的改變滿足 $pV^n=C$ 的叫做多方過程，其中 n 及 C 是常數。證明一個氣體在準靜態多方過程中所作的功等於

$$\frac{p_1V_1-p_2V_2}{n-1}.$$

4. 應用昂尼斯物態方程(3節(12)式)求一非理想氣體在準靜態等溫過程中所作的功。

5. 說明：根據能量守恆定律可以把永動機造不成的說法改爲："對任何物體不可能有一個循環過程；使得經過這個過程後，外界的影響相當於不等於零的正的或負的功值"。(這裏所說的外界的影響指功與熱量之和，而把熱量換算爲功值。) 並應用這個說法證明內能是態函數(見 M. Planck, *Das Prinzip der Erhaltung der Energie*, Berlin, 1913, 3. Auf, p. 159.)。

6. 英美工程上常用的熱量單位爲 Btu，等於一磅純水在溫度升高華氏溫標一度時所需要的熱量。證明

1Btu ＝252.00卡＝1054.8焦耳＝778.0呎磅。

7. 一個國際卡(國際蒸汽表卡的簡稱)的定義是：

1 國際瓦特小時＝860 國際卡。

已知1國際焦耳等於1.000165焦耳，證明

1 國際卡＝4.1860 國際焦耳＝4.1867 焦耳。

8. 卡侖德把在 0°C 與 100°C 之間水的定壓比熱表爲下列公式(見 Callendar, *Proc. Roy. Soc., London*, A 86 (1912), 257)：

$$c_p=0.98414+\frac{0.504}{t+20}+8.4\times10^{-5}\,t+9\times10^{-7}\,t^2.$$

求(甲)使 c_p 爲極小的溫度;(乙)在溫度 t_1, t_2 之間的平均比熱與在溫度 $t=\frac{1}{2}(t_1+t_2)$ 的比熱之差,並求當 $t_2-t_1=1$ 時的最大差;(丙)求 20°卡值 (即在 20°的 c_p);(丁)求平均卡值(即水在 0°C到 100°C之間的平均比熱)。

9. 耶格和斯坦維把在 5°C 與 50°C 之間水的定壓比熱表爲一拋物線形: $c_p=$ $=1-0.00023293(t-15)+6.3207\times10^{-6}(t-15)^2$。重複習題 8 中甲、乙、丙三項計算。

10. 伯吉把習題 9 中的實驗數據用一個四次式表達(見 R. T. Birge, *Rev. Mod. Phys.* 1 (1929),1.)

$$J=4.21040-2.78958\times10^{-3}t+7.73723\times10^{-5}t^2$$
$$-8.52567\times10^{-7}t^3+3.7540\times10^{-9}t^4,$$

其中 J 是水的定壓比熱用國際焦耳所表的數值。 由 J 的式子換用卡爲單位求出 c_p 的式子(即使 c_p 在 $t=15$ 時爲 1)。然後重複習題 9 的各項計算。

11. 俄斯本、斯丁孫和吉寧斯三人,把他們關於純水 (沒有空氣溶解在內的) 在 0°C與 100°C 之間的定壓比熱的實驗數據用下列公式表達:

$c_p=4.169828+0.000364(t+100)^{5.36}\times10^{-10}+0.046703(10)^{-0.036t}$, 單位是焦耳。求(甲)使 c_p 爲極小的溫度; (乙)造一表,列舉由 0°C到 100°C的 c_p 之值,每 10 度列舉一值。

12. 用溫度及壓強爲獨立變數,求內能的全微分。

13. 求焓的全微分在三種不同的獨立變數對(ϑ, V;ϑ, p;p, V)情形下的三種形式。

14. 證明 $$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V=C_v\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial p}\right)_V,\quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p=C_p\left(\frac{\partial\vartheta}{\partial V}\right)_p-p.$$

由此導出 $$(C_p-C_v)\frac{\partial^2\vartheta}{\partial p\,\partial V}+\frac{\partial C_p}{\partial p}\frac{\partial\vartheta}{\partial V}-\frac{\partial C_v}{\partial V}\frac{\partial\vartheta}{\partial p}=1.$$

15. 用直接的變數變換法(利用函數行列式),把習題 14 中最後的偏微分方程 (即 11 節 (17)式)化爲以(甲) ϑ, V 或(乙) ϑ, p 爲獨立變數的形式。

16. 今以符號 s 表準靜態絕熱過程, 令 α_s 爲絕熱膨脹係數,β_s 爲絕熱壓強係數,κ_s 爲絕熱壓縮係數:

$$\alpha_s=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial\vartheta}\right)_s,\quad \beta_s=\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial\vartheta}\right)_s,\quad \kappa_s=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s.$$

證明 $$\frac{\alpha}{\alpha_s}=1-\gamma,\qquad \frac{\beta}{\beta_s}=1-\frac{1}{\gamma},$$

其中 $\gamma=c_p/c_v$ 由此導出

$$\frac{\alpha}{\alpha_s}+\frac{\kappa}{\kappa_s}=1,\qquad \frac{\alpha_s}{\alpha}+\frac{\beta_s}{\beta}=1.$$

17. 求出一公式表示一氣體在多方過程 $pV^n=C$ 中的熱容量 $C_{(n)}$，並在理想氣體情形下把公式簡化。

18. 證明當 γ 爲一常數時，一個理想氣體在某一過程中的熱容量如果是常數，則這個過程一定是多方過程。

19. 已知空氣在冰點及大氣壓下的密度爲 0.001293 克(厘米)$^{-3}$，定壓比熱爲 $c_p=0.238$ 卡·克$^{-1}$·度$^{-1}$，$\gamma=1.405$，求熱功當量(假設空氣爲理想氣體，並假設 $T_0=273.16$)。

20. 一理想氣體經歷下列循環過程。

(甲) 經多方過程 $pV^n=C$，由體積 V_1 壓縮至 V_1/b；

(乙) 在體積不變的條件下冷至原溫度；

(丙) 等溫膨脹至原體積。

證明全循環過程的淨功與壓縮功(即甲步的功)的比例爲

$$1-\frac{(n-1)\ln b}{b^{n-1}-1}.$$

21. 利用理想氣體的性質並用 $R=1.9863$ 卡度$^{-1}$ (克分子)$^{-1}$，由下表中的數據計算 c_v 及 $\gamma=c_p/c_v$：

氣　　體	H_2	N_2	O_2	CO_2	SO_2	NH_3
分子量 m†	2.016	28.016	32	44.010	64.06	17.032
c_p 卡/度克	3.409	0.242	0.224	0.2025	0.134	0.5232

22. 由下列實驗數據計算氮氣的分子量：

$\rho=1.25049$ 克/升，　$1+\lambda=1.00043$(在0°C)，

相應的壓強是在 45° 緯度地點的 76 厘米汞高(在 45° 緯度，$g=980.616$ 厘米/秒^2，從此數可求出 $p=1013200$ 微巴)。

23. 一理想氣體經過下列準靜態循環過程：

(甲) 絕熱膨脹，由 V_1, T_1 到 V_2, T_2；

(乙) 多方過程 $pV^n=C$，由 V_2, T_2 到 V_3, T_3；

(丙) 絕熱壓縮，由 V_3, T_3 到 V_4, T_4；

(丁) 多方過程 $pV^m=C'$，由 V_4, T_4 回到原狀 V_1, T_1。

計算每一步所作的功和所吸收的熱量(假設 γ 是常數)，並求循環的效率。

24 在上題中，令(a) $n=m=1$，得卡諾循環；(b) $n=m=0$，得等壓過程循環；(c) $n=m=\infty$，得奧托(Otto)循環。今給這三個循環的 T_1，T_3 及 $Q_丁$ 以相同的數值($Q_丁$ 爲習題 23 中丁步所吸收的熱量)，證明 $\eta_a>\eta_b>\eta_c$。

25. 在習題 23 中令 $n=\infty$，$m=0$，得狄塞耳(Diesel)循環，並令這個循環的效率爲 η_D。在與習題 24 所給的同樣條件之下證明

$$\eta_b>\eta_D>\eta_c。$$

「提示：利用下列不等式：$x^\gamma-1-\gamma(x-1)>0$.」

26. 假設一理想氣體的兩個比熱的比 γ 是溫度的函數，求在準靜態絕熱過程中 T,V 的關係；T,p 的關係；及 p,V 的關係。這些關係中用到一個函數 $F(T)$，其值由下列公式決定：

$$\ln F(T)=\int\frac{dT}{(\gamma-1)T}.$$

當 γ 是常數時，這些關係如何？

27. 利用上題的結果，證明當 γ 爲一溫度的函數時，一個理想氣體的卡諾循環的效率仍然是 $\eta=1-\frac{T_3}{T_1}$.

第三章　熱力學第二定律

14. 熱力學第二定律

熱力學第二定律是關於熱量或內能轉化爲機械能或電磁能，或是機械能或電磁能轉化爲熱量或內能的特殊轉化規律。這個規律的主要內容是，凡牽涉到熱現象的過程都是不可逆的。在8節中我們曾經討論過一種可逆過程——準靜態過程，這是進行得無限慢而無摩擦阻力的過程。實際上既不能使過程進行得無限慢，也不能完全免除摩擦阻力，所以可逆過程是一種理想的極限情形，實際上只能接近，而不可能完全達到。

爲了要有效地把熱量轉化爲機械功以爲人類謀福利，我們必須掌握熱量轉化爲機械能的特殊轉化法則。因此熱力學第二定律有重要的實際意義。熱力學第二定律的結論是關於過程進行的方向問題，這顯然是獨立於熱力學第一定律的問題。

在8節中，我們曾經解釋了什麼是可逆過程，這是這樣一種過程，每一步都可在相反的方向進行而不在外界引起其他變化；也就是說，當在與原向相反的方向進行時，物體及外界在過程中每一步的狀態都是原來向正向進行時狀態的重演。一個不合於這個條件的過程是不可逆過程。必須注意，不可逆過程不是不能向相反的方向進行的過程，而是在向相反的方向進行時外界的情況與正向進行時不同；假如相同，就是可逆過程了。應當說，在對外界條件作適當的改變之後，是可以讓一個過程向相反的方向進行的。

熱學中一個基本的現象是趨向平衡態，這是一個顯著的不可逆過

程。當兩個溫度不等的物體接觸時，熱量總是從高溫流往低溫物體，從來不反向流，否則最後的平衡態就不可能實現。這就是說，熱傳導過程是不可逆的。其次，摩擦生熱一類的現象也是不可逆過程的重要例子。這類過程的一個重要的特殊情形是焦耳測量熱功當量的實驗，在這個實驗中，一個重物下降，同時攪動量熱器裏的水使其溫度升高。但是直接相反的過程是不可能的，那就是不可能讓水自動冷却而把重物舉起。其他不可逆過程的例子有：焦耳實驗中的自由膨脹過程，多孔塞實驗中的節流過程，氣體擴散過程，各種爆炸過程等。

經驗指出，不但是不可逆過程不能直接反向進行而保持外界情況不變，而且不可逆過程所產生的效果，不論用任何曲折與複雜的方法，都不可能完全恢復原狀而不引起其他變化。在用曲折與複雜的方法的過程中，當然會引起許多新的變化，上述的經驗指出，在全部過程終了時，要是把所有這些新的變化全部消失，而唯一的效果是把一個不可逆過程所產生的改變完全恢復原狀，這是不可能的。這個經驗事實是熱力學第二定律的基礎，它的正確性由無數的熱力學第二定律的推論都與實際現象符合而得到保證。

根據上述事實可以得到兩個重要的推論。第一個是過程的不可逆性不僅是過程本身的性質，而且指出過程的初態與終態的相互關係是：不可能用任何辦法由終態回到初態而不引起其他變化。因此，要判斷某一過程是不是可逆的，我們可以不須研究這一過程的詳細情形，只要研究初態與終態的相互關係應該就够了。從這裏看出，有可能對不可逆性作一數學分析，找到一個態函數，由這函數的數值來判斷過程的方向。這樣一個函數首先被克勞修斯找到了，他稱之爲熵。關於熵函數的問題在下一節中討論。

第二個推論是自然界的不可逆過程都是互相關連的，由某一過程的不可逆性，可推斷另一過程的不可逆性。因爲可能利用各種各樣的曲折的複雜的方法把兩個不同的不可逆過程聯繫起來，這樣就可對這

兩個過程的不可逆性的關係作判斷。現在舉一例說明如何利用一個類似於卡諾循環的過程把熱傳導過程與摩擦生熱過程聯繫起來。令一工作物質歷經下列四步手續:

（甲）絕熱膨脹，溫度降低；

（乙）受壓縮，同時與一低溫物體接觸而傳熱與它；

（丙）絕熱壓縮，溫度升高；

（丁）自一高溫物體吸熱而膨脹回復原狀。

經過四步手續後，工作物質回復原狀，作了些淨功。這個功可利用去把焦耳的熱功當量實驗中的重物舉起來。同時，焦耳實驗中的量熱器可與這個循環過程中的低溫物體接觸而把由摩擦所生的熱量從量熱器傳與低溫物體。這樣，焦耳實驗的摩擦生熱的效果就被取消而恢復了原狀。但是這個結果的取得是有代價的。這樣做的結果使外界發生了如下的變化(這裏所謂外界是指焦耳實驗之外的物件)：上面所說的高溫物體放出了熱量而冷却了，低溫物體有兩次吸收了熱量而變溫了；高溫物體所放出的熱量恰好等於低溫物體兩次所吸收的熱量之和（讀者試根據熱力學第一定律自己證明這句話)。這個結果與高溫低溫兩物體直接接觸而發生熱傳導過程所產生的效果是一樣的。如果有一個很巧妙的方法能把這兩個物體恢復到原來的高溫和低溫狀態，那末利用上面所說的循環過程就可把焦耳實驗恢復原狀。由此可見，摩擦生熱過程的不可逆性必然引導到熱傳導過程的不可逆性。同樣的考慮，利用與上面說的循環過程相反的過程(甲乙丙丁四步都反向進行)，證明如果有法能使焦耳實驗中的重物和量熱器恢復原狀而不引起其他變化，那末高溫低溫兩個物體也可恢復原狀而不引起其他變化。這說明熱傳導過程的不可逆性必然引導到摩擦生熱過程的不可逆性。所以熱傳導與摩擦生熱兩類過程在他們的不可逆性上是完全等效的。其他各種不可逆過程的相互關係，也可利用類似的循環過程聯繫起來，例如，熱傳導與自由膨脹兩個過程的不可逆性是等效的這一結論，就可仿上述方

法證明。所以我們說，由某一過程的不可逆性可推斷另一過程的不可逆性。

由不可逆過程的特性，即不可逆過程所產生的效果，不論用任何曲折與複雜的方法，都不可能完全恢復原狀而不引起其他變化，我們可以得到另外一個推論。這就是：假如一個過程所產生的效果能够通過某些方法而完全恢復原狀，則這個過程必然是直接可逆的，即是說，這個過程一定能在與原向相反的方向進行而不引起其他變化。因爲根據不可逆過程的定義，凡不是直接可逆的過程就是不可逆過程，這樣就立刻得到上面的推論。根據這個推論，有時給可逆過程如下的定義：一個過程，其所產生的效果能够完全恢復原狀而不引起其他變化的，名爲可逆過程。

現在我們可以根據經驗的總結得到一個普遍原理，這個原理的說法可以採取這樣一個形式：對於挑選的某一不可逆過程，指明它所產生的效果不論利用什麼方法也不能完全恢復原狀而不引起其他變化。這樣一個普遍原理就是熱力學第二定律。既然自然界不可逆過程的種類是無窮的，那末某一過程的選擇也是無窮的，因此熱力學第二定律的這種形式的說法可以有多種不同的表達方式。最早提出熱力學第二定律的是克勞修斯(1850 年)與開耳芬(1851 年)，克氏的說法相當於熱傳導過程的不可逆性，開氏的說法相當於摩擦生熱過程的不可逆性①。

克氏說法：不可能把熱從低溫物體傳到高溫物體而不引起其他變化。

開氏說法：不可能從單一熱源取熱使之完全變爲有用的功而不產生其他影響。

我們已經討論過熱傳導與摩擦生熱兩類不可逆過程的等效問題，

① 克氏的原來說法是：一個自行動作的機器，不可能把熱從低溫物體傳到高溫物體去。開氏的原來說法是：不可能用無生物把物質的任何一部冷至比周圍最低溫度還要低的溫度而得到機械功。

同樣的討論將指明克氏說法與開氏說法是等效的。

開氏說法又可表達爲:

第二種永動機是不可能造成的。

所謂第二種永動機就是一種違反開氏說法的機器，它能從單一熱源取熱，使之完全變爲有用的功而不產生其他影響。這種機器並不是熱力學第一定律中所說的永動機，因爲它所作的功是由熱量轉化來的，並不違背能量守恆定律。但是這種機器却是最經濟的了，因爲它可利用地面上空氣中，海洋中，和土壤中廣大的熱量來轉化爲功。所以稱這樣一種假想的機器爲第二種永動機，同時把一般通常所說的永動機叫做第一種永動機。

開氏說法的另一種形式是普朗克說法。普朗克把開氏說法中的熱與功加以具體化及特殊化，指明是焦耳的熱功當量實驗中量熱器的熱和重物上升所需的功，他的說法是:

不可能造一個機器，在循環動作中把一重物升高而同時使一熱庫冷却。

這個說法裏的"在循環動作中"代替了"不引起其他變化"，或"不產生其他影響"。因爲在循環動作中一切參預的物體都回復原狀，所以沒有其他變化。

除了以上幾種說法之外，還有喀喇氏說法:

在一個物體系的任一給定的平衡態的附近總有這樣的態存在，從給定的態出發不可能經絕熱過程達到。

這個說法裏有兩點應當說明。第一是提到絕熱過程，這是熱力學第二定律中最重要的過程，因爲熵函數的數值是這一類過程的標誌。用了絕熱過程之後，可以避免用各種複雜的循環過程，因而使概念簡化。初看似乎這樣簡化會犧牲不可逆過程的一個重要特點，即不論用任何曲折與複雜的方法都不能使它所產生的效果恢復原狀而不引起其他變化。事實上這個特點可以包含在絕熱過程之中，因爲可以把所有

參預複雜過程的物體都算到我們所討論的物體系之內。

第二點是在喀喇氏說法裏只提到有某些態不能用絕熱過程達到，並未提到不可逆過程，尤其沒有提到任何具體的不可逆過程。因此這個說法對可逆過程與不可逆過程同樣適用；但是要判斷不可逆過程的方向，還必須額外引用一個具體實際例子(見 25 節)。

注意，不要把熱力學第二定律的開氏說法簡單地說是：功可以完全變爲熱，但熱不能完全變爲功。事實上，不是熱不能完全變爲功，而是在不引起其他變化或不產生其他影響的條件下熱不能完全變爲功。這個不引起其他變化的條件是決不可少的。例如，一個理想氣體在作等溫膨脹時所作的功是完全由所吸收的熱量得到的，因爲它的內能在等溫膨脹時不變。這樣，熱是完全變爲功了，但是却發生了另外一個變化，那就是氣體的體積變大了。所以，惟有在無其他變化時，熱才不能完全變爲功。

15. 卡諾定理及熵

歷史上卡諾定理是熱力學第二定律的出發點。早在熱力學第一定律和第二定律建立之前，在 1824 年卡諾發表了他的定理：

卡諾定理：所有工作於兩個一定的溫度之間的熱機，以可逆機的效率爲最大。

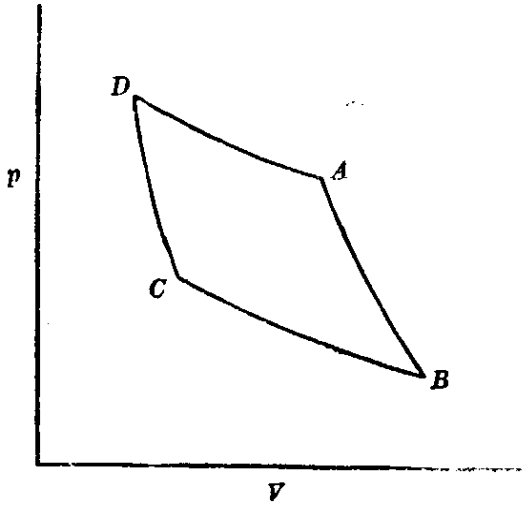

圖 4. 卡諾循環(此圖已見 13 節)。

爲幫助了解卡諾定理，我們假設熱機的工作物質經歷一個卡諾循環，由下列四步組成(參閱圖 4)：

(甲)絕熱膨脹，由高溫 ϑ_1 到低溫 ϑ_2；

(乙)等溫壓縮，放熱量 Q_2 到冷凝器中；

(丙)絕熱壓縮，由 ϑ_2 到 ϑ_1；

(丁)等溫膨脹，從熱源吸收熱量 Q_1。

這樣一個循環過程在1834年由克拉珀龍(Clapeyron)用圖表示，以壓强 p 爲縱坐標，體積 V 爲橫坐標。很顯然，這樣一個圖表法只有在可逆過程時才可能。

在循環過程終了時，工作物質回復原狀，而對外界作了功 W (W 的數值是正的)，並且從熱源吸收了熱量 Q_1。熱機的效率 η 的定義是 $\eta=W/Q_1$。

卡諾根據兩個互相矛盾的原理來證明他的定理，這兩個原理是永動機不可能有與熱質說。他是第一個人指出，熱機必須工作於兩個溫度之間，把熱量從高溫傳到低溫而作功，猶如水力機作功是由於水從高處流到低處的結果一樣。卡諾的證明是：設有兩個熱機 A 和 B，他們從同一熱源所吸收的熱量和對外界所作的功各爲 Q_1, W 及 Q_1', W'，他們的效率爲

$$\eta_A=\frac{W}{Q_1},\qquad \eta_B=\frac{W'}{Q_1'}. \tag{1}$$

假設 A 是可逆機，我們要證明 $\eta_A\geqslant\eta_B$。爲證明的方便起見，假設 $Q_1=Q_1'$。如果定理不眞，即如果 $\eta_B>\eta_A$，則由 $Q_1=Q_1'$ 得 $W'>W$。今 A 既然是可逆機，而 W' 又比 W 大，我們可以利用 B 的功 W' 使 A 反向進行，那末 A 將受外界的功 W 而向熱源放出熱量 Q_1。在兩個熱機的聯合循環過程終了時，兩機的工作物質都回復原狀，熱源放出的熱量又吸收回來了(因爲 $Q_1=Q_1'$)，因而沒有變化，但是有淨功 $W'-W$ 多出來了。在錯誤的熱質說指導之下，卡諾以爲熱量由高溫到低溫時保持數量不變，即 $Q_2=Q_1, Q_2'=Q_1'$，因此他認爲在兩機的聯合循環終了時，冷凝器也沒有變化。由此他得出結論，所多出的淨功 $W'-W$ 是無中生有的，這是一種永動機，因而是不可能實現的。這就說明 $\eta_B>\eta_A$ 的假設不眞，必定是 $\eta_A\geqslant\eta_B$。

但是卡諾的這個證明是不正確的。因爲根據熱力學第一定律，由於工作物質在循環過程終了時回復原狀，它的內能一定回復原值，所以應有

$$W=Q_1-Q_2. \tag{2}$$

同樣有 $$W'=Q_1'-Q_2'. \tag{3}$$

(3)減(2)得 $$W'-W=(Q_1'-Q_1)-(Q_2'-Q_2). \tag{4}$$

今已知 $Q_1'=Q_1$, 故 $$W'-W=Q_2-Q_2'. \tag{5}$$

這個方程說明淨功 $W'-W$ 是由冷凝器所放出的淨熱量 Q_2-Q_2' 所轉化來的，並不是如卡諾所想像的，無中生有的。這樣，我們看出，卡諾定理不可能用熱力學第一定律證明，它的證明需要一個新的原理。克勞修斯與開耳芬就是從這裏得到他們關於熱力學第二定律的說法的。我們立刻可以看出，在卡諾證明的步驟中，用開耳芬關於第二定律的說法就可證明卡諾定理。假如要用克氏說法來證明卡諾定理，只須把原來的假設 $Q_1=Q_1'$ 換爲 $W=W'$ 就行了。在換爲這個假設之後，(4)化爲

$$Q_1-Q_1'=Q_2-Q_2'. \tag{6}$$

如果 $\eta_B>\eta_A$, 則 $Q_1>Q_1'$。方程(6)指出，在兩機的聯合循環終了時，唯一的效果是把熱量 Q_2-Q_2' 由低溫傳到高溫去了。這違背了第二定律的克氏說法，因此不能有 $\eta_B>\eta_A$, 必須是 $\eta_A\geqslant\eta_B$。

方程(2)首先由希因(Hirn)在 1860 年從實際熱機中證明，同時也測定了熱功當量。

下面陳述如何由卡諾定理得到絕對熱力學溫標及熵函數。這只需要卡諾定理的一個特殊情形，即關於可逆機的效率的定理。這是卡諾定理的一個推論，可表達如下：

所有工作於兩個一定的溫度之間的可逆熱機，其效率相等。

設有兩個可逆熱機 A 和 B 工作於同一溫度之間，他們的效率分別爲 η_A 及 η_B。根據卡諾定理，因爲 A 機是可逆的，必有 $\eta_A\geqslant\eta_B$; 但 B 也是可逆機，必又有 $\eta_B\geqslant\eta_A$; 因此得 $\eta_A=\eta_B$, 即上述的卡諾定理的推論。

根據這個推論可以看出，一個工作於兩個一定溫度之間的可逆熱機，其效率只能與兩個溫度有關，而與工作物質的性質和所吸收熱量及作功的多少無關。因此，效率應當是兩個溫度 ϑ_1 和 ϑ_2 的普適函數，這

個函數是對一切可逆熱機都適用的。由(1)及(2)得

$$\eta=\frac{W}{Q_1}=1-\frac{Q_2}{Q_1}. \tag{7}$$

故

$$\frac{Q_2}{Q_1}=F(\vartheta_1,\vartheta_2). \tag{8}$$

現在假設有一溫度 ϑ_3，有兩個可逆熱機，一個工作於 ϑ_1 與 ϑ_3 之間，一個工作於 ϑ_2 與 ϑ_3 之間，都在 ϑ_3 吸收同樣熱量 Q_3 而在 ϑ_1 及 ϑ_2 各放出熱量 Q_1 及 Q_2，則必有

$$\frac{Q_1}{Q_3}=F(\vartheta_3,\vartheta_1),\quad \frac{Q_2}{Q_3}=F(\vartheta_3,\vartheta_2),$$

其中函數 F 與(8)式中的相同。用第一個方程除第二個，得

$$\frac{Q_2}{Q_1}=\frac{F(\vartheta_3,\vartheta_2)}{F(\vartheta_3,\vartheta_1)}.$$

與(8)式相比較，得

$$F(\vartheta_1,\vartheta_2)=\frac{F(\vartheta_3,\vartheta_2)}{F(\vartheta_3,\vartheta_1)}. \tag{9}$$

今 ϑ_3 爲一任意溫度，它既不出現於(9)式的左方，就一定會在(9)式的右方上下消去。因此，(9)式必可表爲下列形式：

$$\frac{Q_2}{Q_1}=F(\vartheta_1,\vartheta_2)=\frac{f(\vartheta_2)}{f(\vartheta_1)}, \tag{10}$$

其中 f 爲另一普適函數。這個函數的形式與經驗溫標 ϑ 的選擇有關，但與工作物質的性質及 Q 的大小無關。我們現在引進一個新的溫標 T，名爲絕對熱力學溫標，簡稱絕對溫標，令它與 $f(\vartheta)$ 成比例，則(10)式化爲

$$\frac{Q_2}{Q_1}=\frac{T_2}{T_1}. \tag{11}$$

這個溫標是開耳芬引進的，有時稱爲開氏溫標，因此用這個溫標所表的溫度寫成 °K。由(11)式還不能完全把絕對溫標確定，還必須另外加一個條件才能確定。通常用的條件是：汽點與冰點的絕對溫度之差爲100。但是也可選定某一溫度的數值，例如水的三相點(參閱 7 節)。注

意這樣引進的絕對溫度是正的，因爲(11)式的左方是正數。

以(11)式代入(7)式，得

$$\eta=\frac{W}{Q_1}=1-\frac{T_2}{T_1}=\frac{T_1-T_2}{T_1}. \tag{12}$$

這是用絕對溫度表示的可逆熱機的效率，同時也是可逆卡諾循環的效率。

現在講克勞修斯如何根據卡諾定理而引進一個新的態函數熵。先把(11)式寫成下列形式

$$\frac{Q_1}{T_1}-\frac{Q_2}{T_2}=0. \tag{13}$$

這是一個可逆卡諾循環的情形。今討論一個物體系經過一個任意的可逆循環過程，我們將證明，對於這樣一個循環過程有

$$\oint\frac{Q}{T}=0, \tag{14}$$

其中Q爲物體系在一無窮小的過程階段中所吸收的熱量。假如這個物體系是一個可用兩個獨立變數p和V描寫的均勻物質，則由熱力學第一定律得

$$\begin{aligned}Q&=dU-W\\&=dU+pdV,\end{aligned} \tag{15}$$

其中U是物體的內能。假如這物體系的性質比較複雜，仍然有$Q=dU-W$，但W將不等於$-pdV$而應由普遍公式

$$W=Y_1\,dy_1+\cdots+Y_r\,dy_r \tag{16}$$

替代。

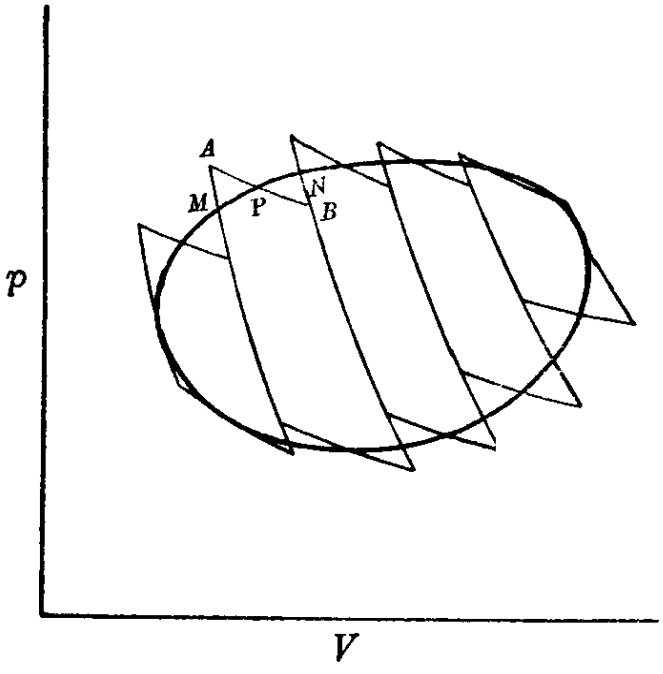

圖 5. 任意循環。

爲了要證明(14)式，我們用一連串的微小的可逆卡諾循環去代替

所討論的任意循環（參閱圖 5）。對於每一個微小的卡諾循環說，(13)式是正確的；但是爲了要與我們一向所採用的符號相合，把吸收的熱量寫成 Q，把放出的熱量寫成 $-Q$，我們必須把(13)式改寫爲

$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}=0, \tag{13'}$$

其中 Q_1 和 Q_2 分別是工作物質在溫度 T_1 和 T_2 所吸收的熱量。對於一連串的微小的可逆卡諾循環說，可把各個循環的方程(13′)相加，得

$$\sum\frac{Q'}{T}=0, \tag{17}$$

其中 Q' 是各個微小的循環在溫度 T 所吸收的熱量。現在讓我們比較微小的卡諾循環所吸收的熱量 Q' 與所討論的任意循環在相應的微小階段所吸收的熱量 Q，例如比較 APB 線段的 Q' 與 MPN 線段的 Q。讓工作物質（即所討論的物體系）經過迴路 $APBNPMA$，應用熱力學第一定律得：$Q'-Q$ 等於 MAP 的面積減去 PNB 的面積。顯然，我們可以選擇 A 和 B 兩點的位置使 $Q=Q'$，於是(17)式變爲①

$$\sum\frac{Q}{T}=0. \tag{17'}$$

當 Q 變爲無窮小時，這個式子就變爲一個線積分而得(14)。

把(15)式的 Q 代入(14)，得

$$\oint\frac{dU+p\,dV}{T}=0.$$

由此可知由下式所定的 S 是一個態函數：

$$S-S_0=\int_{(P_0)}^{(P)}\frac{dU+p\,dV}{T}, \tag{18}$$

其中 P_0 與 P 代表線積分的起點與終點，S_0 爲一任意常數，等於 S 在 P_0

① 如果不這樣選擇 $Q=Q'$，也可由(17)式導出(14)式，因爲 $Q'-Q$ 等於兩個無窮小的面積之差，是第二級無窮小，在積分(14)中可以略去。

點之值。這樣所規定的函數 S 名爲熵，它的數值中包含一任意常數 S_0。(18)式中的積分路線代表可逆過程。

熵的量綱是能量被溫度除，它的單位可以用"爾格/度"，或"焦耳/度"，或"卡/度"。一個"卡/度"有時名爲克勞，以紀念熵的創造者克勞修斯。

由(18)及(15)兩式看出，當 $Q=0$ 時應有 $S=S_0$，那就是說，在一個可逆絕熱過程中熵的數值不變。這是熵函數的最重要的特性。

積分(18)的微分方程是

$$dS=\frac{dU+p\,dV}{T}, \tag{19}$$

或

$$T\,dS=dU+p\,dV. \tag{19'}$$

從這裏看出 T 是微分式 $dU+p\,dV$ 的積分除數，在除之後使微分式變爲完整微分 dS。(19)或(19′)是熱力學第二定律的基本方程。對於比較複雜的物體系，準靜態微功的公式是(16)，熵的微分方程(19′)應推廣爲

$$T\,dS=dU-Y_1\,dy_1-\cdots-Y_r\,dy_r. \tag{20}$$

16. 可逆循環過程的應用例子

本節中將討論幾個例子，來說明如何應用簡單的可逆循環過程來求物體的平衡性質。

(一) 克拉珀龍方程

克拉珀龍在 1834 年利用一個無窮小的可逆卡諾循環導出蒸氣壓隨溫度改變的方程。考慮一單位質量的化學純的物質進行一無窮小的卡諾循環：

(甲) 在氣態時(假設是飽和蒸氣)由溫度 T 絕熱膨脹至溫度 $T-dT$，假設仍然維持氣態；

(乙) 在 $T-dT$ 時等溫壓縮變爲液態；

（丙） 由溫度 $T-dT$ 絕熱壓縮使溫度升高至 T；

（丁） 在 T 時等溫膨脹由液態完全變爲飽和蒸氣。

應用上節關於可逆卡諾循環的效率公式（12）到上述循環，注意現在 $T_1=T, T_2=T-dT$，得

$$\frac{W}{Q_1}=\frac{dT}{T}.$$

現在 Q_1 是在丁步所吸收的熱量，這等於汽化潛熱 λ。W 是整個循環過程對外所作的淨功。假如在 (p, V) 圖中我們用一個矩形來近似地代表這個循環過程，則得 $W=(v^\alpha-v^\beta)\,dp$，其中 v^α 爲飽和蒸氣的體積度，v^β 爲液體（與蒸氣平衡時）的體積度，dp 爲由 $T-dT$ 升到 T 時飽和蒸氣壓的改變。代入上式，得

$$\frac{(v^\alpha-v^\beta)\,dp}{\lambda}=\frac{dT}{T},$$

或

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\lambda}{T(v^\alpha-v^\beta)}. \tag{1}$$

這就是克拉珀龍方程，它把飽和蒸氣壓隨溫度的變化與汽化潛熱及體積的改變聯繫起來了。這個證明的主要缺點是計算功 W 的方法不够嚴格。這個證明在原則上也可推廣到其他相變平衡問題，如固態到液態，固態到氣態等。將來在 27 節對公式（1）要給以嚴格而普遍的熱力學的證明。

（二） 表面張力隨溫度的變化

設 σ 爲表面張力，A 爲面積，當面積增加 δA 時，外界對表面所作的功爲 $W=\sigma\,\delta A$。設 U 爲表面內能，$u=U/A$ 爲單位面積的內能。經驗指出，σ 和 u 都只是溫度的函數，與面積 A 的大小無關。因此，在等溫擴張面積 δA 時，內能的增加爲 $\delta U=u\,\delta A$。根據熱力學第一定律，所吸收的熱量爲 $Q=\delta U-W=(u-\sigma)\,\delta A$。現在令表面作一無窮小的卡諾循環：

（甲） 絕熱擴張，由溫度 T 到 $T-dT$；

（乙） 等溫縮小面積 δA（近似地等於丁步的 δA）；

（丙） 絕熱縮小，由溫度 $T-dT$ 到 T；

（丁） 等溫擴張面積 δA，回復原狀。

在丁步從外界吸收熱量 $Q=(u-\sigma)\,\delta A$。甲步與丙步兩個絕熱過程的功可以認爲近似地抵消。丁步的功爲 $\sigma\,\delta A$，乙步的功近似地等於 $-(\sigma-d\sigma)\,\delta A=-\left(\sigma-\frac{d\sigma}{dT}\,dT\right)\delta A$，故全循環過程對外界所作的功近似地等於丁步和乙步的功之和的負數，即 $W=-d\sigma\,\delta A$。代入效率的公式，得

$$\frac{dT}{T}=\frac{W}{Q}=-\frac{d\sigma\,\delta A}{(u-\sigma)\,\delta A},$$

即

$$u=\sigma-T\frac{d\sigma}{dT}. \tag{2}$$

這是表面能 u 與表面張力 σ 及 σ 隨溫度變化率的關係。實際上液體的 $d\sigma/dT$ 是負的，所以當表面作等溫擴張時應吸收熱量 $(u-\sigma)\,\delta A$，而 u 大於 σ。在 22 節將給(2)式另一證明。

（三） 可逆電池的電動勢

設 E 爲可逆電池的電動勢，U 爲電池的內能。對電池加以適當的外界反電動勢令一無窮小的電荷 δe 流過電池，這時候外界的反電動勢應接近於 $-E$，因之外界對電池作功 $-E\,\delta e$。假如電池的體積在過程中不變，這就是外界對電池作功的全部。假如電池的體積在過程中改變了 δV，則外界作功 $-p\,\delta V-E\,\delta e$。在過程中電池吸收的熱量爲

$$Q=\delta U-W=\delta U+p\,\delta V+E\,\delta e.$$

設所討論的是等壓過程，則得

$$Q=\delta H+E\,\delta e.$$

令 H_e 爲電池的焓在單位電荷流過之後所引起的改變，即 $\delta H=H_e\,\delta e$，則

$$Q=(H_e+E)\,\delta e.$$

現在對電池加以適當的反電動勢，使一無窮小的電荷 δe 流過電池，並

令電池經過下列循環過程:

(甲) 等溫等壓過程，溫度爲 T, 吸收熱量 $Q=(H_e+E)\,\delta e$, 對外界作功 $p\,\delta V+E\,\delta e=\delta(pV)+E\,\delta e$;

(乙) 絕熱等壓過程，對外界作功而使溫度由 T 到 $T-dT$;

(丙) 等溫等壓過程，溫度爲 $T-dT$, 受外界功 $\delta(pV)+(E-dE)\delta e$;

(丁) 絕熱等壓過程，受外界功而使溫度由 $T-dT$ 到 T。

今假設乙、丁兩步的功近似地消去，則對外界所作的淨功等於甲、丙兩步的功之和，即 $W=dE\,\delta e$。代入效率的公式，得

$$\frac{dT}{T}=\frac{W}{Q}=\frac{dE\,\delta e}{(H_e+E)\,\delta e},$$

即

$$H_e=T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p-E. \tag{3}$$

這個公式是首先由亥姆霍茲導出的。公式中的偏微商 $(\partial E/\partial T)_p$ 表示等壓過程。方程(3)的左方 H_e 可以由化學反應的反應熱來確定。在 22 節將給(3)式另一證明。

(四) 溫差電效應的熱力學公式

在討論這個例子時我們將採取另外一種處理循環過程的方法，這個方法不限制於卡諾循環，可應用於任意的可逆循環。這個方法的基本內容，是求循環過程中每一段的內能改變 ΔU 和熵改變 ΔS, 把各段的改變加起來；由於是循環過程，加起來的結果等於零:

$$\Sigma\,\Delta U=\Sigma(Q+W)=0, \tag{4}$$

$$\Sigma\,\Delta S=\Sigma(Q/T)=0, \tag{5}$$

其中 Q 爲在一段所吸收的熱量，W 爲在一段所受外界的功。這個方法的優點是在不限制於卡諾循環，而且每一段的計算可以較爲精確，缺點是比較複雜。

現在應用這個方法到溫差電效應，這個理論是開耳芬在 1855 年提出的。溫差電現象中有兩個可逆效應，一是珀耳帖(Peltier)效應，一是

湯姆孫(即開耳芬)效應。設有兩種金屬線 a 和 b, 在兩端相接，一端溫度爲 T, 一端溫度爲 T_0。當有電荷 e 在兩金屬相接處由 a 到 b 時，金屬吸收熱量 Πe, 這是珀耳帖效應，Π 名爲珀耳帖係數。若電荷 e 由 b 到 a，則所吸收的熱量是 $-\Pi e$。在溫度爲 T_0 的相接處，所吸收的熱量(由 a 到 b)是 $\Pi_0 e$。當有電荷 e 在金屬 a 上通過，從溫度 T 處到 $T+dT$ 處所吸收的熱量爲 $e\sigma_a\,dT$, 這是湯姆孫效應，σ_a 名爲金屬 a 的湯姆孫係數。同樣，金屬 b 也有湯姆孫係數 σ_b。

設 a 和 b 兩個金屬所組成的溫差電偶的電動勢爲 E, 顯然 E 是兩個接頭的溫度 T 和 T_0 的函數。當有電荷 e 通過溫差電偶所組成的迴路，在溫度爲 T 的一端由 a 到 b, 在溫度爲 T_0 的一端由 b 到 a, 對外界所作的功爲 eE, 故外界所作的功爲 $W=-eE$。這裏所用的符號規則是，E 的方向是在溫度爲 T 的一端由 a 到 b (同時在 T_0 端由 b 到 a)。當有電荷 e 通過時所吸收的熱量在 T 端爲 Πe, 在金屬 b 上爲 $-e\int_{T_0}^{T}\sigma_b dT$, 在 T_0 端爲 $-\Pi_0 e$, 在金屬 a 上爲 $e\int_{T_0}^{T}\sigma_a\,dT$。代入(4)式，消去因子 e, 得

$$E=\Pi-\Pi_0+\int_{T_0}^{T}(\sigma_a-\sigma_b)\,dT. \tag{6}$$

代入(5)式，消去因子 e, 得

$$\frac{\Pi}{T}-\frac{\Pi_0}{T_0}+\int_{T_0}^{T}(\sigma_a-\sigma_b)\frac{dT}{T}=0. \tag{7}$$

固定 T_0, 對 T 求微商，由(6)，(7)兩式得

$$\frac{dE}{dT}=\frac{d\Pi}{dT}+\sigma_a-\sigma_b, \tag{8}$$

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{\Pi}{T}\right)+\frac{\sigma_a-\sigma_b}{T}=0. \tag{9}$$

由這兩式消去 $\sigma_a-\sigma_b$, 得

$$\frac{dE}{dT}=\frac{d\Pi}{dT}-T\frac{d}{dT}\left(\frac{\Pi}{T}\right)=\frac{\Pi}{T}. \tag{10}$$

代入(9)式,得

$$\sigma_a-\sigma_b=-T\frac{d}{dT}\left(\frac{\Pi}{T}\right)=-T\frac{d^2E}{dT^2}. \tag{11}$$

(10)和(11)是溫差電現象的兩個基本公式。

以上的理論中忽略了在溫差電現象中必然出現的兩個不可逆過程,一是電流所產生的焦耳的熱效應,一是由溫度不勻所引起的熱傳導過程。第一個不可逆過程在電流無窮小時可以忽略,但熱傳導過程則無法避免。要解決這個問題,需要不可逆過程的熱力學理論①,這不在本書的範圍之內。應當指出,公式(10)和(11)在實際應用中經過無數次考驗證明是正確的。

17. 絕對溫度及理想氣體的熵

在本節中要證明絕對熱力學溫標等於絕對氣體溫標。

對於一個有兩個獨立變數的均勻物體說,熱力學第二定律的基本微分方程是(見 15 節(19)式)

$$dS=\frac{dU+p\,dV}{T}. \tag{1}$$

現在把這個微分方程應用到理想氣體。一個理想氣體的物態方程是(見 3 節(11)式)

$$pV=\vartheta_0(1+at), \tag{2}$$

其中 t 是理想氣體攝氏溫標, ϑ_0 及 a 爲常數。根據 12 節的結果,理想氣體的內能僅僅是溫度的函數,熱容量也僅僅是溫度的函數,與體積無關。故 $dU=C_v\,dt$。代入(1)式,並用(2)消去 p, 得

① 見 S. R. de Groot, *Thermodynamics of Irreversible Processes* (1951), p. 141.

$$dS=\frac{C_v}{T}dt+\frac{\vartheta_0(1+at)}{T}\frac{dV}{V}. \tag{3}$$

今 dS 是一完整微分，必有(見 11 節(16)式)

$$\frac{\partial}{\partial t}\frac{\vartheta_0(1+at)}{TV}=\frac{\partial}{\partial V}\frac{C_v}{T}.$$

因爲 C_v/T 與 V 無關，上式的右方應等於零，故得

$$\frac{d}{dt}\frac{1+at}{T}=0.$$

這個微分方程的積分是

$$T=C(1+at),$$

其中 C 爲積分常數。C 的數值可用條件 $T_1-T_0=100$ 來定：

$$T_1-T_0=100Ca=100,$$

故 $C=1/a$，

$$T=t+\frac{1}{a}. \tag{4}$$

這個式子與 3 節(13)式完全一樣，這就證明了絕對熱力學溫標與絕對氣體溫標相等。同時，由於絕對熱力學溫標與物質的性質無關，所以冰點的絕對溫度的倒數 a 應是一個普適常數。這一點在 3 節被認爲是一個獨立的實驗結果，現在則是根據玻意耳定律和焦耳定律應用熱力學第二定律而導出的。同時從(4)式可以看出，由於 T 和 a 都與物質的性質無關，氣體的攝氏溫標 t 也是與物質的性質無關的。

現在來求理想氣體的熵。把理想氣體的物態方程(2)改寫爲(見 12 節(13′)式)

$$pv=RT, \tag{5}$$

其中 v 爲一個克分子的體積，R 爲氣體常數。用 s 代表一個克分子的熵，則(3)式化爲

$$ds=c_v\frac{dT}{T}+R\frac{dv}{v}. \tag{6}$$

求積分得理想氣體的熵：

$$s=\int c_v\frac{dT}{T}+R\ln v+s_0. \tag{7}$$

其中 s_0 爲一積分常數。

對(5)式取對數，然後微分，得

$$\frac{dp}{p}+\frac{dv}{v}=\frac{dT}{T}.$$

利用這個公式消去(6)式的 v，並用 $c_p-c_v=R$（見 12 節(18)式），得

$$ds=c_p\frac{dT}{T}-R\frac{dp}{p}. \qquad (6')$$

求積分，得

$$s=\int c_p\frac{dT}{T}-R\ln p+s_0, \qquad (8)$$

其中 s_0 爲另一積分常數，與(7)式中的 s_0 不同。注意(8)式也可直接由(7)式應用(5)式消去 v 而得到，在計算過程中可看出(7)、(8)兩式中的 s_0 各不相等。

對於一個含有 N 克分子的氣體，熵 S 應等於 Ns，故

$$S=\int C_v\frac{dT}{T}+NR\ln V+S_0, \qquad (9)$$

或

$$S=\int C_p\frac{dT}{T}-NR\ln p+S_0, \qquad (10)$$

其中 $V=Nv$, $C_v=Nc_v$, $C_p=Nc_p$。在(9)式中的 S_0 是 $S_0=N(s_0-R\ln N)$，其中 s_0 是(7)式中的 s_0。在(10)式中的 S_0 等於 N 乘(8)式中的 s_0。

假如溫度範圍不大，氣體的比熱可以認爲是常數時，(8)式可積分爲

$$s=c_p\ln T-R\ln p+b, \qquad (11)$$

其中 b 爲常數(代替 s_0)。由於 $c_p=R\gamma/(\gamma-1)$（見 12 節(21)式），(11)式又可寫爲

$$s=\frac{R\gamma}{\gamma-1}\ln T-R\ln p+b. \qquad (12)$$

用(5)式消去 T，得

$$s=\frac{R}{\gamma-1}\{\ln p+\gamma\ln v-\gamma\ln R\}+b. \qquad (13)$$

由於在準靜態絕熱過程中熵的数值不變，故(13)給出

$$pv^{\gamma}=C. \tag{14}$$

這個結果與 11 節所得到的(25)式相同。假如比熱不是常數，則本節的理論指出由(9)或(10)即可得出在準靜態絕熱過程中 V 或 p 與 T 的關係。至於 p 與 V 的關係，則可由這兩個關係中的任何一個，利用(5)式消去 T，而求得。

18. 均勻物質的熱力學關係

現在討論由兩個獨立變数描寫的均勻物質的熱力學關係。在此情形下有(見 15 節(19′)式)

$$dU=T\,dS-p\,dV. \tag{1}$$

假如我們選 S 及 V 爲獨立變数，則 dU 是完整微分的條件是(見 11 節(16)式)

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \tag{2}$$

假如選(S,p)或(T,V)或(T,p)爲獨立變数時，可把(1)化成下列形式

$$d(U+pV)=dH=T\,dS+V\,dp, \tag{3}$$

$$d(U-TS)=dF=-S\,dT-p\,dV, \tag{4}$$

$$d(U+pV-TS)=dG=-S\,dT+V\,dp, \tag{5}$$

其中 $H=U+pV$ 是焓，$F=U-TS$ 名爲自由能，$G=U+pV-TS=H-TS$ 名爲吉布斯函数。這些都是態函数，他們的性質將在 22 節討論。使以上三個微分方程的右方都是完整微分的條件是

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \tag{6}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T, \tag{7}$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T. \tag{8}$$

方程(2),(6),(7),(8)名爲麥氏關係,是麥克斯韋所首先導出的。這四個關係中的任何一個,可從任何其他一個用微分學公式導出。

假如在(1)式中選 T, V 爲獨立變數,則

$$dU = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\right] dV,$$

由此得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \tag{9}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p. \tag{10}$$

應用麥氏關係(7)可化(10)爲

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p. \tag{11}$$

這個方程說明內能隨體積的改變與物態方程 $p = p(T, V)$ 的關係。

同樣的,在(3)式中選 T, p 爲獨立變數,則

$$dH = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V\right] dp,$$

由此得

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p, \tag{12}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V. \tag{13}$$

應用麥氏關係(8)可化(13)爲

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{14}$$

這是在 T, p 爲獨立變數時與(11)式相當的公式。

現在應用以上所得到的一些公式求定壓比熱與定體比熱之差。從(9)與(12)可得(見 11 節(2)式及(6)式,令 $\vartheta = T$)

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V, \quad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p. \tag{15}$$

兩式相減,並應用公式:

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

得

$$C_p-C_v=T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

應用麥氏關係(7)可化爲

$$C_p-C_v=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \tag{16}$$

這是一個很重要的公式，表明兩個比熱的差如何可以應用物態方程而求出。這個公式也可由 11 節(9)式應用本節(11)式而求得。在理想氣體的情形下，$pV=NRT$, (16)式化爲

$$C_p-C_v=NR.$$

這與 12 節(18)式相合。

在實用上(16)式應化爲下列形式:

$$C_p-C_v=-T\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]^2=\frac{VT\alpha^2}{\kappa}, \tag{17}$$

其中 α 是膨脹係数，κ 是壓縮係数:

$$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,\quad \kappa=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

因爲壓縮係數總是正的(參閱 46 節的理論)，根據(17)式可知 C_p 總比 C_v 大，至少相等(在 $\alpha=0$ 時相等)。

舉一個例子說明(17)式的應用。關於水銀在 0°C 與大氣壓下，量得的數據爲

$$c_p=0.03337\text{ 卡}\cdot\text{克}^{-1}\cdot\text{度}^{-1},\quad v=1/13.595\text{ (厘米)}^3\cdot\text{克}^{-1},$$

$$T=273.16\text{ 度},\quad \alpha=1.816\times10^{-4}\text{ 度}^{-1},$$

$$\kappa=3.918\times10^{-6}\text{ (大氣壓)}^{-1}。$$

代入(17)，用一卡 $=4.1858$ 焦耳 $=41.310$ (厘米)$^3\cdot$大氣壓，求得 $c_p-c_v=$ $=0.00409$ 卡$\cdot$克$^{-1}\cdot$度$^{-1}$，由此得 $c_v=0.02928$ 卡$\cdot$克$^{-1}\cdot$度$^{-1}$，$\gamma=c_p/c_v=$ $=1.140$。又

$$T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{T\alpha}{\kappa}=12660\text{ 大氣壓},$$

故由(11)式得 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 12660$ 大氣壓。

根據 11 節(9)式,即

$$C_p - C_v = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \qquad (18)$$

可以看出，水銀的兩種比熱之差幾乎是完全由於內能隨體積而改變的影響。這與理想氣體的情形完全不同，因爲理想氣體的內能不隨體積而變,比熱之差是完全由壓縮功所引起的。

現在討論公式(14)的應用。這個公式可用來由多孔塞實驗所測得的焦湯係數而求出絕對溫標 T 與經驗溫標 ϑ 的關係。由公式(見 12 節(10)式)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_\vartheta = -\left(\frac{\partial H}{\partial \vartheta}\right)_p \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial p}\right)_H = -\mu C_p \qquad (19)$$

及 $$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta}\right)_p \frac{d\vartheta}{dT},$$

代入(14),可化得

$$\frac{dT}{T} = \left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta}\right)_p \frac{d\vartheta}{V + \mu C_p},$$

由此積分得 $$\ln \frac{T}{T_0} = \int_{\vartheta_0}^{\vartheta} \left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta}\right)_p \frac{d\vartheta}{V + \mu C_p}. \qquad (20)$$

這個式子的右方積分中的各種物理量都是可以直接測得的,如果 T_0 已經確定，T 就可以確定了。今假定 T_0 就是冰點的絕對溫度，T 是汽點的絕對溫度 $T_1 = T_0 + 100$, 則(20)化爲

$$\ln\left(1 + \frac{100}{T_0}\right) = \int_{\vartheta_0}^{\vartheta_1} \left(\frac{\partial V}{\partial \vartheta}\right)_p \frac{d\vartheta}{V + \mu C_p}, \qquad (21)$$

其中 ϑ_0 及 ϑ_1 是冰點和汽點的溫度。應用這個式子定了 T_0 之後，代入(20)即可定 T 了。假如給定某一固定點,例如水的三相點,以一個確定的絕對溫度，則應用(20)式時可令 T_0 等於所給定的數值，那末定 T 的

手續就更簡單些了。

在一個特殊簡單的情形下，(20)和(21)的右方可以化簡。這就是 ϑ 恰好是用所討論的氣體作爲測溫物質所得的定壓溫標 t_p，簡寫爲 t。在這個特殊情形下，

$$V=V_0(1+\alpha t), \tag{22}$$

其中 $\alpha=(V_1-V_0)/100V_0$ 是一個常數，等於平均膨脹係數。代入(21)式得

$$\ln\left(1+\frac{100}{T_0}\right)=\int_0^{100}\frac{\alpha\,dt}{1+\alpha t+\rho_0 c_p\mu}, \tag{23}$$

其中 ρ_0 是氣體在 0°C 時的密度($\rho_0=M/V_0$)，c_p 是定壓比熱($c_p=C_p/M$，M 爲質量)。

在計算中，爲了避免(20)式右方的積分中所含的物態方程，可以採取下面的方法。把(14)式化爲

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=-T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{V}{T}\right)\right)_p, \tag{24}$$

代入(19)，並在壓强不變的情形下求積分，得

$$\frac{V}{T}-\frac{V_0}{T_0}=\int_{T_0}^{T}\frac{\mu C_p}{T^2}\,dT. \tag{25}$$

由於 μ 的數值小，(25)式的右方比左方兩項中的每一項都小得多，因此在積分中 T 的數值不需要準確，可以用 $T=273+t$ 近似地表示。根據焦湯係數的實驗數值所求得的冰點的絕對溫度爲①

$$T_0=273.16\pm.02.$$

應用(14)式去定絕對溫度還可利用可逆等溫過程所吸收的熱量。可把(14)式寫爲

$$\left(\frac{\partial}{\partial V}\ln T\right)_p=\frac{1}{V-(\partial H/\partial p)_T},$$

① 見 J. R. Roebuck, *Phys. Rev.* 50 (1936), 370.

並在壓强不變的情形下求積分

$$\ln\frac{T}{T_0}=\int_{V_0}^{V}\frac{dV}{V-(\partial H/\partial p)_T}. \tag{26}$$

積分中的 $V-(\partial H/\partial p)_T$ 可由可逆等溫過程所吸收熱量來定:

$$Q=dU+p\,dV=dH-V\,dp=\left[\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T-V\right]dp. \tag{27}$$

這個方法所定的絕對溫標是不準確的。原則上任何熱力學第二定律的推論都可應用來定絕對溫標,但事實上只有少數是精確而切實可行的。

在 1895 年林德利用多孔塞實驗的冷却效應來使氣體液化。有一些氣體,如二氧化碳,只須加高壓等溫壓縮就可液化。但是所有一切所謂"永氣體",如氮氣,氧氣等,都不能用壓縮法液化。自從用了焦湯效應後,所有永氣體除氫氣和氦氣外,都可液化。氫氣和氦氣之所以不能液化,是由於他們的焦湯效應是變溫的而不是冷却的緣故。我們現在應用熱力學理論來討論焦湯效應在什麼條件之下是冷却效應。由(14)和(19)兩式得

$$\mu C_p=T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p-V. \tag{28}$$

由於 C_p 是正的(關於 $C_p>0$ 的理論見 46 節),焦湯係數 μ 的正負可以完全由(28)式的右方決定,也就是可以完全由物態方程決定。由此可見,μ 的正負與 T 和 p 的數值有關。假如選 T 爲縱坐標,p 爲橫坐標,作一曲線代表(28)式的右方爲零,顯然在曲線的一邊是致冷區,有冷却效應,另一邊是致溫區,有變溫效應(見圖 6)。致冷區有 $\mu>0$,致溫區有 $\mu<0$,因爲 $\mu=(\partial\vartheta/\partial p)_H$ 指明 $\mu>0$ 是溫度改變與壓强改變同正負。使 $\mu=0$ 的溫度名爲焦湯效應的轉換温度,這個溫度是隨壓强而變的。圖6顯示氮氣的轉換溫度的實驗數據①,圖中的虛線是從范德瓦耳斯方程(簡稱范氏方程)推導出來的。由圖上可以看出,在壓强小於某一極大值

① 見 J. R. Roebuck and H. Osterberg, *Phys. Rev.* 48 (1935), 450.

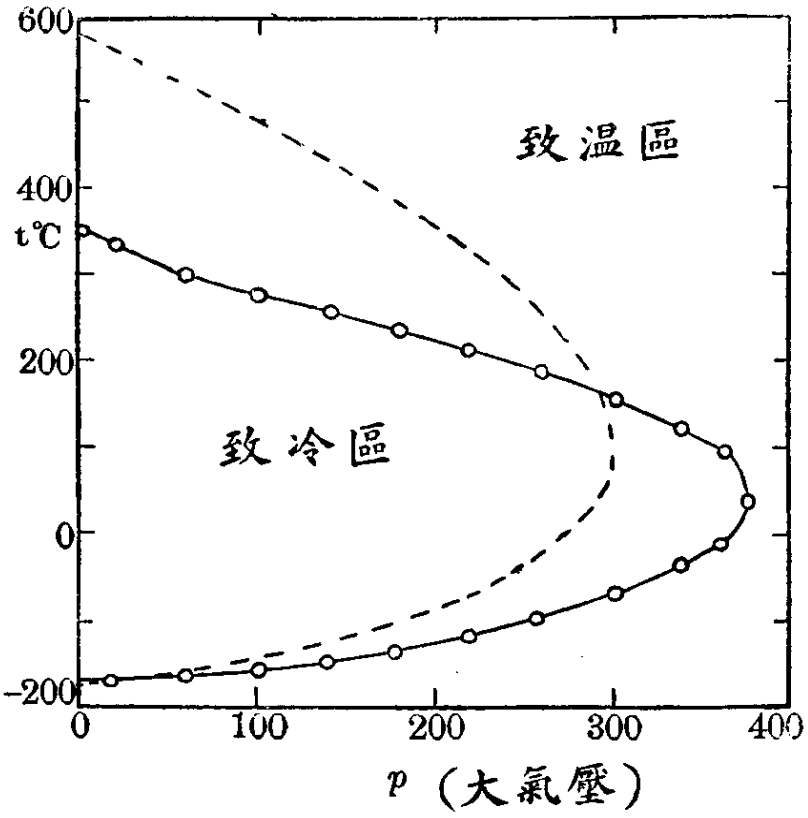

圖 6. 焦湯效應的轉換溫度。

時（在氮氣是 376 大氣壓），在一個壓强下有兩個轉換溫度，在這兩個溫度之間是致冷區，以外是致溫區。由此可見，要想利用焦湯效應使氣體液化，必須使工作時氣體的溫度與壓强的範圍，恰好在致冷區。

現在講如何由范氏方程求轉換溫度。范德瓦耳斯在 1873 年提出下列氣體的物態方程：

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=NRT, \tag{29}$$

其中 N 爲克分子數，R 爲氣體常數，a 和 b 爲范氏方程中所特有的常數，他們的引進是對玻意耳定律的改正。應用范氏方程時，選 T 和 V 爲獨立變數比較方便，因爲(29)式可寫爲

$$p=\frac{NRT}{V-b}-\frac{a}{V^2}. \tag{29'}$$

由於

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

(28)式可寫爲

$$\mu C_p=-\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V+V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right]. \tag{30}$$

用范氏方程代入，得

$$\mu C_p=-\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\left[\frac{2a}{V^2}-\frac{NRTb}{(V-b)^2}\right] \tag{30'}$$

令右方等於零，得轉換溫度與體積的關係：

$$NRT=\frac{2a}{b}\left(1-\frac{b}{V}\right)^2. \tag{31}$$

解出 V，代入(29')，得 T 與 p 的關係

$$p=\frac{a}{b^2}\left(1-\sqrt{\frac{NRTb}{2a}}\right)\left(3\sqrt{\frac{NRTb}{2a}}-1\right). \tag{32}$$

取消根號化爲

$$\left(\frac{b^2p}{a}+\frac{3NRTb}{2a}+1\right)^2-\frac{8NRTb}{a}=0. \tag{33}$$

方程(32)和(33)代表在 (p,T) 平面圖中一個拋物線。用氮氣的常數 a 和 b 代入(這些數值見 29 節表三)，即得圖 6 中的虛線。這樣可以看出范氏方程的結果與實驗結果在定性上是符合的，但在定量上不正確。在定量上符合較好的是應用迭特里奇 (Dieterici) 方程所求得的結果。迭氏方程是

$$p(V-b)=NRTe^{-a/NRT^sV}, \tag{34}$$

其中 a 和 b 的數值由臨界常數的實測值來確定(見 29 節)，s 的數值可選爲 $\frac{3}{2}$。

最準確的氣體物態方程是昂尼斯的(見 3 節(12)式)

$$pV=A+Bp+Cp^2+\cdots, \tag{35}$$

其中 $A=NRT$, B, C 等維里係數都是溫度的函數。用(35)代入(28)式，得(記住 $A=NRT$)

$$\mu C_p=-\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T=\frac{T^2}{p}\left(\frac{\partial}{\partial T}\frac{pV}{T}\right)_p=$$

$$=T^2\left\{\frac{d}{dT}\frac{B}{T}+\left(\frac{d}{dT}\frac{C}{T}\right)p+\left(\frac{d}{dT}\frac{D}{T}\right)p^2+\cdots\right\}. \tag{36}$$

由此得轉換溫度與壓强的關係爲

$$\frac{d}{dT}\frac{B}{T}+\left(\frac{d}{dT}\frac{C}{T}\right)p+\left(\frac{d}{dT}\frac{D}{T}\right)p^2+\cdots=0. \tag{37}$$

昂尼斯的物態方程也可按 $1/V$ 的級數展開爲

$$pV=A+\frac{B'}{V}+\frac{C'}{V^2}+\cdots, \tag{38}$$

其中 $A=NRT$, B' 和 C' 等都是 T 的函數，也叫做維里係數。應用(38)到(11)式，得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=\frac{T^2}{V^2}\left\{\frac{d}{dT}\frac{B'}{T}+\left(\frac{d}{dT}\frac{C'}{T}\right)\frac{1}{V}+\cdots\right\}. \tag{39}$$

當壓强趨於零時，(36)式的右方不趨於零，因此焦湯係數在 $p\to 0$ 時不趨於零。但(39)式的右方在體積趨於無窮大(這相當於壓强趨於零)時趨於零，這就是焦耳的實驗結果。這說明了爲什麼多孔塞實驗容易得到與理想氣體有差別的結果，而焦耳實驗就不容易得這樣的結果。

19. 電磁場的熱力學

先討論有靜電場的情形，在此情形下的微功是(見 8 節(11)式)

$$W=Vd\left(\frac{\mathscr{E}^2}{8\pi}\right)+V\mathscr{E}\cdot d\mathscr{P}.$$

爲簡單起見，我們只討論均勻電場和各向同性的物體，並且假設體積的改變很小。用 V 除之後，得單位體積內的功爲

$$W=d\left(\frac{\mathscr{E}^2}{8\pi}\right)+\mathscr{E}\,d\mathscr{P}. \tag{1}$$

令除去場能 $\mathscr{E}^2/8\pi$ 之後的能量爲內能 U(指單位體積的)，則得

$$dU=Q+\mathscr{E}\,d\mathscr{P}=T\,dS+\mathscr{E}\,d\mathscr{P}, \tag{2}$$

其中 Q 爲單位體積所吸收的熱量。在(2)式中省略了壓縮功一項。設 $C_{\mathscr{E}}$ 爲在 $\mathscr{E}$ 不變(V 也不變)時所測的單位體積的熱容量，則由 $Q=T\,dS$ 得

$$C_{\mathscr{E}}=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathscr{E}}. \tag{3}$$

由(2)式右方是完整微分的條件得類似於麥氏關係的式子

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathscr{P}}\right)_S=\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial S}\right)_{\mathscr{P}}. \tag{4}$$

若選T和$\mathscr{E}$爲獨立變數,則得

$$\left(\frac{\partial \mathscr{P}}{\partial T}\right)_{\mathscr{E}}=\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{E}}\right)_T. \tag{5}$$

但 $$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{E}}\right)_T=-\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathscr{E}}\left(\frac{\partial T}{\partial \mathscr{E}}\right)_S=-\frac{C_{\mathscr{E}}}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial \mathscr{E}}\right)_S.$$

代入(5),得 $$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathscr{E}}\right)_S=-\frac{T}{C_{\mathscr{E}}}\left(\frac{\partial \mathscr{P}}{\partial T}\right)_{\mathscr{E}}. \tag{6}$$

這個公式把絕熱改變電場所引起的溫度改變與在電場不變的情形下電極化强度隨溫度的變化聯繫起來了; 前者名**電熱效應** (electro-caloric effect),後者名**熱電效應**(pyro-electric effect)。

同樣的步驟可得到關於磁場的公式:

$$dU=T\,dS+\mathscr{H}\,d\mathscr{M}, \tag{7}$$

$$C_{\mathscr{H}}=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}, \tag{8}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathscr{H}}\right)_S=-\frac{T}{C_{\mathscr{H}}}\left(\frac{\partial \mathscr{M}}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}, \tag{9}$$

其中$C_{\mathscr{H}}$是在磁場不變時所測的單位體積的熱容量。

方程(9)在低溫現象中有重要的應用。設居里定律可近似地應用,

則 $$\mathscr{M}=\chi\mathscr{H}=\frac{C}{T}\mathscr{H}. \tag{10}$$

代入(9)式,得 $$\left(\frac{\partial T}{\partial \mathscr{H}}\right)_S=\frac{C_{\mathscr{H}}}{TC}\mathscr{H}. \tag{11}$$

這個式子的右方是正的。這說明絕熱去磁時溫度將降低。用絕熱去磁法降低溫度是近代得到最低溫度的最有效的方法。由與(5)類似的關係

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mathscr{H}}\right)_T=\left(\frac{\partial \mathscr{M}}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}, \tag{12}$$

用(10),得知$(\partial\mathscr{M}/\partial T)_{\mathscr{H}}<0$, 故$(\partial S/\partial\mathscr{H})_T<0$。這說明在等溫磁化時,熵將減少。

居里定律(10)與實際情形不完全符合,因此由(10)所定的T不完全等於絕對溫標。由居里定律所定的溫標叫做磁溫標,用符號T^*表示。故(10)式改爲

$$\mathscr{M}=\chi\mathscr{H}=C\mathscr{H}/T^*. \tag{13}$$

設用磁溫標所測得的熱容量爲$C^*_{\mathscr{H}}$,則

$$C^*_{\mathscr{H}}=T\left(\frac{\partial S}{\partial T^*}\right)_{\mathscr{H}}. \tag{14}$$

假如有方法定出$(\partial S/\partial T^*)_{\mathscr{H}}$,則由(14)即可求得絕對溫標,因而可得到磁溫標的改正。一種方法是應用(12)式,求積分得

$$S-S_0=\int_0^{\mathscr{H}}\left(\frac{\partial\mathscr{M}}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}}d\mathscr{H}. \tag{15}$$

這個式子的左方是等溫磁化時,溫度維持在T_0不變(實際上T_0在1°K附近),磁場由0升到$\mathscr{H}$,所產生的熵改變。設用T^*和$\mathscr{H}$爲獨立變數時,則S爲一函數$S(T^*,\mathscr{H})$,而(15)式左方的$S_0=S(T^*_0,0)$, $S=S(T^*_0,\mathscr{H})$。(15)式右方積分中的被積函數$(\partial\mathscr{M}/\partial T)_{\mathscr{H}}$可用郎之萬的理論公式導出,這個公式是:

$$\mathscr{M}=N\alpha L\left(\frac{\alpha\mathscr{H}}{RT}\right), \tag{16}$$

其中$L\left(\frac{\alpha\mathscr{H}}{RT}\right)=L(x)$是郎之萬函數:

$$L(x)=\frac{e^x+e^{-x}}{e^x-e^{-x}}-\frac{1}{x}. \tag{17}$$

(16)式中的R爲氣體常數, N爲克分子數, α爲一常數,等於一個克分子的磁矩。當$\alpha\mathscr{H}/RT\ll1$時, $L(x)\cong\frac{x}{3}$,(16)式簡化爲

$$\mathscr{M}=\frac{N\alpha^2\mathscr{H}}{3RT}. \tag{16'}$$

這個結果就是居里定律，與(10)式比較得 $C=N\alpha^2/3R$。將(16)式代入(15)，求積分得

$$S-S_0=-NR\left[xL(x)-\ln\frac{\mathrm{sh}x}{x}\right], \tag{18}$$

其中 $x=\alpha\mathscr{H}/RT_0$。在溫度 T_0 時，T_0 與 T_0^* 的關係可以認爲已經知道，因爲在較高溫度(如在 1°K 左右)可由氦氣溫度計定絕對溫度。這樣，(18)式的右方就完全確定了。設由$(T_0^*,\mathscr{H})$態出發，經絕熱去磁，到達終態$(T^*,0)$，T^* 可由磁化率測定。假如過程進行得很慢，可以認爲是可逆過程，熵不變，故在$(T^*,0)$態的熵等於(18)式左方的 S。用不同的 $\mathscr{H}$ 數值得到不同的 S 值(維持 T_0 不變)，同時也得到不同的 T^* 值，由此得到 S 與 T^* 的關係，從這個關係即可得到$(\partial S/\partial T^*)_{\mathscr{H}=0}$。把這個結果代入(14)式，假如 $C^*_{\mathscr{H}}$ 在$\mathscr{H}=0$ 時已測得，即可求得絕對溫度 T。用一定的伽馬射線的能量射到磁化物上可測到 $C^*_{\mathscr{H}}$[①]。最後應當指出，(18)式的理論結果也可由實驗所測得的在等溫磁化時放出的熱量$(-Q)$驗證，因爲根據熱力學第二定律應有 $Q=T_0(S-S_0)$。

20. 熱輻射的熱力學

本節將應用熱力學理論討論在平衡態時熱輻射强度與溫度的關係。設 $d\sigma$ 爲在輻射場中假想的一個面積元，令通過 $d\sigma$ 與 $d\sigma$的法線成角度 θ 的方向，位於立體角元 $d\Omega$，在時間 dt 內輻射的能量爲

$$K\cos\theta d\Omega\, d\sigma\, dt. \tag{1}$$

K名爲**面輻射强度**(specific intensity of radiation)。當輻射是各向同性時，K 與 θ 無關。通過 $d\sigma$ 向一方輻射的全部能量是(1)式對 $d\Omega$ 的積分，即 $\mathscr{R}\,d\sigma\,dt$，其中

$$\mathscr{R}=\int K\cos\theta\, d\Omega. \tag{2}$$

① 見 Burton, Smith, and Wilhelm, *Phenomena at the Temperature of Liquid Helium* (1940).

$\mathscr{R}$ 名爲輻射通量密度(radiant flux density)。用球面極坐標(θ, φ)得 $d\Omega = \sin\theta\, d\theta\, d\varphi$, 代入(2)式求積分，注意$\varphi$的積分限爲$(0, 2\pi)$，$\theta$的積分限爲$\left(0, \frac{\pi}{2}\right)$，假設$K$與$\theta$無關，得

$$\mathscr{R} = K\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos\theta \sin\theta\, d\theta = \pi K. \tag{3}$$

令 $K_\nu d\nu$ 爲輻射頻率在ν與$\nu+d\nu$之間而同時輻射在某一偏振方向的面輻射強度。由於輻射有兩個獨立的偏振方向，故

$$K = 2\int_0^{\infty} K_\nu\, d\nu. \tag{4}$$

在平衡時，K_ν是T和ν的函數，K是T的函數。熱力學可導出K的函數形式，但對K_ν的函數形式只能給一定的限制範圍而不能完全確定。K_ν的函數形式的完全確定需要統計物理學的理論。

在導出K的函數形式的過程中需要引進能量密度的概念。在輻射場中，由於輻射傳播的速度(即光速c)是有限的，在任何地域都存在有能量。令在單位體積的能量爲u, 體積爲V, 則在均勻的輻射場，總能量U爲

$$U = Vu. \tag{5}$$

u名爲能量密度。設輻射頻率在ν與$\nu+d\nu$之間的能量密度爲$u_\nu d\nu$，則

$$u = \int_0^{\infty} u_\nu\, d\nu. \tag{6}$$

在u與K之間，u_ν與K_ν之間有下列關係:

$$u = \frac{4\pi K}{c}, \quad u_\nu = \frac{8\pi K_\nu}{c}. \tag{7}$$

只須證明第二個關係就够了，因爲對第二個關係求積分，然後應用(4)式和(6)式就可得到第一個關係。考慮在輻射場內的一個小體積v, 在v內任取一點o爲球心作一球，其半徑r應較v的大小大得多。當輻射

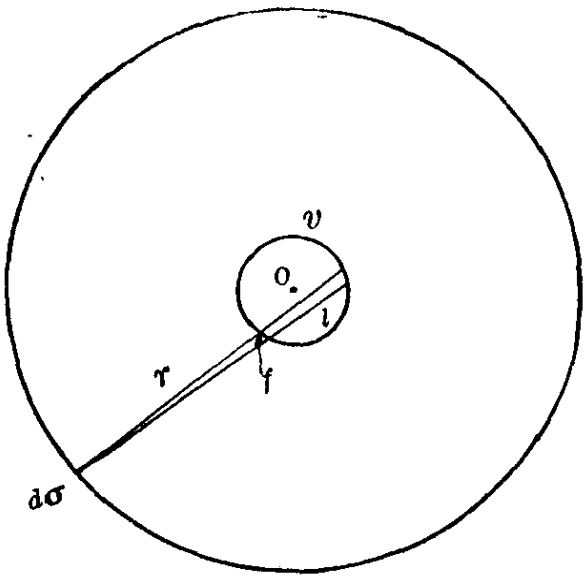

圖 7. 輻射能密度與面輻射強度的關係。

由球面上體積元 $d\sigma$ 向 v 輻射時，立體角元 $d\Omega$ 與 v 相交的面積爲 f，在 v 內的長度爲 l。輻射由一端進 v，在時間 $dt=l/c$ 之後由另一端出去，故有能量(注意在公式(1)中 $\theta=0$)

$$2K_\nu\, d\nu\, d\sigma\, d\Omega\cdot dt=$$
$$=2K_\nu\, d\nu\, d\sigma\, d\Omega\cdot l/c$$

留在 v 內。今 $d\Omega=f/r^2$，故所留於 v 內的能量爲

$$2K_\nu\, d\nu\, d\sigma\, fl/cr^2.$$

對所有與 v 相交的 $d\Omega$ 求和，由於 $\Sigma fl=v$，得

$$2K_\nu\, d\nu\, d\sigma\, v/cr^2.$$

把全部球面都算進去，因 $\int d\sigma=4\pi r^2$，得

$$8\pi K_\nu\, d\nu\, v/c.$$

令這等於 $u_\nu\, d\nu\cdot v$，即得(7)的第二式。

在應用熱力學理論之前，先須求得輻射壓强的公式。根據麥克斯韋的電磁理論，電磁場的脊强張量是

$$\left.\begin{aligned} P_{xx}&=\frac{1}{8\pi}(\mathscr{E}_x^2-\mathscr{E}_y^2-\mathscr{E}_z^2)+\frac{1}{8\pi}(\mathscr{H}_x^2-\mathscr{H}_y^2-\mathscr{H}_z^2),\\ P_{xy}&=\frac{1}{4\pi}(\mathscr{E}_x\mathscr{E}_y+\mathscr{H}_x\mathscr{H}_y),\end{aligned}\right\}\qquad(8)$$

其他 $P_{yy}, P_{zz}, P_{yz}, P_{zx}$ 可根據(8)式對 x, y, z 作循環替代而得到。對於一個各向同性的輻射場應有(用一橫表示對時間平均)

$$\overline{\mathscr{E}_x^2}=\overline{\mathscr{E}_y^2}=\overline{\mathscr{E}_z^2}=\frac{1}{3}\overline{\mathscr{E}^2},\quad \overline{\mathscr{E}_x\mathscr{E}_y}=\overline{\mathscr{E}_y\mathscr{E}_z}=\overline{\mathscr{E}_z\mathscr{E}_x}=0,$$

其中 $\mathscr{E}^2=\mathscr{E}_x^2+\mathscr{E}_y^2+\mathscr{E}_z^2$。對於磁場 $\mathscr{H}_x, \mathscr{H}_y, \mathscr{H}_z$ 也有同樣式子。由(8)式得輻射壓强爲

$$p=-\overline{P_{xx}}=-\overline{P_{yy}}=-\overline{P_{zz}}=\frac{1}{8\pi}\cdot\frac{\overline{\mathscr{E}^2}+\overline{\mathscr{H}^2}}{3}=\frac{u}{3},\qquad(9)$$

因爲 $u=(\overline{\mathscr{E}^2}+\overline{\mathscr{H}^2})/8\pi$。顯然能量密度 u 在一定溫度時與體積無關，故 u 和 p 都只是溫度的函數。在實驗上，首先由俄國物理學者列別節夫[1] 在 1901 年證明輻射壓强的公式。

由 18 節(11)式得

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

把(5)式的 U 和(9)式的 p 代入，得

$$u=\frac{T}{3}\frac{du}{dT}-\frac{u}{3},$$

即

$$T\frac{du}{dT}=4u.$$

求積分得

$$u=aT^4, \tag{10}$$

其中 a 是積分常數。代入(3)和(7)，得

$$\mathscr{R}=\sigma T^4, \tag{11}$$

其中 $\sigma=\frac{1}{4}ac$。公式(11)是斯忒藩定律，又名斯忒藩、玻耳茲曼定律。這是 1879 年由斯忒藩從觀測中發現，在 1884 年由玻耳茲曼用熱力學理論導出的。σ 名爲斯忒藩常數，數值爲 $\sigma=5.6686\times10^{-5}$ 爾格·(厘米)$^{-2}$·度$^{-4}$·秒$^{-1}$。

現在求輻射場的熵。由微分方程

$$dS=\frac{dU+p\,dV}{T}$$

出發，用 U 和 p 的式子代入，得

$$dS=\frac{1}{T}\,d(aT^4V)+\frac{a}{3}T^3\,dV=4aT^2V\,dT+\frac{4a}{3}T^3\,dV.$$

求積分，得

$$S=\frac{4a}{3}T^3V. \tag{12}$$

這就是輻射場的熵。公式中沒有積分常數，是因爲熵應與體積成比例的緣故。令熵密度爲 s，則

[1] P. Lebedew (Лебедев), *Ann. d. Phys.* 6 (1901), 433.

$$s=\frac{4a}{3}T^3. \tag{13}$$

由(12)式得知，當輻射場的體積作可逆絕熱的改變時有

$$T^3V=C. \tag{14}$$

*21. 維恩位移律

在本節中將應用熱力學和電磁學的理論導出輻射能密度 u_ν 函數所滿足的條件，採取普朗克的講法①。

在平衡時，u_ν 是 ν 和 T 的函數，與體積無關。由熱力學和電磁學的理論，只能把這個函數關係由兩個獨立變數 ν 和 T 的函數，化簡爲由 ν 和 T 組合起來的一個變數的函數。要考慮 u_ν 與 ν 的關係，必須考慮一個能改變 ν 的過程。因此，我們考慮一個全反射面以極小的速度 v 沿它的法線向輻射場進行，使反射的輻射改變頻率。取光線的平面爲 x，y 平面，並取向外的法線爲 x 的方向，反射面以速度 v 向 $-x$ 方向進行。

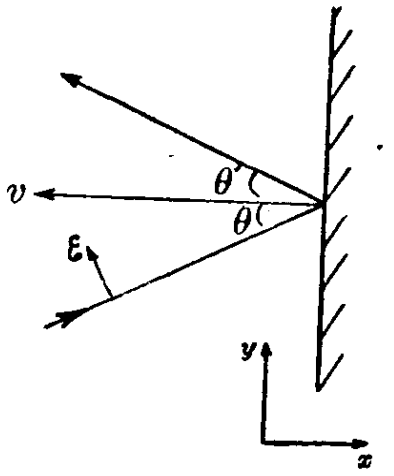

圖 8. 輻射的反射。

射入的平面光波的相爲

$$2\pi\nu\left(t-\frac{x\cos\theta+y\sin\theta}{c}\right),$$

其中 θ 是射入波與反射面的法線的夾角，x 和 y 是波所到的地點。反射波的頻率爲 ν'，與法線的夾角爲 θ'（實際應該說是 $\pi-\theta'$），波相是

$$2\pi\nu'\left(t-\frac{-x\cos\theta'+y\sin\theta'}{c}\right).$$

在反射面上，射入波與反射波的波相應相等。在反射面上有 $x=x_0-vt$，故(令 $x_0=0$)

① 見 M.Planck, *Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung*, 或 *Theory of Heat*。

$$2\pi\nu\left(t-\frac{-vt\cos\theta+y\sin\theta}{c}\right)=2\pi\nu'\left(t-\frac{vt\cos\theta'+y\sin\theta'}{c}\right).$$

這個方程在任何時刻 t 和反射面上的任何處 y 都應當是眞的，故兩邊 t 的係數應相等，y 的係數也相等：

$$\left.\begin{aligned}\nu'\left(1-\frac{v\cos\theta'}{c}\right)&=\nu\left(1+\frac{v\cos\theta}{c}\right),\\ \nu'\sin\theta'&=\nu\sin\theta\ .\end{aligned}\right\}\qquad(1)$$

當速度 v 很小時，得近似公式爲

$$\nu'=\nu\left(1+\frac{2v}{c}\cos\theta\right),\quad\theta'=\theta-\frac{2v}{c}\sin\theta\ .\qquad(2)$$

由此得 $$d\nu'=\left(1+\frac{2v}{c}\cos\theta\right)d\nu,\quad d\Omega'=\left(1-\frac{4v}{c}\cos\theta\right)d\Omega,\qquad(3)$$

因爲 $d\Omega=\sin\theta\,d\theta\,d\varphi$，$d\Omega'=\sin\theta'd\theta'\,d\varphi$. 這兩個式子(3)指出入射波束的頻率間隔 $d\nu$ 和立體角元 $d\Omega$ 與反射波束的關係。

現在討論入射波束的壓强。設入射波爲一偏振波，其電場矢量在入射平面內(見圖 8)，則

$$\mathscr{E}_x=-\mathscr{E}\sin\theta,\ \mathscr{E}_y=\mathscr{E}\cos\theta,\ \mathscr{E}_z=0.$$

磁場方向與此垂直，分量爲

$$\mathscr{H}_x=0,\quad\mathscr{H}_y=0,\quad\mathscr{H}_z=\mathscr{E}\ .$$

輻射壓强爲

$$p=-\overline{P_{xx}}=\frac{1}{8\pi}\overline{\mathscr{E}^2}\left(\cos^2\theta-\sin^2\theta+1\right)=\frac{\overline{\mathscr{E}^2}}{4\pi}\cos^2\theta\ .\qquad(4)$$

今面輻射强度爲

$$K_\nu\,d\nu\,d\Omega=\frac{c}{4\pi}\overline{\left|\mathscr{E}\times\mathscr{H}\right|}=\frac{c}{4\pi}\overline{\mathscr{E}^2}.\qquad(5)$$

代入(4)式得

$$p=\frac{1}{c}K_\nu d\nu d\Omega\cos^2\theta.\qquad(6)$$

假如是另一偏振方向，電場矢量垂直於入射平面，以上公式(4)，(5)，(6)仍然是正確的。普遍說來，這三個公式對於任何偏振方向都是正確的。

把(6)式對各方向求積分，並把兩個偏振方向加起來，得

$$p=\frac{2}{c}K_\nu d\nu\int_0^{2\pi}d\varphi\int_0^{\pi}\sin\theta d\theta\cdot\cos^2\theta=\frac{8\pi}{3c}K_\nu d\nu$$

$$=\frac{1}{3}u_\nu d\nu. \tag{7}$$

再對 ν 求積分，得

$$p=\frac{u}{3}. \tag{8}$$

這個結果與上節(9)式相同。

現在討論面輻射強度在反射以後的改變。先考慮入射波。當反射平面以速度 v 進行時間 dt 後，在 $d\sigma$ 面上所收到的能量分爲兩部分，一是相當於靜止時輻射能量

$$K_\nu\, d\nu\, d\sigma\cos\theta\, d\Omega\, dt,$$

一是運動時所掃去的空間的輻射能

$$\frac{1}{c}K_\nu\, d\nu\, d\Omega\cdot d\sigma\cdot vdt,$$

因爲輻射能密度爲 $\frac{1}{8\pi}\left(\overline{\mathscr{E}^2}+\overline{\mathscr{H}^2}\right)=\frac{1}{4\pi}\overline{\mathscr{E}^2}=\frac{1}{c}K_\nu d\nu d\Omega.$

兩者相加得

$$K_\nu\, d\nu\, d\Omega\, d\sigma\, dt\left(\cos\theta+\frac{v}{c}\right).$$

同樣的，得到在 dt 時間內由 $d\sigma$ 反射出的能量爲

$$K_{\nu'}\, d\nu'\, d\Omega'\, d\sigma\, dt\left(\cos\theta'-\frac{v}{c}\right).$$

這兩者之差應等於對輻射所作的功 $pd\sigma\cdot vdt$:

$$K_{\nu'}\, d\nu'\, d\Omega'\, d\sigma\, dt\left(\cos\theta'-\frac{v}{c}\right)=$$

$$=K_\nu\, d\nu\, d\Omega\, d\sigma\, dt\left(\cos\theta+\frac{v}{c}\right)+pd\sigma\cdot vdt.$$

由(6)式，加上反射波的貢獻，得

$$p=\frac{1}{c}K_\nu\,d\nu\,d\Omega\cos^2\theta+\frac{1}{c}K_{\nu'}\,d\nu'\,d\Omega'\cos^2\theta'. \tag{9}$$

代入上式，消去 $d\sigma\,dt$，得

$$K_{\nu'}d\nu'd\Omega'\left(\cos\theta'-\frac{v}{c}-\frac{v}{c}\cos^2\theta'\right)=$$

$$=K_\nu\,d\nu\,d\Omega\left(\cos\theta+\frac{v}{c}+\frac{v}{c}\cos^2\theta\right). \tag{10}$$

應用公式(2)和(3)，略去 v/c 的二次項，得

$$\frac{K_{\nu'}}{\nu'^3}=\frac{K_\nu}{\nu^3}. \tag{11}$$

其次討論熵的改變。令 $s_\nu\,d\nu$ 爲在 ν 與 $\nu+d\nu$ 之間的熵密度，則

$$s=\int_0^\infty s_\nu\,d\nu. \tag{12}$$

s_ν 是 ν 和 T 的函數。由 $du=Tds$，應用到各頻率，得

$$\left(\frac{\partial u_\nu}{\partial s_\nu}\right)_\nu=T. \tag{13}$$

在這個公式中把 u_ν 當作 s_ν 和 ν 的函數。

與能量的輻射同樣考慮，設在 dt 時間內，通過 $d\sigma$ 面積元，在 $d\Omega$ 立體角元內，在頻率間隔 $d\nu$ 中的熵輻射爲(指一個線偏振的波)

$$L_\nu\,d\nu\,d\Omega\,d\sigma\cos\theta\,dt. \tag{14}$$

與上節(7)式的證明一樣，可求得下列關係

$$S_\nu=\frac{8\pi L_\nu}{c}. \tag{15}$$

現在討論反射後熵的改變。在反射面的速度 v 很小時，可以認爲是一個可逆絕熱過程，則 $d\sigma$ 面上在 dt 時間內所收到的入射波的熵應等於所反射的熵。設 L_ν 在反射後改爲 $L_{\nu'}$，則與計算 K_ν 的改變所用的方法一樣，得

$$L_{\nu'}d\nu'd\Omega'\left(\cos\theta'-\frac{v}{c}\right)=L_\nu\,d\nu\,d\Omega\left(\cos\theta+\frac{v}{c}\right). \tag{16}$$

應用公式(2)和(3),得

$$\frac{L\nu'}{\nu'^2}=\frac{L\nu}{\nu^2}. \tag{17}$$

方程(11)和(17)指出,在可逆絕熱過程中,K_ν/ν^3 與 L_ν/ν^2 同時保持不變。由 K_ν 和 L_ν 與 u_ν 和 s_ν 的關係,得知 u_ν/ν^3 與 s_ν/ν^2 在可逆絕熱過程中同時保持不變。因此 u_ν/ν^3 必是 s_ν/ν^2 的函數:

$$\frac{u_\nu}{\nu^3}=f\left(\frac{s_\nu}{\nu^2}\right). \tag{18}$$

求微商,用(13)式,得

$$T=\frac{\partial u_\nu}{\partial s_\nu}=\nu f'\left(\frac{s_\nu}{\nu^2}\right).$$

由此得

$$s_\nu=\nu^2 g\left(\frac{\nu}{T}\right). \tag{19}$$

代入(18)式得

$$u_\nu=\nu^3\varphi\left(\frac{\nu}{T}\right). \tag{20}$$

這就是維恩位移律,是 1893 年維恩由理論導出的。

由維恩定律可導出斯忒潘定律。由(20)式求積分得

$$u=\int_0^\infty u_\nu d\nu=\int_0^\infty \nu^3\varphi\left(\frac{\nu}{T}\right)d\nu=T^4\int_0^\infty x^3\varphi(x)dx=aT^4.$$

通常用波長 λ 爲獨立變數以代替頻率,波長與頻率的關係爲

$$\lambda=\frac{c}{\nu}. \tag{21}$$

把 u 表爲

$$u=\int_0^\infty u_\lambda d\lambda, \tag{22}$$

得

$$u_\lambda d\lambda=|u_\nu d\nu|=-u_\nu d\nu, \tag{23}$$

因爲

$$d\lambda=-\frac{c}{\nu^2}d\nu.$$

代入(23)得

$$u_\lambda=\frac{\nu^2}{c}u_\nu=\frac{c^4}{\lambda^5}\varphi\left(\frac{c}{\lambda T}\right)$$

$$=\frac{1}{\lambda^5}\psi(\lambda T). \tag{24}$$

在T固定時,u_λ在$\lambda=\lambda_m$時爲極大值。由(24)式可看出

$$\lambda_m T=b \tag{25}$$

爲一常數,此常數b由$du_\lambda/d\lambda=0$確定,即

$$b\psi'(b)-5\psi(b)=0. \tag{26}$$

由(25)式得$\lambda_m T=\lambda'_m T'$。由此可見溫度不同,極大值的波長$\lambda_m$移動,因此維恩定律名爲位移律。$b$的實驗數值爲

$$b=0.2898\text{厘米}\cdot\text{度}。$$

22. 熱力學函數

在熱力學中所討論的各種態函數叫做熱力學函數。最基本的熱力學函數有三,即物態方程、內能和熵。在實用上以選T,p爲獨立變數較爲方便。這時候物態方程是(指一個有兩個獨立變數的均勻系)

$$V=V(T,p). \tag{1}$$

右方函數的數值可由實驗直接測定。

關於內能函數,在選T,p爲獨立變數時以先求焓爲便。由焓的全微分

$$dH=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT+\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp,$$

用18節(14)和(15)式得

$$dH=C_p dT+\left[V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dp. \tag{2}$$

沿一任意積分路線求積分,得

$$H=H_0+\int\left\{C_p dT+\left[V-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]dp\right\}, \tag{3}$$

其中H_0是積分常數。由此可見,由測得的C_p的值及物態方程(1)即可由積分求得焓。然後代入焓的定義

$$H=U+pV,$$

應用(1)式，即可求得內能。把這個結果與11節用熱力學第一定律定內能的公式比較，看出有了熱力學第二定律之後，只需要一個熱容量 C_v 的數據就可定內能，不需要 C_p 和 C_v 兩個了。不但如此，我們將證明，C_p 的數值也只要在一個固定壓强下測量，就足够把焓及內能確定①。

使微分式(2)是完整微分的條件是

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p. \tag{4}$$

求積分，得

$$C_p = C_{p0} - T\int_{p_0}^{p}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p dp, \tag{5}$$

其中 C_{p0} 是在壓强 p_0 的定壓熱容量，積分是在溫度固定爲 T 時施行的。由這個式子看出，只要在某一壓强 p_0 下測得熱容量 C_{p0}，則在任何壓强下的熱容量都可根據物態方程所給的 $(\partial^2 V/\partial T^2)_p$ 而算出。因此，只需要 C_{p0} 加上物態方程就可把內能及焓完全確定。

關於熵函數，也可由 C_p 和物態方程用積分求得。熵的全微分是

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp.$$

用18節(8)和(15)式得

$$dS = C_p\frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp. \tag{6}$$

求線積分得

$$S = S_0 + \int\left\{C_p\frac{dT}{T} - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp\right\}, \tag{7}$$

其中 S_0 爲一積分常數。

有了這三個熱力學函數以後，均勻系的平衡性質就完全確定了。在只有兩個獨立變數的情形下，只要由實驗測定物態方程(1)和在某一固定壓强下的定壓熱容量，就可用積分求出內能和熵。

---

① 在(3)式中選擇積分路線爲兩段直線，第一段由 (T_0, p_0) 到 (T, p_0)，第二段由 (T, p_0) 到 (T, p)，就可看出。

馬休(Massieu)在1869年證明，在獨立變數適當選擇之下，只要一個熱力學函數就可把一個均勻系的平衡性質完全確定。這個函數名爲特性函數。我們現在證明，假如已知U是S和V的函數，則均勻系的平衡性質可完全確定。由熱力學第二定律的基本方程

$$dU=TdS-pdV$$

得

$$\frac{\partial U}{\partial S}=T,\qquad \frac{\partial U}{\partial V}=-p. \tag{8}$$

假如內能作爲獨立變數S和V的函數已知，則由(8)可用求微商法得到溫度T和壓强p作爲S和V的函數。再從這兩個函數中消去S，即得物態方程，若消去V即得熵作爲T和p的函數。最後，把所求得的V和S代入原來的U函數中，就可得內能作爲T和p的函數。由此可見，假如內能作爲S和V的函數已知，則物體的平衡性質只須用求微商的手續，不必求積分，就可完全確定。所以說，U是以S和V爲獨立變數的特性函數。

注意，特性函數與獨立變數的選擇有關。如果獨立變數不是S和V，則特性函數就不是U。與獨立變數對$(S,p),(T,V),(T,p)$相應的特性函數是H,F,G:

$$H=U+pV,\quad F=U-TS,\quad G=U+pV-S. \tag{9}$$

這些關係是這三個函數的定義；H名焓，F名自由能，G名吉布斯函數。由18節的三個微分式(3),(4),(5)，即

$$dH=TdS+Vdp, \tag{10}$$

$$dF=-SdT-pdV, \tag{11}$$

$$dG=-SdT+Vdp, \tag{12}$$

可以看出這三個函數是特性函數。現在就函數G作一較詳細的說明。由(12)得

$$\frac{\partial G}{\partial T}=-S,\quad \frac{\partial G}{\partial p}=V. \tag{13}$$

假如函數 $G=G(T,p)$ 已知，則(13)的第一式給出熵函數，第二式給出物態方程。把(13)式代入(9)的末式(即 G 的定義)，得

$$U=G-T\frac{\partial G}{\partial T}-p\frac{\partial G}{\partial p}. \tag{14}$$

由此可得到內能函數。這樣，物質的平衡性質就完全確定了。其他熱力學函數也可由 G 導出，其公式爲

$$H=G-T\frac{\partial G}{\partial T}, \tag{15}$$

$$F=G-p\frac{\partial G}{\partial p}. \tag{16}$$

假如用 T 和 V 爲獨立變數，則特性函數是 F，而有

$$\frac{\partial F}{\partial T}=-S,\quad \frac{\partial F}{\partial V}=-p, \tag{17}$$

$$U=F-T\frac{\partial F}{\partial T}. \tag{18}$$

方程(18)名爲亥姆霍茲方程，又名吉布斯、亥姆霍茲方程，方程(15)名爲吉布斯、亥姆霍茲方程。

亥姆霍茲第一個人應用這個方程(18)解決一個可逆電池的電動勢問題。設外加一反電動勢 $-E$，恰好幾乎抵消電池的電動勢，只使一無窮小的電荷 de 在放電的方向通過電池，外界對電池將作功 $-E\,de$。代入熱力學基本方程(15 節(20)式)得

$$dU=TdS-pdV-Ede. \tag{19}$$

假設電荷通過電池的過程是在溫度與壓强不變的情形下進行的，則(19)式可寫爲

$$d(U-TS+pV)=dG=-E\,de. \tag{20}$$

設當電荷 de 流過時，有 dN 克分子離子由陰極到陽極，每個克分子離子帶電荷 $z\mathscr{F}$，故

$$de=z\mathscr{F}\,dN, \tag{21}$$

其中 z 爲離子的化學價，$\mathscr{F}$ 爲法拉第常數，等於 96494 庫侖。用符號 Δ 表示一個克分子的改變，例如 $dG=\Delta G dN$。代入(20)，並用(21)，得

$$\Delta G=-z\mathscr{F}E. \tag{22}$$

這個公式把電動勢與吉布斯函數的改變聯繫起來了。在溫度和壓强不變的情形下，由(15)式得

$$\Delta H=\Delta G-T\frac{\partial}{\partial T}\Delta G, \tag{23}$$

其中 ΔH 是在溫度和壓强不變下一個克分子的焓改變，即 $dH=\Delta H dN$。把(22)式的 ΔG 代入(23)，得

$$\Delta H=z\mathscr{F}\left[T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p-E\right]. \tag{24}$$

這與 16 節(3)式相同，因爲由 $dH=H_e de$ 用 (21) 即可得 $\Delta H=z\mathscr{F}H_e$。由 11 節(7)式看出，ΔH 是一個克分子通過電池時所吸收的熱量(在沒有外加電動勢的情形下)，此時在電池中引起化學反應，故 ΔH 名爲反應熱(參閱 34 節)。(24)式給出反應熱與電動勢的關係，與實驗結果相合。由於電動勢可測量得較爲準確，公式 (24) 可用來作爲精密測定反應熱的方法之一。亥姆霍茲最初所得到的關係是用 T 和 V 爲獨立變數的，公式(24)應改爲

$$\Delta U=z\mathscr{F}\left[T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v-E\right], \tag{24'}$$

與(22)相當的是 $\Delta F=-z\mathscr{F}E$.

現在討論對表面張力的應用。設表面內能爲 U，表面熵爲 S，表面張力爲 σ，表面面積爲 A，則

$$dU=TdS+\sigma dA. \tag{25}$$

設 u 和 s 爲內能密度和熵密度，即

$$U=uA,\quad S=sA. \tag{26}$$

經驗指出，u 和 s 都只是溫度的函數，與 A 無關(注意我們現在有兩個獨立變數 T 和 A)。在(25)式中令 T 不變，得

$$udA=Ts\,dA+\sigma\,dA,$$

消去 dA, 得

$$\sigma=u-Ts=f=F/A. \tag{27}$$

這說明表面張力等於表面自由能密度。很容易看出，現在把 F 作爲 T 和 A 的函數，(18)式仍然可以用。用 A 除(18)，得

$$u=\sigma-T\frac{d\sigma}{dT}. \tag{28}$$

這個結果與 16 節(2)式完全一樣。

現在講理想氣體的熱力學函數。由 12 節(16)式和 17 節 (7) 式及 (8)式得

$$f=u-Ts=\int c_v dT-T\int c_v\frac{dT}{T}-RT\ln\ v+u_0-Ts_0, \tag{29}$$

$$\mu=u-Ts+pv=h-Ts$$

$$=\int c_p dT-T\int c_p\frac{dT}{T}+RT\ln p+h_0-Ts_0, \tag{30}$$

其中 f 爲一個克分子的自由能，μ 爲一個克分子的吉布斯函數，μ 又名爲化學勢。通常把(30)式簡寫爲①

$$\mu=RT(\varphi+\ln p), \tag{31}$$

其中 φ 是溫度的函數:

$$\varphi=\frac{1}{RT}\int c_p dT-\frac{1}{R}\int c_p\frac{dT}{T}+\frac{h_0}{RT}-\frac{s_0}{R}$$

$$=\frac{h_0}{RT}-\int\frac{dT}{RT^2}\int c_p dT-\frac{s_0}{R}. \tag{32}$$

這個式子裏的二重積分是由換部積分法求得的，即在下式中

$$uv=\int udv+\int vdu.$$

令 $u=1/T, v=\int c_p dT$.

用克分子數 N 乘(29)和(30)即得到 N 個克分子氣體的自由能和吉

① 在化學文獻上常用的形式是 $\mu=\mu^0+RT\ln p$, μ^0 與 φ 的關係是 $\mu^0=RT\varphi$。

布斯函數:

$$F=U-TS=-T\int\frac{dT}{T^2}\int c_v dT+U_0-TS_0-NRT\ln V, \quad (33)$$

$$G=H-TS=-T\int\frac{dT}{T^2}\int c_p dT+H_0-TS_0+NRT\ln p. \quad (34)$$

注意(33)和(34)兩式中的 S_0 各不相等(見 17 節)。

在一般實際問題中溫度範圍不大,氣體的比熱可以當作是常數,則(見 12 節(19)式及 17 節(11)式)

$$\left.\begin{aligned} h&=c_pT+a,\\ s&=c_p\ln T-R\ln p+b. \end{aligned}\right\} \quad (35)$$

故
$$\mu=h-Ts=c_pT(1-\ln T)-Tb+a+RT\ln p. \quad (36)$$

這也是(31)式的形式,不過 φ 改爲了

$$\varphi=\frac{a}{RT}-\frac{c_p}{R}\ln T+\frac{c_p-b}{R}. \quad (37)$$

假如溫度的範圍很大,比熱隨溫度而變的情形就必須考慮。通常把 c_p 分爲兩項,一項是常數,另一項隨溫度而變的數值較小,可以認爲是小的改正。常數項爲 c_p^0:

$$c_p^0=\lim_{T\to 0}c_p. \quad (38)$$

在 h 的積分中(12 節(16)式)取積分下限爲 $T=0$,得

$$h=\int_0^T c_p dT+h_0=c_p^0T+\int_0^T(c_p-c_p^0)dT+h_0. \quad (39)$$

在 s 的積分中(17 節(8)式)不能令積分下限爲 $T=0$,但在化爲下列形式後:

$$\int c_p\frac{dT}{T}=\int c_p^0\frac{dT}{T}+\int(c_p-c_p^0)\frac{dT}{T}=$$

$$=c_p^0\ln T+\int(c_p-c_p^0)\frac{dT}{T},$$

可以令積分下限爲 $T=0$。故

$$s=c_p^0\ln T+\int_0^T(c_p-c_p^0)\frac{dT}{T}-R\ln p+s_0. \tag{40}$$

由(39)和(40)組合仍然得到(31)式，不過 φ 改爲了

$$\varphi=\frac{h_0}{RT}-\frac{c_p^0}{R}\ln T-\int_0^T\frac{dT}{RT^2}\int_0^T(c_p-c_p^0)dT+\frac{c_p^0-s_0}{R}. \tag{41}$$

把(41)與(37)比較，看出(41)式中的二重積分是改正項。通常計算積分的方法是假設

$$c_p=c_p^0+\alpha T+\beta T^2. \tag{42}$$

代入(41)得

$$\varphi=\frac{h_0}{RT}-\frac{c_p^0}{R}\ln T-\frac{\alpha}{2R}T-\frac{\beta}{6R}T^2+\frac{c_p^0-s_0}{R}. \tag{43}$$

最後討論如何由實驗測得的關於物態方程和比熱的數據求吉布斯函數。由(13)的第二式求積分，得

$$G=\int V\,dp+f(T),$$

其中對 p 的積分在 T 爲常數時施行，$f(T)$ 爲一未定函數。對(15)式求微商，得

$$C_p=\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p=-T\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}. \tag{44}$$

應用上面 G 的公式得

$$C_p=-T\int\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}dp-Tf''(T).$$

代入(5)式，得 $$C_{p0}=-Tf''(T).$$

求積分兩次，得 $$f(T)=-\int dT\int C_{p0}\frac{dT}{T}.$$

故吉布斯函數爲

$$G=\int V\,dp-\int dT\int C_{p0}\frac{dT}{T}, \tag{45}$$

其中 C_{p0} 是在 $p=p_0$ 時的定壓熱容量。

23. 不可逆過程的熱力學第二定律的數學表述

在熱力學第二定律中引進的熵函數，能够對不可逆過程進行的方向作一判決，這就是：

當物體系由一個平衡態經絕熱過程到達另一平衡態，它的熵永不減少；如過程是可逆的，則熵的數值不變；如過程是不可逆的，則熵的數值增加。

這名爲熵增加原理。我們將根據卡諾定理導出這個結論。根據卡諾定理（見 15 節），任何一個熱機的效率不能大於工作於同樣兩個溫度之間的可逆熱機的效率，故

$$\eta=1-\frac{Q_2}{Q_1}\leqslant 1-\frac{T_2}{T_1}. \tag{1}$$

這個式中的等號只能適用於可逆熱機，一個不可逆熱機的效率總是小於可逆熱機的效率的。因爲一個不可逆熱機的工作物質所進行的過程一定是不可逆過程，假如不可逆機的效率等於可逆機的效率，則可把兩者配合起來工作，使不可逆機所作的功推動可逆機，不可逆機所吸收的熱量爲可逆機所放出，不可逆機所放出的熱量爲可逆機所吸收。這樣，不可逆機的工作物質在不可逆過程中所產生的效果就完全恢復了原狀而未引起其他變化。這個結果說明，原來我們所假設的不可逆過程實際是可逆過程，因此熱機也是可逆機。所以一個不可逆熱機的效率一定小於工作於同樣兩個溫度之間的可逆熱機的效率。

因爲(1)式中的 Q_1 和 Q_2 都是正的，則用 Q_1 乘，用 T_2 除，得

$$\frac{Q_1}{T_1}-\frac{Q_2}{T_2}\leqslant 0. \tag{2}$$

假如我們把吸收的熱量寫成 Q，把放出的熱量寫成 $-Q$，則(2)式應改寫爲

$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}\leqslant 0, \tag{2'}$$

其中 Q_1 是工作物質從熱源在溫度 T_1 所吸收的熱量，Q_2 是從熱源在溫度 T_2 所吸收的熱量。

現在討論一個較普遍的循環過程。假設一物體系在循環過程中與 n 個熱源接觸，吸收熱量各爲 $Q_1, \cdots, Q_n$，則可證明

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \leqslant 0, \tag{3}$$

其中 T_i 是第 i 個熱源的溫度。爲要證明(3)，我們假設① 另有一熱源在溫度 T_0，有 n 個可逆卡諾機，第 i 個卡諾機工作於 T_0 與 T_i 之間，從 T_0 吸收熱量 Q_{0i}，從 T_i 吸收熱量 $-Q_i$。卡諾機既然是可逆的，根據 15 節(13)式得

$$Q_{0i} = \frac{T_0}{T_i} Q_i.$$

對 i 加，得

$$Q_0 = \sum_{i=1}^{n} Q_{0i} = T_0 \sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i}. \tag{4}$$

當 n 個可逆卡諾機與物體系所進行的循環過程配合之後，n 個熱源所放出的熱量都又收回了，最後只剩下熱源 T_0 放出了熱量 Q_0，同時對外界作了功等於 Q_0。假如 Q_0 是正的，則違反了熱力學第二定律的開氏說法。因此必有 $Q_0 \leqslant 0$。因爲 $T_0 > 0$，故由(4)得(3)。

假如這個物體系所進行的循環過程是可逆的，則可令它向反向進行，Q_i 都變爲 $-Q_i$，(3)變爲

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{(-Q_i)}{T_i} \leqslant 0,$$

即

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \geqslant 0.$$

① 這個證明見 H. A. Lorentz, *Lectures on Theoretical Physics*, II (1927), p.21; 或 E. Fermi, *Thermodynamics* (1937), p.46。

要使(3)與這個不等式同時滿足，必有

$$\sum_{i=1}^{n}\frac{Q_i}{T_i}=0.$$

這個結果與15節所得的(17′)相同。

假如這個循環過程是不可逆的，則(3)式中的等號應取消。因爲假若不然，而有等號，則在上述證明中由(4)式得 $Q_0=0$，因而這個不可逆過程所產生的效果都已恢復原狀而未引起其他變化。這是不可能的。

對於一個更普遍的循環過程，顯然應把(3)式中的加號推廣爲積分號，得

$$\oint\frac{Q}{T}\leqslant 0, \tag{5}$$

其中 Q 是物體系在溫度 T 的熱源所吸收的微熱量。

現在考慮一個任意的不可逆過程，使物體系由某一平衡態（初態 P_0）到另一平衡態（終態 P）。假設一個任意的可逆過程正好能使物體系由終態回到初態，則這個可逆過程與原來的不可逆過程合起來構成一個循環過程。由於這個循環過程中有一段是不可逆的，所以總的說來這個循環過程是不可逆的。應用(5)式，取不等號，得

$$\int_{(P_0)}^{(P)}\frac{Q}{T}+\int_{(P)}^{(P_0)}\frac{Q_r}{T}<0,$$

其中 Q 是不可逆過程中所吸收的微熱量，Q_r 是可逆過程中所吸收的微熱量。根據15節(18)式得

$$\int_{(P)}^{(P_0)}\frac{Q_r}{T}=S_0-S,$$

其中 S_0 和 S 分別爲物體系在初態和在終態的熵。代入上式得

$$\int_{(P_0)}^{(P)}\frac{Q}{T}<S-S_0. \tag{6}$$

這是一個任意的不可逆過程所應遵守的不等式，是不可逆過程的熱力學第二定律的數學表述。

假如不可逆過程是絕熱的，則 $Q=0$，(6)式化爲

$$S>S_0. \tag{7}$$

這就是說，經過一個不可逆絕熱過程，熵的數值增加了。

在 15 節證明了，在可逆絕熱過程中熵的數值不變。反過來，假如在一個絕熱過程中熵的數值不變，則這個過程一定是可逆的。因爲，假若是不可逆的話，根據(7)式，熵的數值一定增加，這與熵的數值不變的前題違反。

假如不可逆過程是等溫的，則 T 可從(6)的積分中提出，用 T 乘，得

$$Q<T(S-S_0), \tag{8}$$

其中 Q 爲在等溫過程中物體系所吸收的熱量。由熱力學第一定律得(9 節(2′)式)

$$Q=U-U_0-W, \tag{9}$$

其中 U_0 和 U 分別爲物體系在初態和終態的內能，W 爲在過程中外界對物體所作的功。代入(8)式得

$$(U-TS)-(U_0-TS_0)<W,$$

即

$$F-F_0<W. \tag{10}$$

這就是說，經過一個不可逆等溫過程，物體系的自由能增加值小於外界對物體系所作的功。如果把小於號改爲等號，就是可逆過程，所以在可逆等溫過程中，自由能增加值等於外界對物體系所作的功。這是自由能的最重要的特性。

對於一個無限小的不可逆過程，(6)式化爲

$$Q<TdS, \tag{11}$$

再應用熱力學第一定律得

$$dU-W<TdS. \tag{12}$$

熵增加原理的一個通常說法是：一個孤立系的熵永不會減少。這

可以說是我們所證明的定理——在絕熱過程後熵不減少——的一個推論。因爲一個孤立系隨時間改變的過程與外界無關，自然不從外界吸收熱量，所以是一個絕熱過程。但是嚴格說來，這個推論並不完全正確，因爲在我們的理論中，熵函數只在平衡態有意義。一個孤立系在變化的時候不可能處在平衡態，在我們的理論中，它的熵沒有確定，因此就不能說，它的熵在增加。在統計物理學中對不平衡態的熵可以規定，也可證明孤立系的熵隨時間增加（玻耳茲曼 H 定理）。在不可逆過程的熱力學的初步理論中也可規定不平衡態的熵①，同時也能證明熵的增加。目前我們可以把我們的理論這樣推廣，就是把一個不處在平衡態的物體系分爲若干部分，使得每一部分都可近似地認爲處在平衡態，因而有熵函數存在，而令總的物體系的熵等於各部分的熵之和。顯然，這樣所規定的總熵在不可逆絕熱過程後必增加。因此，一個孤立系的熵永不會減少這一說法可以認爲是一個自然界的規律。

熵增加原理曾被有些人不正確地外推應用於整個宇宙而得到荒謬的"熱寂"的結論。他們說，整個宇宙是一個孤立系，因此整個宇宙的熵必趨於極大；必有一天，全宇宙的溫度都要達到均勻，而一切熱的變化都要停止，引到全宇宙的死亡。承認了這個說法，就會引到唯心的上帝創造世界的結論。整個宇宙如果向着溫度均勻的方向進行，那末它現在的溫度不平衡的狀態是曾經怎樣產生的呢？假如熱寂的說法不錯，則這個問題的答案不可免的要歸到一種不可知的"原始推動力"。這樣就爲宗教迷信中上帝創造世界的說法找到了根據。

這個荒謬推論的錯誤，在於把整個宇宙當作熱力學中所討論的孤立系。熱力學的定律建築在有限的空間和時間所觀察的現象上；熱力學裏所討論的孤立系並不是一個完全沒有外界的東西，而是一種理想的、把外界影響消去了的物體系。由熱力學裏所討論的孤立系到整個宇

① 見 М. А. Леонтович, *Введение в Термодинамику*, 119 頁；或 S. R. de Groot, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, p.9.

宙，是由一個小範圍內的有外界存在的物體系到一個無所不包的完全沒有外界存在的物體系，這兩種物體系在本質上是不同的，它們不僅在數量上有巨大的差別，而且在性質上有根本的不同。因此我們沒有根據把熱力學定律外推應用於整個宇宙。在統計物理學中我們將討論把宏觀規律應用到分子和原子時所發生的困難，從而指出由大到小而產生的物理規律的質變，即由經典理論轉到量子論。這是與現在所說的，由小到大，由有限空間到整個宇宙的情形相類似的。

恩格斯在"自然辯證法"中指出了"熱寂"說的謬誤。他根據運動守恆定律達到這個結論[①]："散射到太空中去的熱必須有可能以某種方法——闡明這種方法將是以後自然科學的課題——轉變爲另一種運動形態，在這種運動形態中它能够重新集結和活動起來"。恩格斯所提出的任務，自然科學家現在還沒有完成。

現在舉兩個例子，計算在不可逆絕熱過程後熵的增加值。第一個例子是焦耳的自由膨脹實驗(見 12 節)。假設氣體是理想氣體，在絕熱的自由膨脹由體積 V_1 到 V_2 時，內能不變，溫度也不變(因爲理想氣體的內能只是溫度的函數)。根據 17 節(9)式，即

$$S=\int C_v\frac{dT}{T}+NR\ln V+S_0,$$

熵的改變是

$$S_2-S_1=NR\ln\frac{V_2}{V_1}. \tag{13}$$

由於 V_2 大於 V_1，在自由膨脹之後熵增加了。

第二個例子是理想氣體的擴散。假設一容器中有一活門分爲兩部，一邊容積爲 V_1，一邊容積爲 V_2。設有 N_1 克分子氣體在 V_1 內，同時同一種氣體有 N_2 克分子在 V_2 內，兩邊溫度相等，但壓强 p_1 和 p_2 一般不等，而由理想氣體的物態方程確定：

① 恩格斯：自然辯證法(曹葆華等譯，1955)，19－20頁。

$$p_1=\frac{N_1RT}{V_1},\quad p_2=\frac{N_2RT}{V_2}. \tag{14}$$

在特殊情形下，當克分子數 N_1 和 N_2 適合關係 $N_1/V_1=N_2/V_2$ 時，則兩邊壓强相等。根據 17 節(8)及(10)式，兩邊的熵各爲

$$S_1=N_1\int c_p\frac{dT}{T}-N_1R\ln p_1+N_1s_0,$$

$$S_2=N_2\int c_p\frac{dT}{T}-N_2R\ln p_2+N_2s_0.$$

在活門未開時，理想氣體總的熵是兩者之和 S_1+S_2。當把活門打開讓氣體擴散時，由於整個氣體未作外功，同時過程是絕熱的，故內能不變，因而溫度不變。最後平衡態的壓强，根據物態方程，應爲

$$p=\frac{(N_1+N_2)RT}{V_1+V_2}. \tag{15}$$

根據 17 節(8)及(10)式，最後的熵應爲

$$S=(N_1+N_2)\int c_p\frac{dT}{T}-(N_1+N_2)R\ln p+(N_1+N_2)s_0.$$

故在擴散過程之後熵的改變爲

$$S-S_1-S_2=N_1R\ln p_1+N_2R\ln p_2-(N_1+N_2)R\ln p.$$

把(14)和(15)的壓强公式代入，得

$$S-S_1-S_2=R\Big\{N_1\ln\frac{N_1}{V_1}+$$

$$+N_2\ln\frac{N_2}{V_2}-(N_1+N_2)\ln\frac{N_1+N_2}{V_1+V_2}\Big\}. \tag{16}$$

在下列不等式中(證明見下)：

$$a^\alpha b^\beta<\left(\frac{\alpha a+\beta b}{\alpha+\beta}\right)^{\alpha+\beta}, \tag{17}$$

令 $a=V_1/N_1$, $b=V_2/N_2$, $\alpha=N_1$, $\beta=N_2$, 得

$$\left(\frac{V_1}{N_1}\right)^{N_1}\left(\frac{V_2}{N_2}\right)^{N_2}<\left(\frac{V_1+V_2}{N_1+N_2}\right)^{N_1+N_2},$$

取對數即得

$$S-S_1-S_2>0.$$

這說明在擴散以後熵的數值增加了。

在特殊情形下，當 $N_1/V_1=N_2/V_2$ 時，熵的數值不變，即 $S=S_1+S_2$。在這個情形下，由 (14) 和 (15) 得 $p_1=p_2=p$。故同樣氣體在相等的溫度和壓强下混合時，熵的數值不變。

以上所討論的是一種氣體擴散的情形，關於不同種類的氣體的擴散情形將在 38 節討論。

現在給不等式(17)一個證明。設兩個正數 a_1, a_2 不相等，則

$$a_1a_2=\left(\frac{a_1+a_2}{2}\right)^2-\left(\frac{a_1-a_2}{2}\right)^2<\left(\frac{a_1+a_2}{2}\right)^2.$$

由此推廣得

$$a_1a_2a_3a_4<\left(\frac{a_1+a_2}{2}\right)^2\left(\frac{a_3+a_4}{2}\right)^2<\left(\frac{a_1+a_2+a_3+a_4}{2}\right)^4.$$

再推廣得

$$a_1a_2\cdots a_{2^m}<\left(\frac{a_1+a_2+\cdots+a_{2^m}}{2^m}\right)^{2^m}. \tag{18}$$

設 n 爲一小於 2^m 的整數。令 $a=(a_1+a_2+\cdots+a_n)/n$，並令 $b_1=a_1$, $b_2=a_2, \cdots, b_n=a_n$; $b_{n+1}=b_{n+2}=\cdots=b_{2^m}=a$,

則應用(18)式，把(18)式中的 $a_1, \cdots, a_{2^m}$ 改爲 $b_1, \cdots, b_{2^m}$，得

$$a_1a_2\cdots a_na^{2^m-n}<\left(\frac{b_1+b_2+\cdots+b_{2^m}}{2^m}\right)^{2^m}=$$

$$=\left(\frac{na+(2^m-n)a}{2^m}\right)^{2^m}=a^{2^m},$$

即

$$a_1a_2\cdots a_n<a^n=\left(\frac{a_1+a_2+\cdots+a_n}{n}\right)^n. \tag{19}$$

若

$$a_1=a_2=\cdots=a_{p_1}=b_1, \quad a_{p_1+1}=\cdots=a_{p_1+p_2}=b_2, \cdots,$$

$$p_1+p_2+\cdots p_m=n,$$

則(19)式變爲

$$b_1^{p_1}b_2^{p_2}\cdots b_m^{p_m}<\left(\frac{p_1b_1+p_2b_2+\cdots+p_mb_m}{p_1+p_2+\cdots+p_m}\right)^{p_1+p_2+\cdots+p_m}. \tag{20}$$

在(20)中令 $b_1=a$, $b_2=b$, $p_1=\alpha$, $p_2=\beta$, $p_3=\cdots=p_m=0$, 即得(17)式。

若令 $$q_1=\frac{p_1}{p_1+p_2+\cdots+p_m},\quad q_2=\frac{p_2}{p_1+p_2+\cdots+p_m},\cdots,$$

$$q_m=\frac{p_m}{p_1+p_2+\cdots+p_m},$$

則
$$q_1+q_2+\cdots+q_m=1, \tag{21}$$

而(20)式化爲

$$b_1^{q_1}b_2^{q_2}\cdots b_m^{q_m}<q_1b_1+q_2b_2+\cdots+q_mb_m. \tag{22}$$

當 $b_1=b_2=\cdots=b_m$ 時,則不等式不眞,而變爲等式。

*24. 普朗克的熵定理證明

上一節所敍述的熵增加原理的證明是從卡諾定理出發的。在證明中，用了比較複雜的循環過程，而這不是必需的。現在準備講兩個證明,其中不用複雜的循環過程,只討論絕熱過程。這兩個證明一個是普朗克的,在本節講;一個是喀喇氏的，在下節講。這兩個證明還有一個優點,就是把絕對溫度與熵函數兩個物理量聯繫得更緊密:絕對溫度是積分除數，熵函數是積分除數所引出的全微分方程的解；另一方面,由絕對溫度是正的性質引導到熵的增加。由普遍的微分方程的積分除數所規定的絕對溫度，比用一個特殊的循環過程——卡諾循環——中所吸收的熱量來規定的顯然是優越得多，因爲前者的普遍性使得它能應用到各種實際問題上來解決絕對溫標的問題。

我們把熵函數的存在,絕對溫標的引進,和熵增加原理合起來名爲熵定理:

熵定理——任何一個物體系在平衡態有一個態函數 S，叫做它的熵,滿足微分方程

$$TdS=dU-W,$$

其中 T 爲一溫度的正函數,與物體系的性質無關,叫做絕對熱力學溫度

(簡稱絕對溫度)，U 爲內能，W 爲外界在微小的可逆過程中對物體系所作的微功，它的普遍形式是

$$W=Y_1\,dy_1+\cdots+Y_r\,dy_r.$$

當物體系經一個絕熱過程由一態到另一態，如過程是可逆的時，它的熵不變，如過程是不可逆的時，它的熵增加。

下面我們敍述普朗克的證明①。這個證明以熱力學第二定律的普朗克說法爲基礎，這個說法是(見 14 節)：

不可能造一個機器，在循環動作中把一重物升高而同時使一熱庫冷却。

假設我們所討論的物體是由有限數 n 個簡單均勻物體所組成的，每個物體的平衡態可用兩個獨立變數描寫。在本節末我們將討論如何推廣到更普遍的物體系。除這 n 個物體外，還假設有一重量 G，它的作用是對這些物體作功，在作功中它改變離地面的高度 h。這些物體和重量合在一起構成一個孤立系。設在某一態，這 n 個物體的內能分別爲 $U_1, U_2, \cdots, U_n$，總內能爲 U：

$$U=U_1+U_2+\cdots+U_n,$$

同時重量在高度 h，則總的能量是 $U+Gh$。設在另一態，物體系總內能爲 $U'=U_1'+U_2'+\cdots+U_n'$，同時重量在高度 h'，則總的能量是 $U'+Gh'$。由於物體系與重量合在一起是一個孤立系，故總的能量不變，而有

$$U+Gh=U'+Gh'. \qquad (1)$$

我們已經假設每一個物體的平衡態可用兩個獨立變數描寫，假如選這兩個獨立變數爲體積 V 和溫度 ϑ，則物體 i 的獨立變數是 V_i, ϑ_i。物體 i 的內能 U_i 和壓强 p_i 都是 V_i 和 ϑ_i 的函數，這些函數已由溫度的測量(指物態方程)和熱力學第一定律所確定。

現在討論這個物體系通過重量的作用由某一初態經絕熱過程到某

① 見 M. Planck, *Sitz. Berlin* 30 (1926), 453; *Thermodynamik* (9. Auf., 1930), §116—§136; *Theory of Heat*, §40—§47。

一終態。

首先假設初態與終態的分別僅僅是由於一個物體發生了變化，比如說是第一個物體。爲簡單起見，把描寫這個物體的變數和函數上所有脚號 1 都省去，例如 U_1 省爲 U, V_1 省爲 V，等。設這個物體和重量在初態時有 V,ϑ,U,h；在終態時有 V',ϑ',U',h'；其中 U,U',h,h' 滿足方程(1)。要使這個物體由初態到終態，第一步使它經一準靜態絕熱過程由初態到一居間態 V^*,ϑ^*,U^*，同時重量在作功之中由高度 h 到 h^*，並使這個過程達到這樣地步，恰好 V^* 等於終態的體積 V'。由能量守恆定律得

$$U+Gh=U^*+Gh^*.$$

用(1)式代入，得 $U'+Gh'=U^*+Gh^*$，或

$$U'-U^*=G(h^*-h'). \tag{2}$$

根據熱力學第一定律，在準靜態絕熱過程中態的變化應滿足下列微分方程

$$dU+pdV=\left(\frac{\partial U}{\partial V}+p\right)dV+\frac{\partial U}{\partial\vartheta}d\vartheta=0. \tag{3}$$

在微分方程的理論中證明了，一個包含兩個獨立變數的微分式子必有一積分因子使之變爲一完整微分。應用這個結果到(3)式，得

$$dU+pdV=\lambda\,dS, \tag{4}$$

其中 dS 爲一完整微分，λ 爲一積分除數；S 和 λ 都是獨立變數 V,ϑ 的函數。根據微分方程的理論，有無窮多個積分因子，因此有無窮多個 λ。我們假設有可能找到一個 λ，它的數值永遠是正的。把(4)式代入(3)式，求積分，得

$$S=C,$$

C 爲一積分常數。這個結果說明，在準靜態絕熱過程中，S 的值保持不變。故

$$S=S^*. \tag{5}$$

由(4)式得知 S 是獨立變數 V 和 ϑ 的函數，同樣，S^* 是 V^* 和 ϑ^* 的函數。

因爲我們假設了 $V^*=V'$，故由(5)式得到在 ϑ, V, V' 有給定值的情形下 ϑ^* 的值。又因 U^* 是 V^* 和 ϑ^* 的函數，故 U^* 的值也定了。現在我們看 U^* 與終值 U' 相較有些什麼可能。

（甲） 假定 $U^*=U'$。在這個情形下，由於在實際問題中 U 是 ϑ 的單值函數，而且反過來 ϑ 也是 U 的單值函數，故 ϑ^* 必與 ϑ' 相等。因此，居間態 V^*, ϑ^* 成了終態 V', ϑ'。根據 (2) 式得 $h^*=h'$。所以終態可由一準靜態絕熱過程達到。既然居間態就是終態，必有 $S^*=S'$。由(5)式得 $S=S'$，故 S 的值不變。我們曾經指出，準靜態過程是可逆的，所以在可逆絕熱過程中 S 的值不變。

（乙） 假定 $U^*<U'$。在這個情形下，由 (2) 式得 $h^*>h'$。我們可以利用像焦耳求熱功當量實驗的辦法，讓重量由高度 h^* 下降到 h'，而使物體的內能由 U^* 增加到 U'。所以終態可以用這樣一個不可逆過程達到。在這個不可逆過程中，體積不變。根據(4)式(讀者自己想想，爲什麼(4)式可以用)，由 $dV=0$ 及 $\lambda>0$ 得 dU 與 dS 同號，故由 $U^*<U'$ 得 $S^*<S'$。代入(5)式，得

$$S<S'.$$

由此可以得出結論，經過一不可逆絕熱過程後，S 的值增加了。

（丙） 假定 $U^*>U'$。在這個情形下，由 (2) 式得 $h^*<h'$。根據熱力學第二定律的普朗克說法，終態不可能達到。用與上面情形（乙）相同的考慮，得 dU 與 dS 同號，因而 $S^*>S'$，即得 $S>S'$。由此可以得出結論，一個使 S 減少的絕熱過程是不可能實現的。

總結上面三種情形，熵定理已經在一個特殊情形下證明了。這個特殊情形是 n 個物體中只有一個物體發生了變化。定理的證明還不完全，同時，絕對溫度也還未引進。

順帶提一句，一個理想氣體向眞空自由膨脹的過程也引起 S 的增加，因爲在這個過程中 $dU=0$, $dV>0$，故由(4)得 $dS>0$。根據上面已經證明的結果，這個過程的逆過程需要使 S 減少，所以是不可能的。

其次，假設我們所討論的物體系在經歷絕熱過程後，初態與終態的分別是由於兩個物體的狀態起了變化。設在初態時這兩個物體和重量的變數爲 $V_1, \vartheta_1, U_1, S_1$; $V_2, \vartheta_2, U_2, S_2$; h; 在終態時爲 $V_1', \vartheta_1', U_1', S_1'$, $V_2', \vartheta_2', U_2', S_2'$; h'; 其中 U_1 和 S_1 是 V_1 和 ϑ_1 的確定的函數；同樣，U_1'; $S_1', U_2, S_2, U_2', S_2'$ 也是確定的函數。能量方程(1)目前化爲

$$(U_1'+U_2')-(U_1+U_2)=G(h-h'). \tag{6}$$

現在要想把這兩個物體，通過重量的作用，從初態變到終態去，我們首先對第一個物體單獨進行準靜態絕熱過程，使它的溫度變爲 ϑ_2。在這一段過程中 S_1 不變。然後令兩個物體互相接觸。由於這兩個物體的溫度已經相同，他們接觸後將不會改變平衡態。在兩個物體已經接觸以後，對他們施行準靜態絕熱過程，在過程進行之中他們的溫度將始終保持相同。根據熱力學第一定律，在這個過程中這兩個物體的態的改變應滿足下列微分方程

$$dU_1+dU_2+p_1\,dV_1+p_2\,dV_2=0,$$

再用(4)式到每個物體，得

$$\lambda_1\,dS_1+\lambda_2\,dS_2=0. \tag{7}$$

這個微分方程指出，在過程進行中三個獨立變數 V_1, V_2, ϑ 有一個關係我們將證明，這個關係可以表爲

$$F(S_1, S_2)=C, \tag{8}$$

其中 C 爲一任意常數，是微分方程(7)的積分常數。

爲要證明 (8) 式，我們把三個獨立變數 V_1, V_2, ϑ 換爲 S_1, S_2, ϑ；所要證明的是，(7)式的普遍解是(8)，其中不含 ϑ。換句話說，我們要證明的是，在準靜態絕熱過程中，當 S_1 具有某一數值時，S_2 將具有某一相應的一定數值，不管 ϑ 的數值如何。設在準靜態絕熱過程進行中，當 S_1 爲 S_1^0 時，S_2 適爲 S_2^0，這時我們說，這兩個物體各在 Z_1^0 態及 Z_2^0 態。設在過程繼續進行以後，S_1 又變爲 S_1^0，但 S_2 則變爲 S_2'，與 S_2^0 不同，這時我們說，這兩個物體各在 Z_1' 態及 Z_2' 態。現在把兩個物體分開。

根據前面關於一個物體的討論，我們知道第一個物體可以用可逆絕熱過程由 Z_1' 態回到 Z_1^0 態。現在，既然 $S_2' \neq S_2^0$，那末第二個物體就不能經可逆絕熱過程由 Z_2' 態回到 Z_2^0 態。但是，兩個物體在一起所進行的是可逆絕熱過程，而在分開以後第一個物體已由可逆絕熱過程恢復原狀，只剩下第二個物體了。現在變成只是一個物體的問題了。根據前面所已經證明的關於一個物體改變的結果，Z_2' 態與 Z_2^0 態必須有相等的 S_2 值，否則就不可能用可逆絕熱過程由 Z_2^0 到達 Z_2'。我們的假設 $S_2' \neq S_2^0$ 與這個結果矛盾，所以必有 $S_2' = S_2^0$。這就說明，當 S_1 具有某一定的數值時，S_2 必同時具有相應的一定的數值，因此他們之間必有一定的關係，不含 ϑ。這樣就證明了(8)式。

我們現在進一步根據(8)式來討論微分方程(7)的解。(8)式所滿足的微分方程是

$$\frac{\partial F}{\partial S_1} dS_1 + \frac{\partial F}{\partial S_2} dS_2 = 0.$$

這個方程必須與(7)式等效，因此他們的係數一定成比例：

$$\frac{1}{\lambda_1}\frac{\partial F}{\partial S_1} = \frac{1}{\lambda_2}\frac{\partial F}{\partial S_2}.$$

在選 S_1, S_2, ϑ 爲獨立變數之後，λ_1 是 S_1 和 ϑ 的函數，λ_2 是 S_2 和 ϑ 的函數。上面的方程，在寫成下列形式後：

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{\partial F}{\partial S_1} \Big/ \frac{\partial F}{\partial S_2},$$

說明 λ_1/λ_2 只是 S_1 和 S_2 的函數，與 ϑ 無關。因此 λ_1 和 λ_2 一定可表爲下列形式：

$$\lambda_1 = \Theta(\vartheta) f_1(S_1), \quad \lambda_2 = \Theta(\vartheta) f_2(S_2), \tag{9}$$

包含一個共同的溫度函數 $\Theta(\vartheta)$。我們將引進一個絕對熱力學溫度 T：

$$T = C\Theta(\vartheta), \tag{10}$$

並選擇常數 C 使 $T > 0$。絕對溫度的完全確定需要給定某一特定溫度的數值(例如水的三相點)，或某二特定溫度的差(例如介汽點與冰點的差

爲 100)。由(9)式看出，不同的物體有相同的 $\Theta(\vartheta)$，所以絕對溫度是與物體的性質無關的。

在微分方程的理論中，證明積分因子有某種程度的任意性。根據這個理論，我們可以把積分因子 λ_1 及 λ_2 完全確定，只要令 $f_1(S_1)=f_2(S_2)=C$ 就行了。在這個選擇之下得

$$\lambda_1=\lambda_2=T. \tag{11}$$

代入(7)式，得 $dS_1+dS_2=0$，

其積分爲 $$S_1+S_2=C. \tag{12}$$

這就是(8)式在選擇 λ_1 和 λ_2 滿足(11)的情形下的具體形式。在這個情形下，我們令 S_1+S_2 爲兩個物體所組成的物體系的熵。現在我們看到，$T>0$ 的假設引導到 $\lambda_1>0$，$\lambda_2>0$。

現在繼續講熵定理的證明。假設兩個物體在一起所進行的可逆絕熱過程達到一個居間態，相應的變數爲 $S_1^*, S_2^*, \vartheta^*$，同時重量的高度爲 h^*，並假設恰好 $S_1^*=S_1'$。現在把兩個物體分開。根據前面所已經證明的關於一個物體的熵定理，第一個物體可由可逆絕熱過程達到終態。現在只有第二個物體的狀態與終態有所不同了。根據所已證明的定理，第二個物體能否到達終態，取決於 S_2^* 與 S_2' 的關係。若 $S_2'=S_2^*$，則終態可用可逆絕熱過程達到；若 $S_2'>S_2^*$，則終態可用不可逆絕熱過程達到；若 $S_2'<S_2^*$，則終態不能用絕熱過程達到。由(12)式得

$$S_1+S_2=S_1^*+S_2^*.$$

今已令 $S_1^*=S_1'$，故 $$S_1+S_2=S_1'+S_2^*,$$

或 $$S_2^*=S_1+S_2-S_1'.$$

由此，終態可用絕熱過程達到的條件，即 $S_2^*\leqslant S_2'$，可寫爲

$$S_1+S_2\leqslant S_1'+S_2'. \tag{13}$$

這樣就證明了熵定理關於兩個物體的情形，同時也證明了絕對溫度作爲一個積分除數而出現。

最後討論 n 個物體的普遍情形。設初態爲 $V_1, \vartheta_1, V_2, \vartheta_2, \cdots, V_n, \vartheta_n$；

終態爲 $V_1', \vartheta_1', V_2', \vartheta_2', \cdots, V_n', \vartheta_n'$。先單獨對第一個物體進行可逆絕熱過程使其溫度變爲 ϑ_2，再把第一個物體與第二個物體放在一起進行可逆絕熱過程使 S_1 變爲 S_1'，然後把兩個物體分開。這樣就可以用可逆絕熱過程使第一個物體到達終態。其次對第二個物體進行可逆絕熱過程使它的溫度變爲 ϑ_3，再把它與第三個物體放在一起進行可逆絕熱過程使 S_2 變爲 S_2'，然後把兩個物體分開。這樣就可以用可逆絕熱過程使第二個物體到達終態。以後，依次對第三、第四等物體進行同樣的手續，通過一連串的可逆絕熱過程，把第三、第四，一直到把第$(n-1)$個物體都放到終態去。在這一連串的手續中，每換一個物體都有一個居間態。用星號表示居間態，則在這一連串的過程中，各個物體的熵的關係爲

$$S_1+S_2=S_1'+S_2^*,$$

$$S_2^*+S_3=S_2'+S_3^*,$$

$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

$$S_{n-1}^*+S_n=S_{n-1}'+S_n^*.$$

把這些方程相加，得

$$S_1+S_2+\cdots+S_n=S_1'+S_2'+\cdots+S_{n-1}'+S_n^*,$$

或

$$S_n^*-S_n'=\sum_{i=1}^{n}S_i-\sum_{i=1}^{n}S_i'. \tag{14}$$

經過這一連串的可逆絕熱過程之後，前 $n-1$ 個物體都已到達終態，只剩下第 n 個物體在一個居間態，它的熵滿足(14)式。用已經證明了的關於一個物體的熵定理，得知要把最後第 n 個物體用絕熱過程送到終態，必須 $S_n^*\leqslant S_n'$。代入(14)式，得

$$\sum_{i=1}^{n}S_i\leqslant\sum_{i=1}^{n}S_i', \tag{15}$$

其中等號相當於可逆絕熱過程，不等號相當於不可逆絕熱過程。這樣就完成了熵定理的證明，只要我們以 $\sum_{i=1}^{n}S_i$ 作爲 n 個物體所組成的物體系的熵的定義。

在上面的證明中還有一個缺點，就是把每個物體限制爲用兩個獨立變數描寫的均勻物質。杉田元宜[①]證明可以把普朗克的證明方法推廣到普遍的物體，其大意如下。設有兩個物體放在一起進行可逆絕熱過程，第一個物體的平衡態由 $r+1$ 個變數 $y_1, y_2, \cdots, y_r, \vartheta$ 描寫，第二個物體由兩個變數 V, ϑ 描寫。在可逆絕熱過程中這些變數應滿足下列關係

$$dU_1+dU_2-Y_1\,dy_1-Y_2\,dy_2-\cdots-Y_r\,dy_r+p\,dV=0. \qquad (16)$$

由普朗克理論得知 $dU_2+pdV=TdS_2$，故(16)式化爲

$$dU_1-Y_1\,dy_1-\cdots-Y_r\,dy_r+T\,dS_2=0. \qquad (17)$$

根據本節中(8)式的證明得知，當第一個物體具有某一定的狀態 $(y_1, \cdots, y_r, \vartheta)$ 時，S_2 必須具有相應的一定的值。因此，在兩個物體在一起所進行的可逆絕熱過程中，S_2 是 $y_1, \cdots, y_r, \vartheta$ 的確定的函數。但是，在這個過程中，$r+1$ 個變數 $y_1, \cdots, y_r, \vartheta$ 是可以獨立地改變的。這樣，(17)式就說明了，T 同時也是第一個物體的微分式 $dU_1-Y_1\,dy_1-\cdots-Y_r\,dy_r$ 的積分除數，使它變爲完整微分 $-dS_2(y_1, \cdots, y_r, \vartheta)$。所以可以引進熵函數 S_1，令

$$dU_1-Y_1\,dy_1-\cdots-Y_r\,dy_r=T\,dS_1. \qquad (18)$$

這樣就證明了一個任意物體系的熵函數的存在。

*25. 喀喇氏的熵定理證明

喀喇氏的熵定理證明[②]是從熱力學第二定律的喀喇氏說法出發的，這個說法是(見 14 節)：

在一個物體系的任一給定的平衡態的附近總有這樣的態存在，從給定的態出發不可能經絕熱過程達到。

在證明熵定理之前(熵定理見 24 節，不再重寫)，先證明下列預備

① M. Sugita, *Proc. Phys.-Math. Soc. Japan* 15 (1933), 108–113.

② 見 C. Carathéodory, *Math. Ann.* 67 (1909), 355. 參閱 M. Born, *Phys. Zeit.* 22 (1921), 218, 249, 282; A. Landé, *Handbuch der Physik* 9 (1926), 281。

定理:

預備定理——給定一線性微分式 $\Omega=\sum_{i=1}^{n}X_i\,dx_i$, **其中** X_i **是** $x_1,\cdots,x_n(n>2)$ **的連續且可導的函數。假如在任一點** $(x_1,\cdots,x_n)$ **的附近,有這樣的點存在,不能用** $\Omega=0$ **的積分曲線把它與給定點連起來,則** Ω **必有積分因子。**

設 $x_i=\xi_i(u)$ 爲一曲線的參數方程。若函數 $\xi_i(u)$ 滿足微分方程

$$\sum_i X_i\frac{d\xi_i}{du}=0,$$

則此曲線稱爲 $\Omega=0$ 的積分曲線。這一類的曲線有無窮多個，一個例子是

$$x_i=a_i\ (i\geqslant 3),\quad f(x_1,x_2,a_3,\cdots,a_n)=a,$$

其中 a_i 是任意常數，$f=a$ 是 $X_1\,dx_1+X_2dx_2=0$ 的積分，在求積分時 $x_i(i>2)$用常數 a_i 代入。

在證明這個預備定理之前,先說明爲什麼提出變數的數目 n 大於2的條件。假如只有一個變數 x,則 $\Omega=X\,dx$ 已經是一完整微分,而且任意一個 x 的函數乘上都使 Ω 保持爲完整微分。若有兩個變數 x,y,一般說來，$\Omega=X\,dx+Y\,dy$ 不是一個完整微分，但總有無窮多個積分因子可使它變爲完整微分。所以，$n=1$ 和 $n=2$ 的情形,不需要任何條件就有積分因子。若有三個變數，$\Omega=X\,dx+Y\,dy+Z\,dz$ 一般是沒有積分因子的。例如

$$\Omega=x\,dy+k\,dz,$$

其中 k 是一個常數，x,y,z 是三個獨立變數,就沒有積分因子。假如不然,設有一積分因子 $1/\lambda$ 使 $\Omega=\lambda\,d\varphi$,則將有

$$\lambda\frac{\partial\varphi}{\partial x}=0,\ \lambda\frac{\partial\varphi}{\partial y}=x,\ \lambda\frac{\partial\varphi}{\partial z}=k.$$

第一個方程指出 φ 不含 x，第三個方程接着指出 λ 也不含 x。這樣，第二個方程就不可能成立了。所以 Ω 不能有積分因子。另外一個簡單的沒有積分因子的例子是

$$\Omega = -y\,dx + x\,dy + k\,dz.$$

假如用極坐標，則前兩項變爲 $r^2 d\theta$，這個例子就與第一個例子相同了。

預備定理的證明——考慮一個任意的二維簇 $\mathscr{M}_2$，由下列參數方程規定：

$$x_i = f_i(u, v), \quad (i = 1, 2, \cdots, n).$$

在 $\mathscr{M}_2$ 上的積分曲線必滿足微分方程 $U\,du + V\,dv = 0$，其中

$$U = \sum_i X_i \frac{\partial f_i}{\partial u}, \qquad V = \sum_i X_i \frac{\partial f_i}{\partial v}.$$

這個方程必有一積分因子（因爲只有兩個變數 u, v），由此可知，在 $\mathscr{M}_2$ 上經過一點只有唯一的一個積分曲線。

假設預備定理上所說的條件已經滿足。令 Q 爲一點，不能用積分曲線把它與一給定點 P 連起來。這樣一點 Q 可簡稱爲不可及點。設 $\mathscr{G}$ 爲一經過 P 點的直線，並假設 $\mathscr{G}$ 的線段微分 dx_i 在 P 點不使 $\Omega = 0$。我們可證明，在 $\mathscr{G}$ 上 P 點的附近有不可及點。爲了證明這一點，作一二維平面 $\mathscr{E}$ 通過 Q 點和 $\mathscr{G}$ 線。在 $\mathscr{E}$ 上經過 Q 點只有一個積分曲線。設這個曲線交 $\mathscr{G}$ 於 R 點。Q 點既然是不可及的，R 點也必是不可及的。Q 點既然在 P 點的附近，則 R 點也必在 P 點的附近。

作另一直線 $\mathscr{G}'$ 與 $\mathscr{G}$ 平行，並且離 $\mathscr{G}$ 很近。通過 $\mathscr{G}$ 和 $\mathscr{G}'$ 作一二維柱面 $\mathscr{C}$，它的輪廓可以任意。在 $\mathscr{C}$ 上經過 P 點的積分曲線與 $\mathscr{G}$ 交於 M 點。在通過 $\mathscr{G}$ 和 $\mathscr{G}'$ 的另一柱面 $\mathscr{C}'$ 上，經過 M 點的積分曲線一定與 $\mathscr{G}$ 交於 P 點。假如不然，設與 $\mathscr{G}$ 交於 N 點，則由於 $\mathscr{C}'$ 可連續地變爲 $\mathscr{C}$，N 點將沿 $\mathscr{G}$ 線連續地變爲 P，那末在 $\mathscr{G}$ 線上 P 點的附近就沒有不可及點了。這違反上面所已經證明的結果，即在 $\mathscr{G}$ 上 P 點的附近有不可及點。這樣也同時證明了，經過 P 點在任意一個通過 $\mathscr{G}$ 和 $\mathscr{G}'$ 的柱面 $\mathscr{C}$ 上的積分曲線必經過 $\mathscr{G}'$ 上的 M 點。當柱面 $\mathscr{C}$ 改變時，通過 P 和 M 兩點的積分曲線隨着改變而描畫出一個曲面。因爲 $\mathscr{C}$ 可能

有 $n-2$ 維的改變，這些積分曲線所描畫成的曲面將是一個 $(n-1)$ 維簇。當 P 點改變時，得到一組這一類的曲面，可用下式表出

$$\varphi(x_1, \cdots, x_n) = C,$$

其中 C 爲一任意常數。因爲所有的積分曲線都在這些曲面上，則 $\Omega=0$ 必然與 $d\varphi=0$ 相當。這只有在 $\Omega=\lambda\, d\varphi$ 時才有可能。於是預備定理得到證明。

熵定理的證明——首先證明熵函數的存在。根據熱力學第二定律的喀喇氏說法，在任一給定態的附近有不能經絕熱過程達到的態。由此可知，一定有不能經準靜態絕熱過程達到的態。在一個準靜態過程中所吸收的微熱量是

$$Q = dU - W = dU - \sum_{l=1}^{r} Y_l\, dy_l. \tag{1}$$

一個準靜態絕熱過程滿足微分方程 $Q=0$，Q 由 (1) 式所定。根據預備定理，既然在任一態的附近都有不可及態，則 Q 必有積分因子使

$$Q = \lambda\, d\varphi. \tag{2}$$

很顯然，λ 和 φ 都還沒有完全確定。假如令 $\lambda=\lambda_1 f'(\varphi)$，$f(\varphi)=\varphi_1$，$f(\varphi)$ 爲一任意函數，則(2)式化爲

$$Q = \lambda_1\, d\varphi_1. \tag{2'}$$

這說明 λ_1 也是一個積分除數。

第二步證明絕對溫度的存在。今設 λ 已選定，則 φ 也隨着定了。我們選 φ 爲一獨立變數，和 $y_1, \cdots, y_r$ 一起作爲描寫平衡態的變數，而把 λ 和內能 U 作爲 $\varphi, y_1, \cdots, y_r$ 的函數。把(2)代入(1)，得

$$dU = \lambda\, d\varphi + \sum_{l=1}^{r} Y_l\, dy_l. \tag{3}$$

這個方程把 U 的微分表爲獨立變數 $\varphi, y_1, \cdots, y_r$ 的微分的線性關係。現在假設我們所考慮的物體系是兩個子系所組成的，第一個子系的變數爲 φ_1, y_l $(l=1, 2, \cdots, r)$；第二個子系的變數爲 φ_2, z_m $(m=1, 2, \cdots, s)$。

相當於(1),(2)兩式有

$$Q_1=dU_1-W_1=\lambda_1\,d\varphi_1,\quad Q_2=dU_2-W_2=\lambda_2\,d\varphi_2.$$

把兩個子系放在一起，使達到平衡，則合併以後的總物體系的 Q 應等於兩者之和，而且也應有積分因子使它成爲 $Q=\lambda\,d\varphi$。故由 $Q=Q_1+Q_2$ 得

$$\lambda\,d\varphi=\lambda_1\,d\varphi_1+\lambda_2\,d\varphi_2. \tag{4}$$

今兩個子系既互爲平衡，必有共同的溫度 ϑ。用 ϑ 爲獨立變數以代替 y_l 和 z_m 中的各一個，比方說 y_1 和 z_1，則 λ_1 變爲 $\varphi_1,\vartheta,y_2,\cdots,y_r$ 的函數，λ_2 變爲 $\varphi_2,\vartheta,z_2,\cdots,z_s$ 的函數。方程(4)指出，φ 只是 φ_1 和 φ_2 的函數，與 ϑ,y_l,z_m $(l=2,\cdots,r;m=2,\cdots,s)$無關。這是

$$d\varphi=\frac{\partial\varphi}{\partial\varphi_1}d\varphi_1+\frac{\partial\varphi}{\partial\varphi_2}d\varphi_2+\frac{\partial\varphi}{\partial\vartheta}d\vartheta+\sum_{l=2}^{r}\frac{\partial\varphi}{\partial y_l}dy_l+\sum_{m=2}^{s}\frac{\partial\varphi}{\partial z_m}dz_m.$$

與(4)式比較的直接結果。因此，由(4)式得知 λ_1/λ 和 λ_2/λ 也只是 φ_1 和 φ_2 的函數。但 λ_1 本來與 z_m 無關，今 λ_1/λ 也與 z_m 無關，故 λ 必與 z_m 無關。同樣，由 λ_2 和 λ_2/λ 與 y_l 無關，得知 λ 必與 y_l 無關。由此可見，λ 只是 $\varphi_1,\varphi_2,\vartheta$ 的函數，而由此推論得 λ_1 只是 φ_1 和 ϑ 的函數，λ_2 只是 φ_2 和 ϑ 的函數。今已知 λ_1/λ 和 λ_2/λ 與 ϑ 無關，故 λ_1/λ_2 也與 ϑ 無關。由此得知 λ_1 和 λ_2 必可表爲下列形式:

$$\lambda_1=\Theta(\vartheta)\Phi_1(\varphi_1),\quad \lambda_2=\Theta(\vartheta)\Phi_2(\varphi_2),$$

其中 $\Theta(\vartheta)$ 爲一共同的溫度函數。令絕對溫度 T 和熵 S 由下式規定:

$$T=C\Theta(\vartheta),\quad S_1=\frac{1}{C}\int\Phi_1\,d\varphi_1,\quad S_2=\frac{1}{C}\int\Phi_2\,d\varphi_2, \tag{5}$$

其中 C 是一常數，可選擇其值使 $T_1-T_0=100$。把(5)式代入(4)式，得

$$\lambda\,d\varphi=T(dS_1+dS_2)=T\,dS,$$

其中

$$S=S_1+S_2.$$

這個公式說明兩個子系相接觸而達到平衡時，它們所組成的總物體系

的熵等於子系的熵之和。這個結果可推廣到多數子系的情形。在引進了熵和絕對溫度之後，(3)式化爲

$$dU=T\,dS+\sum_{l=1}^{r}Y_l\,dy_l. \tag{6}$$

最後證明熵的增加。今選 $S, y_1, \cdots, y_r$ 爲獨立變數，則經一絕熱過程後，根據熱力學第一定律，內能應滿足下列方程

$$U(S, y_1, \cdots, y_r)-U_0=W,$$

其中 U_0 爲 U 的初值，W 爲外界對物體系所作的功。當初態確定，終態的幾何變數確定，即 y_l 等有一定的數值時，各種可能的不同的絕熱過程的功的數值 W 將構成一連續間隔，這從物理現象的連續性可以知道。不同的 W 將引導到不同的終態（當然這些不同的終態的 y_l 都是一樣的），因而有不同的 S。因此，這些不同的 S 也構成一個連續間隔。由於在準靜態絕熱過程中，$Q=T\,dS=0$，S 的數值不變，故 S 的終值所構成的連續間隔必含初值 S_0 在內。我們將證明 S_0 是這個間隔的端點，那就是說，要就是 $S\geqslant S_0$，要就是 $S\leqslant S_0$，兩者必有其一，也只有其一，不能兩者同時有。假如不然，在 S_0 值的附近大於 S_0 和小於 S_0 的值都有，那末，由於 y_l 是一些關於物體系的位形的變數，他們將可以任意地改變，於是必然得到這樣一個結論，即初態附近的所有的態都可用絕熱過程達到了。這是與熱力學第二定律的喀喇氏說法違反的。所以 S 的終值只能在 S_0 的一邊。究竟是 $S\geqslant S_0$，還是 $S\leqslant S_0$，需要由實際例子來判斷。由於物理過程的連續性，這樣一個判斷的結果必定對一切初態都是一致的。同時，由於兩個物體的熵之和等於他們所組成的總體系的熵，這樣一個判斷的結果必定對一切物體都是一致的。判斷的結果顯然依賴於絕對溫度的符號，當絕對溫度的符號選爲正的以後，判斷的結果就完全確定了。現在選用摩擦生熱的實驗結果來判斷熵的增加或減少。在這個實驗現象中，y_l 不變而內能增加。由(6)式看出，當 $T>0$ 時，S 必隨 U 而增加。因此得

$$S>S_0.$$

這是一個不可逆絕熱過程的結果。至於可逆絕熱過程應爲 $S=S_0$。

第三章習題

1. 應用開耳芬的絕對溫度定義：$Q_2/Q_1=T_2/T_1$ 到一理想氣體，假設兩種比熱的比 γ 是溫度的函數，證明 $T=t+\frac{1}{a}$。

2. 應用把函數方程化爲微分方程的方法，證明 15 節(9)式的解是同節的(10)式。[(9)式是

$$F(\vartheta_1,\vartheta_2)=\frac{F(\vartheta_3,\vartheta_2)}{F(\vartheta_3,\vartheta_1)},$$

(10)式是 $$F(\vartheta_1,\vartheta_2)=f(\vartheta_2)/f(\vartheta_1).]$$

[提示：先證明 $\frac{\partial^2}{\partial\vartheta_1\partial\vartheta_2}\ln F(\vartheta_1,\vartheta_2)=0.$]

3. 把卡諾循環的 Q_1 當作是 ϑ_1 和兩個絕熱曲線 $\varphi=\varphi_1,\varphi=\varphi_2$ 的函數 ($\varphi=C$ 是 $dU+p\,dV=0$ 的解)：

$$Q_1=G(\vartheta_1,\varphi_1,\varphi_2);$$

同時 $Q_2=G(\vartheta_2,\varphi_1,\varphi_2)$。由函數方程

$$\frac{Q_2}{Q_1}=\frac{G(\vartheta_2,\varphi_1,\varphi_2)}{G(\vartheta_1,\varphi_1,\varphi_2)}=F(\vartheta_1,\vartheta_2)$$

證明

$$G(\vartheta,\varphi_1,\varphi_2)=e^{\int g(\vartheta)d\vartheta}\int_{\varphi_1}^{\varphi_2}\Phi(\varphi)d\varphi,$$

其中

$$g(\vartheta)=\left(\frac{\partial F(\vartheta,\vartheta_2)}{\partial\vartheta_2}\right)_{\vartheta_2=\vartheta},$$

$$\Phi(\varphi)=\left(\frac{\partial G(\vartheta,\varphi_1,\varphi)}{\partial\varphi}\right)_{\varphi_1=\varphi}\cdot e^{-\int g(\vartheta)d\vartheta}.$$

[參閱 M. Born, *Phys. Zeit.* 22 (1921), 218.]

4. 由 18 節(2)式，應用微分學的方法，導出同節(6),(7),(8)三式。由此可見麥氏四個關係中由任何一個可應用微分學的方法導出其餘三個。

5. 證明 $\frac{\partial(T,S)}{\partial(p,V)}=\frac{\partial T}{\partial p}\frac{\partial S}{\partial V}-\frac{\partial T}{\partial V}\frac{\partial S}{\partial p}=1.$

6. 證明 $\frac{\partial(T,S)}{\partial(x,y)}=\frac{\partial(p,V)}{\partial(x,y)}$,

其中 x, y 爲任意兩個獨立變數。由此導出麥氏關係。

7. 證明 $\frac{\partial(1/T,U)}{\partial(x,y)}=\frac{\partial(V,p/T)}{\partial(x,y)}$，其中 x, y 爲任意兩個獨立變數。由此導出 18 節(11)式及(14)式。

8. 證明下列關係：

(1) $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V=-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S$，　(2) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p=T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S-p$，

(3) $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U=p\left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V-T\left(\frac{\partial p}{\partial U}\right)_V$，　(4) $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H=T\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_p-V\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_p$.

(5) $\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_H=\frac{T}{C_p}-\frac{T^2}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_p$.

9. 證明 18 節定 T_0 的公式(23)可化爲

$$\frac{1}{T_0}=\alpha+\left(\alpha+\frac{1}{100}\right)\left(e^{-\delta}-1\right),$$

其中 δ 爲一數值小的量：$\delta=\int_0^{100}\frac{p_0c_p\mu\alpha dt}{(1+\alpha t)(1+\alpha t+p_0c_p\mu)}$.

10. 證明 18 節(25)式定 T_0 的公式可化爲

$$T_0=\frac{100V_0}{V_1-V_0}+\frac{T_0T_1}{V_1-V_0}\int_{T_0}^{T_1}\frac{c_p\mu}{T^2}dT.$$

11. 一氣體有下列性質：(甲) $\mu=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H=\frac{a}{T^2}$，$a$ 是常數；(乙) $\lim_{p\to 0}c_p=c=$常數。求這個氣體的物態方程和內能。

[提示：可先求焓 H，並假設當 $T\to\infty$ 時氣體趨於理想氣體。參閱 *Planck, Thermodynamik*, § 159.]

12. 求上題氣體的熵。

13. 若 11 題的條件(甲)改爲 $\mu=\frac{a}{nT^{n-1}}(n>1)$，則結果如何？

14. 證明 $\mu c_p=-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T-\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T$。並由 18 節(28)式及昂尼斯物態方程 $pV=A+Bp+Cp^2+\cdots$，求出 μ 的哪一部分是由於與玻意耳定律的差異，哪一部分是由於與焦耳定律的差異。(參閱 18 節(36)式)

15. 計算迭特里奇物態方程(見 18 節(34)式)的轉換溫度。

16. 太陽常數。在地球大氣層外單位面積所受到的太陽每秒正射的能量名爲太陽常數。實測的太陽常數的值約爲 1.75×10^6 爾格·秒$^{-1}$·(厘米)$^{-2}$。太陽的半徑爲 6.955×10^{10} 厘米，離地的平均距離爲 1.495×10^{13} 厘米。應用斯忒藩定律求太陽的表面溫度(假設是黑

體)。

17. 應用依壓強展開的昂尼斯的物態方程，求實際氣體的 C_p 的依壓強展開的式子。

18. 在兩種比熱的比 γ 爲常數時，求理想氣體的 U 作爲 S 及 V 的函數。

19. 證明理想氣體的化學勢中只與溫度有關的一項（見 22 節 (32)式）可表爲 $RT\varphi = -\int dT \int c_p\, d\ln T - Ts_0 + h_0 = -\int (T-T')\, c_p\,(T')\, d\ln T' - Ts_0 + h_0$。

20. 應用 18 節(16)式關於兩種比熱之差到范德瓦耳斯方程所代表的氣體（范氏方程見 18 節(23)式），計算 $C_p - C_v$。

21. 假設物態方程是

$$\left(p + \frac{a}{T^n V^2}\right)(V-b) = NRT,$$

n 爲一常數，重複上題 20 的計算。

22. 應用熱力學公式(18 節(11)式)，計算范氏氣體及上題 21 的物態方程所代表的氣體的 $(\partial U/\partial V)_T$。

23. 應用當 $V\to\infty$ 時氣體趨於理想氣體的條件，證明 21 題的推廣范氏方程所代表的氣體的自由能是

$$F = -NRT\ln(V-b) - \frac{a}{T^n V} - T\int\frac{dT}{T^2}\int C_v^0\, dT - TS_0 + U_0,$$

其中 C_v^0 是 C_v 在 $V\to\infty$ 時的極限值，並由此導出 U, S, H, G 的公式。（見王竹溪，中國物理學報，6 (1945)，27)。

24. 由 23 題的結果證明 $C_v = C_v^0 + \frac{n(n+1)a}{T^{n+1}V}$。由此看出一個范氏氣體的 C_v 與體積無關。

25. 證明 $\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V$，並由此導出 $C_v = C_v^0 + T\int_{V_0}^{V}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V dV$。

26. 應用上題 25 的結果，採取導出 22 節(45)式的方法，證明

$$F = -\int p\,dV - \int dT\int C_v^0\,\frac{dT}{T}.$$

應用這個結果到 21 題的物態方程導出 23 題的結果。［注意不定積分中的積分常數及重積分化爲不同形式的計算。］

27. 應用 22 節(45)式到 11 題的氣體，求出特性函數 G，並導出其他熱力學函數。

28. 應用 22 節(45)式到昂尼斯物態方程(即 18 節(35)式)，求特性函數 G，並導出其他熱力學函數。

29. 應用 26 題的公式到 18 節(38)式所代表的物態方程，求特性函數 F，並導出其他熱力學函數。

30. 應用26題的公式到迭特里奇方程(即18節(34)式)，求特性函數F，並導出其他熱力學函數。

31. 卡侖德(Calleudar)用下列公式

$$p(v-b)=rT-\frac{ap}{T^n}$$

表達水蒸汽(非飽和的)的物態方程，其中a,b,r,n都是常數。卡侖德進一步假設內能u值是$p(v-b)$的函數。證明在這個假設之下，定壓比熱c_p的極限值爲

$$c=\lim_{p\to 0} c_p=(n+1)r,$$

並且

$$u=np(v-b)+\beta,$$

其中β爲一常數。[提示：先求水蒸汽的吉布斯函數μ，再求熵s，焓h，然後再求u。μ的公式是$\mu=bp+rT\ln p-\frac{ap}{T^n}+(n+1)rT(1-\ln T)-\alpha T+\beta$.]

32. 太陽輻射能的極大值(按波長分佈)位於波長爲$\lambda_m=4.7\times10^{-5}$厘米，應用維恩定律(即21節(25)式)，假設太陽是黑體，求太陽表面的溫度(比較本題與16題的結果)。

33. 應用23題的結果，求推廣的范氏方程所代表的氣體在自由膨脹後溫度的改變及熵的增加。

34. 應用29題的結果求實際氣體(物態方程是昂尼斯的依V的倒數展開的形式)在自由膨脹後溫度的改變及熵的增加。

35. 一圓筒中有一活塞把它分爲兩部，一部中裝有N_1克分子氣體，另一部中裝有N_2克分子氣體，兩部最初的壓強及體積各爲p_1,V_1及p_2,V_2。令活塞自由運動使兩部中的氣體達到平衡態，假設圓筒與外界是絕熱的，並假設氣體是理想氣體，它的兩種比熱的比γ是常數，求最後的共同溫度及壓強，並算出熵的增加值。[參閱王竹溪，物理學報，6(1946)，100；7(1947)，49。]

36. 在前題中若活塞是絕熱的，最後結果如何?

37. 大量氣體向一抽爲眞空的小匣內衝入，當衝入的部分已達到與原來氣體相同的壓強，但是還沒有與之交換熱量時，問衝入的部分溫度改變如何? 討論理想氣體及非理想氣體的情形。(關於非理想氣體，應用28題的結果。)

38. 在上題中，假如氣體是范氏氣體，結果如何?(應用23題的結果。)

39. 計算37題的氣體的熵增加值。

40. 一個均勻桿的溫度一端爲T_1另一端爲T_2，計算在到達均勻溫度$\frac{1}{2}(T_1+T_2)$後熵的增加值。

第四章　單元系的複相平衡

26. 熱動平衡條件

從熱力學第二定律關於不可逆過程的理論，可以得到一個必需而充足的條件，來判定從某一態到另一態是否可能。例如，當所討論的物體系只能作絕熱變動時，任何變動將傾向於使熵增加。當物體系還沒有達到完全的平衡態時，可以把它分爲若干部分，每一部分可認爲已近似地達到局部平衡態，因而可以有內能和熵兩個函數，而整個物體系的內能和熵是各部的內能和熵之和。在有絕熱變動時，整個物體系的熵增加。假如我們所討論的物體系是一個孤立系，物體系的變動使它達到了熵的值是極大的狀態，那末整個物體系就達到了平衡態。因爲熵的值既然已經是極大了，那就不可能再增加了，所以任何變動只能減少熵的數值，而這是不可能在孤立系中實現的；那末物體系就必然不可能再有任何變動了，也就是說，達到了平衡態。因此，當物體系的變動在與外界隔絕的條件下進行時，熱動平衡的必需與充足的條件是熵爲極大。

如果熵，作爲一個態函數，在孤立系變動的條件下有幾個可能的極大，則其中最大的極大相當於穩定平衡，其他較小的極大相當於亞穩平衡。所謂亞穩平衡是這樣一種平衡，對於無限小的變動是穩定的，對於有限大的變動是不穩定的。

在應用數學方法去求函數爲極大值因而確定平衡態的性質時，對於物體系在變動中所受的外加條件的限制需要用函數的形式表示。孤立系的特點是它的總能量不變，總能量包括機械能、電磁能和內能。總

能量不變的條件是一個函數關係。在應用總能量不變的條件之後，我們就可把判定平衡態的判據說成：

熵判據——物體系在總能量不變的情形下，對於各種可能的變動說，平衡態的熵最大。

這裏所說的可能的變動，是指在總能量不變的條件下所有可能的變動，這些變動並不都是可以實現的。事實上我們在應用這個判據時，將考慮物體系在平衡態附近的變動，包含有到達平衡態的變動，也有離開平衡態的變動，後者在事實上是並不發生的。我們考慮這些變動的目的是在考察在總能量不變的情形下，熵函數是否有極大值。由於這些是在理論上所假想的變動，因此叫做**虛變動**，相當於靜力學上的虛位移。我們將用符號 δ 表示無窮小的虛變動。

上面所說的平衡判據——熵判據——在應用時通常只用到一個特殊的孤立系，在這個特殊情形下，總能量只是物體系的內能。這時候，沒有外界對物體系的功使它的內能改變，所以總體積應不變① 。我們把在這個重要特殊情形下的平衡判據陳述於下：

一物體系在內能和體積不變的情形下，對於各種可能的變動說，平衡態的熵最大。

從這個平衡判據出發，可以應用數學方法導出物體系在各種情形之下的**平衡條件**。物體系的平衡條件有四種。第一種名**熱平衡條件**，這是在物體系的各個部分之間有熱量交換，也就是有能量以熱量的形式而不是以功的形式交換時，達到平衡的條件。這個條件就是各部分的溫度相等，因爲否則熱量就會由高溫地區傳到低溫地區去。

第二種名**力學平衡條件**，這是在物體系各個部分之間相互發生力的作用因而產生形變時，達到平衡的條件。這個條件在最簡單的情形下就是各部分的壓强相等。在比較複雜的情形下，力學平衡條件還有

① 這樣就把向眞空膨脹的過程除外了。但是，由於我們所討論的是平衡態附近的變動，這種情形應當除外。

其他形式(見 30 節，61 節，64 節)。

第三種名相變平衡條件，這是在物體系中各個相之間互相轉變時，達到平衡的條件。例如，水和水蒸氣所構成的物體系，水與水蒸氣可以互相轉變，在宏觀上這種轉變在達到平衡時就停止了。我們將證明，相變平衡條件是，兩相的化學勢相等。

第四種名化學平衡條件，這是在物體系各個部分之間或各部分之內發生化學變化時，達到平衡的條件。這個條件將在 36 節討論。

應當指出，各個相之間的互相轉變可以認爲是化學變化的一種特殊形式，因此相變平衡條件可以作爲化學平衡條件的一種特殊情形。所以，在考慮了化學平衡的普遍性之後，物體系的四種平衡條件可以歸併爲三種，即把第三種的相變平衡條件併入第四種，作爲化學平衡條件的特例。這一點在 36 節將有說明。

現在應用平衡判據來導出熱平衡條件。設物體系是由兩個物體所組成的，這兩個物體互相接觸，交換能量，但各自的體積保持不變。設兩物體的內能各爲 U' 及 U''，總內能爲 $U=U'+U''$；同時設兩物體的熵各爲 S' 及 S''，總熵爲 $S=S'+S''$。現在給 U'及U'' 以無窮小的變動 $\delta U', \delta U''$，應用熱力學第二定律的基本微分方程，注意兩物體的體積各不變，得

$$\delta S'=\frac{\delta U'}{T'}, \qquad \delta S''=\frac{\delta U''}{T''},$$

其中 T' 及 T'' 分別爲兩物體的溫度。根據熵判據的特殊情形，總內能不變，故

$$\delta U=\delta U'+\delta U''=0.$$

在這個條件下總熵的改變是

$$\delta S=\delta S'+\delta S''=\frac{\delta U'}{T'}+\frac{\delta U''}{T''}=\left(\frac{1}{T'}-\frac{1}{T''}\right)\delta U'. \qquad (1)$$

在數學上證明了，當一個函數有極值時，不論是極大，還是極小，這個函數的第一級微分必等於零。應用這個結果來求熵是極大的條件，則必須 $\delta S=0$。由(1)式得

$$T'=T''. \qquad (2)$$

這就是我們所熟悉的兩個物體達到熱平衡時溫度相等的條件。假如溫度不相等，則物體系沒有達到平衡態，而必然發生變動使熵增加，即 $\delta S>0$。若 $T'>T''$，則由(1)式得 $\delta U'<0$，那就是說，第一個物體的內能要減少，因之熱量要由較高溫物體流向較低溫物體。這也是我們所熟悉的。

在理論上，其他幾種平衡條件都可從熵是極大這一平衡判據推導出來；不過，在演算步驟上，應用其他的平衡判據有時候更爲簡便。其他最重要的平衡判據有下面兩個：

自由能判據——物體系在溫度和體積不變的情形下，對於各種可能的變動說，平衡態的自由能最小。

吉布斯函數判據——物體系在溫度和壓强不變的情形下，對於各種可能的變動說，平衡態的吉布斯函數最小。

這兩個判據可從熵增加原理推導而得，證明如下。這兩個判據有一個共同的條件，即溫度不變。爲了實現這個條件，可假想有一個熱容量非常大的熱庫，與物體系接觸而維持物體系的溫度不變。在判據中只提到物體系的變動，沒有對周圍環境中的變動有什麼限制，所以我們可以對熱庫的變動作任意假定而不影響到我們的結果。我們假定熱庫的體積變動是可逆的，則熱庫的熵改變爲 $\Delta S_0=-Q/T$，其中 S_0 爲熱庫的熵，Q 爲物體系從熱庫所吸收的熱量，T 爲熱庫的溫度。根據熵增加原理，物體系的熵加上熱庫的熵在變動後不減少，即

$$\Delta S+\Delta S_0\geqslant 0.$$

代入 ΔS_0 的值，得

$$\Delta S-\frac{Q}{T}\geqslant 0.$$

由熱力學第一定律得 $Q=\Delta U-W$，其中 ΔU 爲物體系的內能改變，W 爲外界對物體系所作的功。把 Q 的式子代入上面的不等式，用 $-T$ 乘，注意 T 是正數並且是常數(因爲給定溫度不變)，得

$$\Delta(U-TS)-W\leqslant 0, \tag{3}$$

或

$$\Delta F\leqslant W. \tag{3'}$$

這個結果與23節(10)式相同，而現在是用另外一個方法得到的。假如把(3′)寫成

$$-\Delta F \geqslant -W, \tag{4}$$

則可表達爲：物體系對外界在等溫過程中所作的功（$-W$）少於或至多等於它的自由能的減少（$-\Delta F$）。因此，一個物體系的自由能的減少值是在等溫過程中可能從這個物體系所得到的功的最大值。由於自由能的這個性質，根據公式 $U=F+TS$，可以認爲 F 是內能的一部分，而這一部分是可能自由作功的。這是爲什麼 F 叫做自由能的原因。同時 TS 偶而叫做束縛能。這些名詞並沒有嚴格的意義。由於 F 是一個常用的函數，需要一個名詞，叫做自由能是方便的。

現在應用(3)式到只有壓縮或膨脹的功的情形。這又分爲兩種重要的特殊情形，一是體積不變，一是壓强不變。在體積不變時，$W=0$，(3′)化爲

$$\Delta F \leqslant 0.$$

這就是說，在溫度和體積不變的情形下，任何實際上發生的變動都傾向於使自由能減少。因此到達平衡態之後，自由能應當不能再減少，所以平衡態的自由能應是最小。這樣就證明了自由能判據。

在壓强不變時，$W=-p\Delta V=-\Delta(pV)$，代入(3)，得

$$\Delta G=\Delta(U-TS+pV)\leqslant 0.$$

由此立刻可證明吉布斯函數判據。

現在應用自由能判據求力學平衡條件。今討論一個物體系中兩個物體在溫度不變的情形下互相壓縮，他們各自的體積由於互相壓縮而改變爲 $\delta V'$ 及 $\delta V''$，但總體積不變：$\delta V'+\delta V''=0$。兩物體的自由能改變各爲(見22節(11)式)

$$\delta F'=-p'\delta V', \quad \delta F''=-p''\delta V'',$$

其中 p' 及 p'' 爲兩物體的壓强。總自由能改變爲

$$\delta F=\delta F'+\delta F''=-p'\delta V'-p''\delta V''=(p''-p')\delta V'. \tag{5}$$

在上式中我們用了自由能相加的性質，即當一物體系的各部分的溫度相等時，根據內能和熵的相加性質，由自由能的定義 $F=U-TS$ 得到

自由能相加的性質。自由能是極小的必需條件是 $\delta F=0$。由(5)式得

$$p'=p''. \tag{6}$$

這就是力學平衡條件：兩物體達到力學平衡時，其壓强相等。假如壓强不相等，則物體系沒有達到平衡態，而必然發生變動使自由能減少，即 $\delta F<0$。若 $p'>p''$，則由(5)式得 $\delta V'>0$，那就是說，壓强高的物體要膨脹，壓强低的物體要縮小。這是與我們所觀察的現象相合的。

在應用自由能判據時我們假定物體系的溫度已經均勻，也就是說，物體系已經達到了熱平衡狀態，這樣就使討論力學平衡時可以簡單些。根據同樣的精神，我們將應用吉布斯函數判據去求相變平衡條件，在應用時假定物體系的溫度和壓强都已經均勻，也就是說，物體系已經達到了熱平衡和力學平衡狀態。在物體系的溫度和壓强都是均勻的時候，根據內能和熵和體積的相加性質，由吉布斯函數的定義 $G=U-TS+pV$ 得到吉布斯函數相加的性質。

今討論一個物體系，它的組成部分是同一物質的兩種不同的聚集態，例如說，一部分是液體，一部分是氣體。設一種聚集態（就是一相）的吉布斯函數爲 G'，另一相的爲 G''。設一相的克分子數爲 N'，另一相的爲 N''，一相的化學勢爲 μ'，另一相的爲 μ''。由於化學勢是一個克分子的吉布斯函數（見 22 節），故

$$G'=N'\mu', \quad G''=N''\mu''. \tag{7}$$

今討論在溫度和壓强不變的情形下這兩相互相轉變的問題。平衡的條件是吉布斯函數 G 最小，$G=G'+G''$。由於 μ' 和 μ'' 只是溫度和壓强的函數，所以在溫度和壓强不變的情形下 μ' 和 μ'' 都保持不變，而 G' 和 G'' 的改變完全是由於兩相互相轉變時 N' 和 N'' 的改變所引起的。故

$$\delta G'=\mu'\delta N', \quad \delta G''=\mu''\delta N''.$$

但是總物質不變，故 $\delta N'+\delta N''=0$，因而總吉布斯函數改變爲

$$\delta G=\delta G'+\delta G''=\mu'\delta N'+\mu''\delta N''=(\mu'-\mu'')\delta N'. \tag{8}$$

應用吉布斯函數極小的必需條件 $\delta G=0$ 得

$$\mu' = \mu''. \tag{9}$$

這就是相變平衡條件：一個化學純的物質的兩相達到平衡時，兩相的化學勢相等。假如化學勢不相等，則物體系沒有達到平衡態，而必然發生變動使吉布斯函數減少，即 $\delta G<0$。若 $\mu'>\mu''$，則由(8)式得 $\delta N'<0$，那就是說，化學勢高的一相要轉變爲化學勢低的一相。這是爲什麼把 μ 叫做化學勢的原因。另一方面，由於吉布斯函數判據的重要性，而把吉布斯函數叫做熱力勢。但由於同樣的原因，也可根據自由能判據把自由能叫做熱力勢。爲了分別這兩種不同的熱力勢，有時候把自由能叫做定體熱力勢，吉布斯函數叫做定壓熱力勢。也有人根據吉布斯函數與焓的關係類似於自由能與內能的關係這一事實，把吉布斯函數叫做自由焓。另外有些人，特別是美國的化學家，把吉布斯函數叫做自由能。本書所用的名詞和符號採取 1934 年國際物理學會的建議①。

以上所講的熱平衡條件、力學平衡條件、相變平衡條件都是從某些熱力學函數的第一級微分等於零得到的，因此這些條件只是平衡的必需條件，而不足以斷定平衡究竟能否實現。要得到關於平衡的充足條件，必須討論有關的熱力學函數的第二級微分。這個問題到第六章講平衡的穩定性時再討論。

最後還要提到一個平衡判據，是吉布斯所首先應用的，名爲能量判據。這個判據有與熵判據同樣的普遍性，而在數學演算上更較簡便。

能量判據——物體系在熵和外表幾何位形不變的情形下，對於各種可能的變動說，平衡態的總能量最小。

注意外表幾何位形不變的條件使外功等於零，這個條件同時包含體積不變的條件在內；總能量包括內能和機械能及電磁能。這個判據可由熵增加原理導出如下②。

---

① *International Conference on Physics* (1934): *Reports on Symbols, Units & Nomenclature* (Cambridge, 1935)。

② 見王竹溪，中國物理學報，7 (1948)，140—141。

令 E，S 爲物體系的能量及熵，E_0, S_0 爲周圍外界的能量及熵。當有一變動發生時，熵增加原理要求

$$\Delta E+\Delta E_0=0, \tag{10}$$

$$\Delta S+\Delta S_0\geqslant 0. \tag{11}$$

現在假定物體系的熵不變，這是這個判據所規定的條件。故 $\Delta S=0$，而(11)化爲

$$\Delta S_0\geqslant 0. \tag{12}$$

在判據的敍述中不牽涉到周圍的變動情形，因此我們可以對周圍的情形作一些簡化的假定而不致影響結論。假定周圍的能量只有內能，即 $E_0=U_0$，並假定它的溫度 T_0 是均勻的。在外表幾何位形不變(體積自然也不變)的情形下，U_0 與 S_0 有下列關係

$$\Delta E_0=\Delta U_0=\int_{S_0}^{S_0+\Delta S_0} T_0\,dS_0=\overline{T_0}\Delta S_0,$$

其中 $\overline{T_0}$ 是 T_0 的平均值。既然 T_0 總是正的，它的平均值也一定是正的。應用(12)式到上面的式子，得

$$\Delta E_0\geqslant 0.$$

代入(10)式，得

$$\Delta E\leqslant 0. \tag{13}$$

這個不等式指明，當物體系的熵及外表幾何位形不變時，任何變動將有使總能量減少的趨勢。由此我們馬上可以得到能量判據。

這個判據的優點，在以後應用它去解決所有的平衡及穩定問題時可以顯示出來(見第六章)。

27. 單元系的複相平衡

現在應用上節的平衡條件來討論一個化學純的物質的平衡性質。一個化學純的物質叫做單元系，因爲它只含有一個組元，也就是說，只有一種分子。關於多元系、即多組元物體系的平衡性質將在下一章中討論。

假設所討論的單元系有兩相同時存在而達到平衡，這兩相各用符號 α 和 β 表示。根據上節所得到的平衡條件，這兩相的溫度和壓强和化學勢在平衡時都應當相等。設兩相的共同溫度爲 T，共同壓强爲 p，並且選 T 和 p 爲獨立變數。設 μ^α 爲 α 相的化學勢，μ^β 爲 β 相的化學勢，他們都是 T，p 的函數。由化學勢的定義（即一個克分子的吉布斯函數）得

$$\mu^\alpha = u^\alpha - Ts^\alpha + pv^\alpha, \quad \mu^\beta = u^\beta - Ts^\beta + pv^\beta, \tag{1}$$

其中 $u^\alpha, s^\alpha, v^\alpha$ 及 $u^\beta, s^\beta, v^\beta$ 分別爲 α 相及 β 相的一個克分子的內能、熵、和體積。在實用上也可把 u^α, s^α, 等作爲一克的內能及熵等，這樣，化學勢就變爲單位質量的吉布斯函數了。以後在數值舉例時往往這樣做。

根據相變平衡條件得

$$\mu^\alpha = \mu^\beta. \tag{2}$$

這個方程給 T 和 p 一個關係，這說明在兩相達到平衡時，溫度和壓强不是任意的，兩者之間應保持一定的關係。

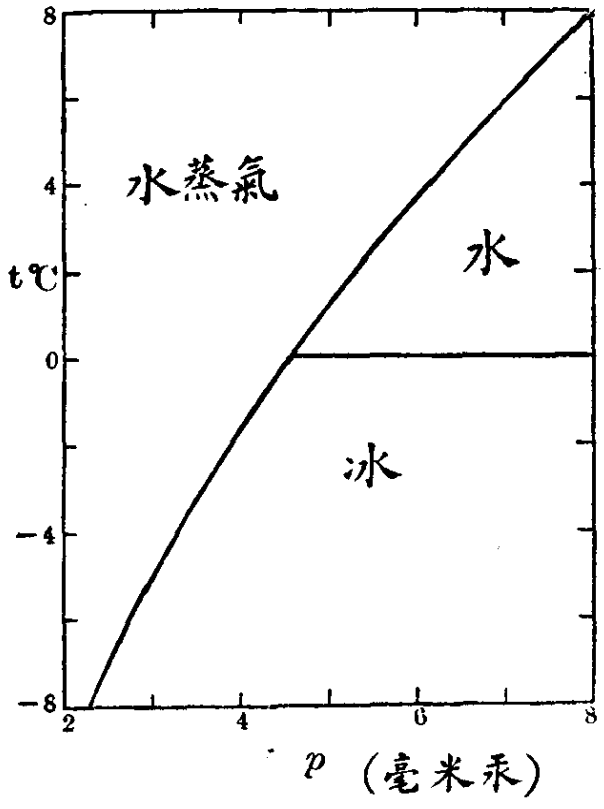

圖 9. 水的相圖。

一個單元系的平衡性質可以用圖形來表示，用溫度和壓强爲兩個直角坐標。在這個圖形上兩相平衡的關係用一個曲線表示，而(2)式就代表這個曲線的方程。這樣的圖叫做平衡圖，又叫做相圖。下面幾個圖是相圖的舉例。

通常把物態分爲三種聚集態：氣態，液態及固態。氣態只有一種，任何種氣體混合在一起只能成爲一個均勻系，也就是一個單相系。固態却有很多種，各

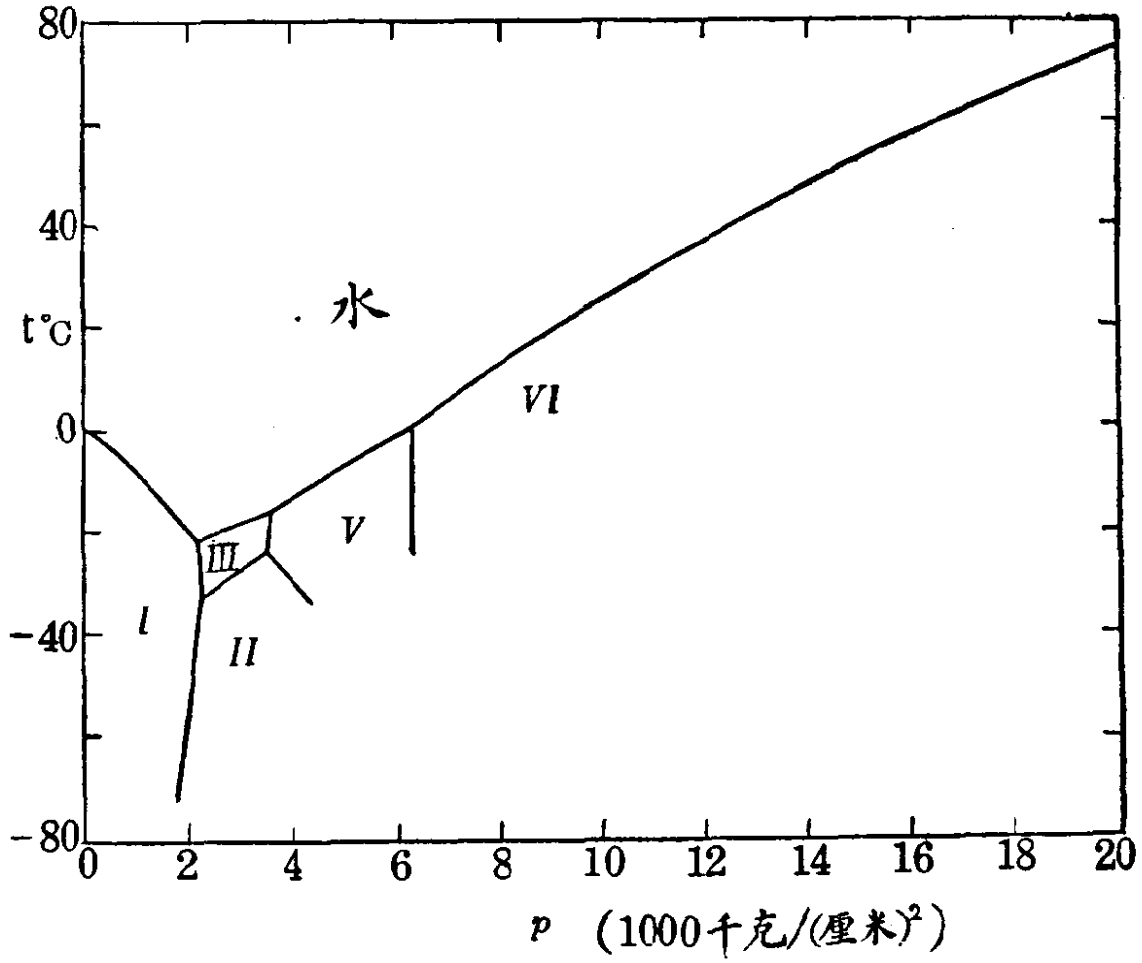

圖 10. 水在高壓下的相圖。

種不同的固體混合在一起，一般不能成爲一相，而是多種相共存的一個複相系。不但如此，而且一種物質在很高的壓强下可以表現爲多種不同類型的固態，這些不同的類型往往有不同的結晶型態。

圖 9 顯示水在通常的溫度與壓强之下的平衡性質。三種聚集態都在圖上顯示出來了：水蒸氣是氣態，水是液態，冰是固態。有三條曲線分圖爲三個區域，每個區域代表一個聚集態，也就是代表一相。分開氣液兩態的曲線名爲汽化線，分開液固兩態的曲線名爲凝固線或熔解線，分開氣固兩態的曲線名爲昇華線。三個曲線相交於一點，名爲三相點，這一點有確定的溫度和壓强，在這一點三相同時存在。

圖 10 顯示水在高壓下的相圖。布里治曼(Bridgman) 發現在高壓下有六種不同的冰：I, II, III, V, VI, VII (另有一種冰 IV 是不穩定的

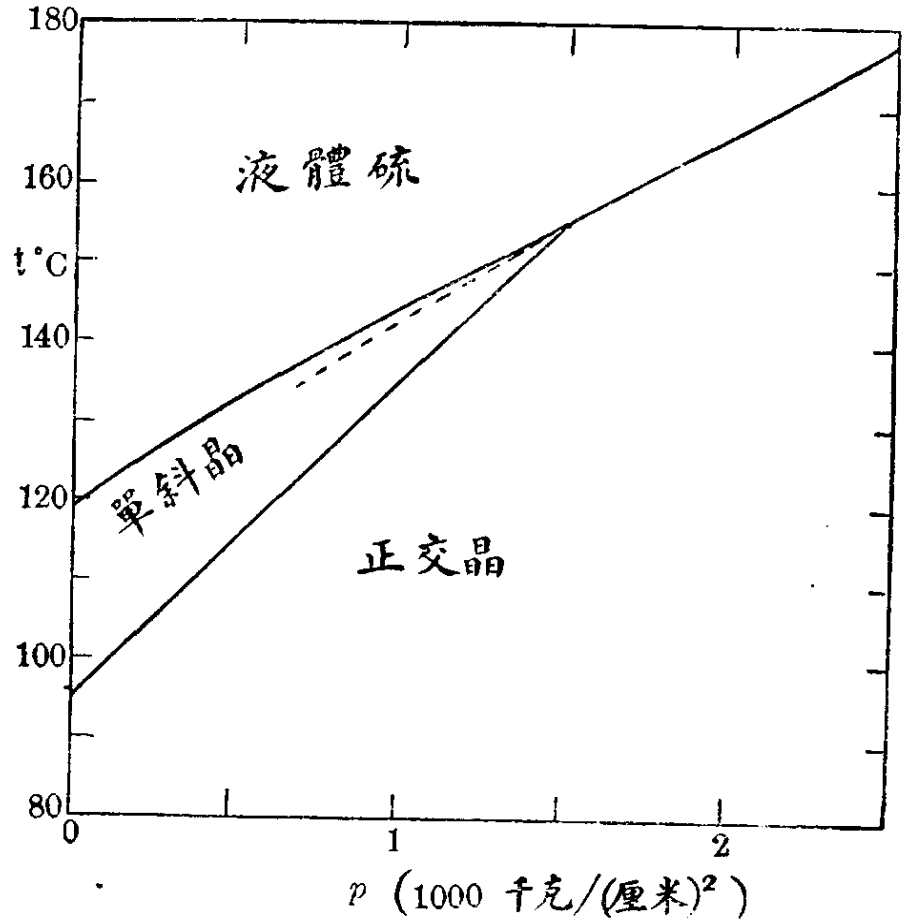

圖 11. 硫黃的相圖。

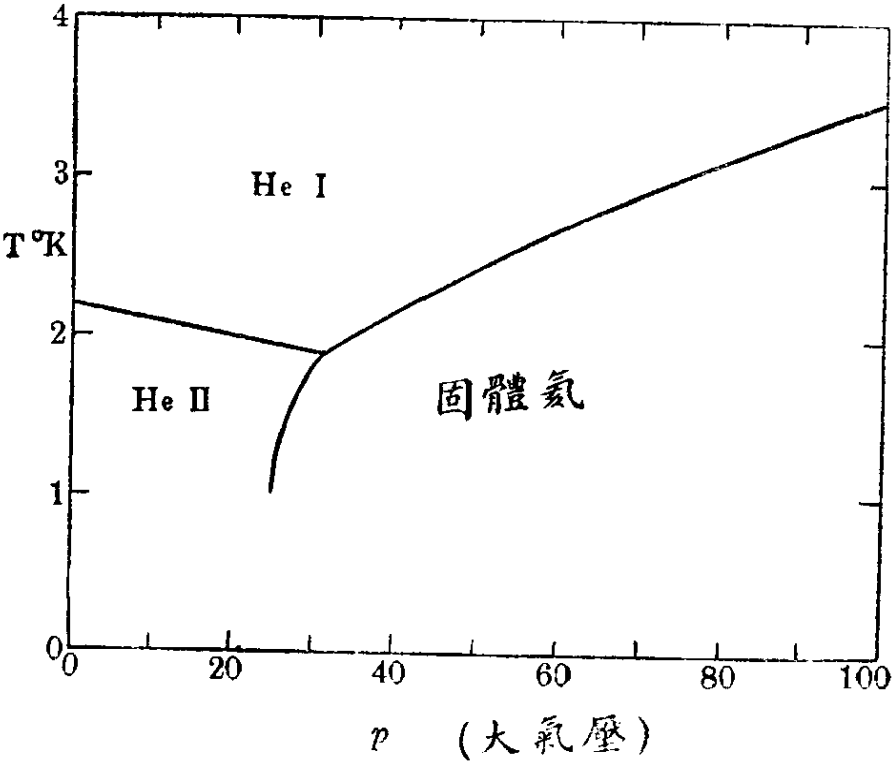

圖 12. 氦的相圖。

形式)①。下表給水的各個三相點的溫度及壓強:

表二、水的三相點

三　　相	溫　度 °C	壓　　強
汽,水,冰(I)	+ 0.010	4.58 毫米汞
水,I,III	−22.0	2115 千克/(厘米)^2
水,III,V	−17.0	3530 〃
水,V,VI	+ 0.16	6380 〃
水,VI,VII	+81.6	22400 〃
I,II,III	−34.7	2170 〃
II,III,V	−24.3	3510 〃

從一種固態變爲另一種固態名爲多形相變。各種不同類型的冰之間的相互轉變屬於多形相變。多形相變一般在高壓下才出現。但是有時候在壓强不太大時也可見到。例如圖 11 所顯示的硫黃的相圖,在壓强不太大時就出現有兩種固體硫,在 100°C 左右存在的固態硫的結晶型屬於單斜晶系,在較低溫度存在的屬於正交晶系。

對於液態說,各種液體混合在一起有時可成爲一個單相系,例如水與酒精;但是有時不能成爲一相,例如水與水銀混合在一起仍然是兩相共存。通常一種物質只有一種液態,唯有氦在極低溫度下有兩種液態,一是 He I,一是 He II,後者在溫度低於 2.2°K 時才出現。圖 12 顯示氦在高壓和低溫下的相圖。兩種液體氦的性質有很大的差別②。

在四個相圖中,除圖 9 外,有三個相圖中都沒有畫上氣態。這是因爲壓强的單位太大,把氣態擠到縱軸(卽 T 軸)上去了。

相圖中的曲線在理論上由方程 (2) 確定。假如 α 和 β 兩相的化學勢已知,則曲線方程完全確定。實際上,我們沒有關於化學勢的全部知

① 見 P. W. Bridgman, *The Physics of High Pressure* (1931), pp.233, 242; *J. Chem. Phys.* 5(1937),964。

② 見 Keesom, *Helium* (1942),p.226,p.239,pp.263—364。

識，所以相圖中的曲線都是直接由實驗測定的。熱力學理論的應用主要在求曲線的斜率與潛熱的關係。這就是有名的克拉珀龍方程。下面討論這個問題。

設$(T+dT, p+dp)$爲曲線上鄰近於(T, p)的一點。當T和p變爲$T+dT$和$p+dp$時，μ^α和μ^β變爲$\mu^\alpha+d\mu^\alpha$和$\mu^\beta+d\mu^\beta$。由於$(T+dT, p+dp)$仍然在曲線上，故在這一點的兩相的化學勢應當相等，即

$$\mu^\alpha+d\mu^\alpha=\mu^\beta+d\mu^\beta.$$

但根據(2)式有$\mu^\alpha=\mu^\beta$，故

$$d\mu^\alpha=d\mu^\beta. \tag{3}$$

由μ^α和μ^β的定義(即公式(1))，應用22節(12)式，得

$$d\mu^\alpha=-s^\alpha dT+v^\alpha dp, \quad d\mu^\beta=-s^\beta dT+v^\beta dp. \tag{4}$$

代入(3)式，化得

$$\frac{dp}{dT}=\frac{s^\alpha-s^\beta}{v^\alpha-v^\beta}. \tag{5}$$

這是曲線斜率的公式。我們還需要把這個方程的右方與相變潛熱聯繫起來。

把(1)式代入(2)，應用焓的定義$h=u+pv$，得

$$h^\alpha-Ts^\alpha=h^\beta-Ts^\beta,$$

或

$$T(s^\alpha-s^\beta)=h^\alpha-h^\beta=\lambda. \tag{6}$$

根據11節(7)式，本節(6)式的右方$h^\alpha-h^\beta$應等於一個克分子(或一克)物質由β相變到α相，在等壓等溫的情形下所吸收的熱量。依照相變潛熱的定義，$h^\alpha-h^\beta$就是一個克分子(或一克)由β相變到α相的相變潛熱，我們用符號λ表示。應用(6)式到(5)式，化得

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\lambda}{T(v^\alpha-v^\beta)}. \tag{7}$$

這個方程名爲克拉珀龍方程，是克拉珀龍首先在1834年得到的(見16節)。這個方程又名爲克勞修斯、克拉珀龍方程，因爲是克勞修斯最初應用熱力學理論導出的。

舉例說明(7)與實驗數據的比較。設 α 相爲水蒸氣，β 相爲水，取單位爲一克，溫度爲 $T=373.16$，壓强爲一個大氣壓。實驗觀測數據爲①：

$$v^{\alpha}=1673.0(\text{厘米})^3/\text{克},\quad v^{\beta}=1.04346(\text{厘米})^3/\text{克},$$

$$\lambda=539.14\ \text{卡}/\text{克},\quad dp/dT=0.0356\ \text{大氣壓}/\text{度}。$$

今可求出 1 卡 $=41.310(\text{厘米})^3\cdot$大氣壓，故由(7)計算得

$$\frac{dp}{dT}=\frac{539.14\times 41.310}{373.16\times 1672.0}=0.03570\ \text{大氣壓}/\text{度}。$$

與觀測數據 0.0356 相較，相脗合，而且較直接觀測者更爲精確。

再舉一例。設 α 相爲水，β 相爲冰，取單位爲一克，溫度爲 $T=273.16$，壓强爲一個大氣壓。實驗觀測數據爲①

$$v^{\alpha}=1.00021(\text{厘米})^3/\text{克},\quad v^{\beta}=1.0908(\text{厘米})^3/\text{克},$$

$$\lambda=79.72\ \text{卡}/\text{克},\quad dT/dp=-0.0075\ \text{度}/\text{大氣壓}。$$

代入(7)式，求得

$$\frac{dT}{dp}=-\frac{273.16\times 0.0906}{79.72\times 41.310}=-0.00752\ \text{度}/\text{大氣壓}。$$

計算的結果與觀測的相合。

現在討論有三相共存的情形。設三相爲 α,β,γ，則平衡條件爲

$$\mu^{\alpha}=\mu^{\beta}=\mu^{\gamma}.\qquad(8)$$

這是兩個方程，確定了三相點的溫度及壓强的數值。可以看出，三相點是三個曲線的共同交點，這三個曲線的方程是 $\mu^{\alpha}=\mu^{\beta}$，$\mu^{\beta}=\mu^{\gamma}$，$\mu^{\gamma}=\mu^{\alpha}$，其中每一個代表兩相平衡。在三相點有三種潛熱，可以用 $\lambda_{\alpha\beta}$，$\lambda_{\beta\gamma}$，$\lambda_{\alpha\gamma}$ 表示，即

$$\lambda_{\alpha\beta}=h^{\alpha}-h^{\beta},\ \lambda_{\beta\gamma}=h^{\beta}-h^{\gamma},\ \lambda_{\alpha\gamma}=h^{\alpha}-h^{\gamma}.\qquad(9)$$

很顯然有

① 汽點及冰點時水的實測數據見 Landolt Börnstein, *Physikalisch-Chemische Tabellen*, 及 N.S.Osborne, H.F.Stimson, D.C.Ginnings, *J.Research, Bur.Stand.* 23 (1939), 268。

$$\lambda_{\alpha\gamma}=\lambda_{\alpha\beta}+\lambda_{\beta\gamma}. \qquad (10)$$

這就是說,三種潛熱中的一種可由其他兩種求出。以水爲例,設 α 代表汽,β 代表水,γ 代表冰,則 $\lambda_{\alpha\beta}$ 爲汽化潛熱,$\lambda_{\beta\gamma}$ 爲熔解潛熱,$\lambda_{\alpha\gamma}$ 爲昇華潛熱。實驗測得

$$\lambda_{\alpha\beta}=597.40 \text{ 卡/克}, \quad \lambda_{\beta\gamma}=79.72 \text{ 卡/克}。$$

但實驗不容易直接測得昇華潛熱。應用(10)式可求得昇華潛熱爲

$$\lambda_{\alpha\gamma}=597.40+79.72=677.12 \text{ 卡/克}。$$

作爲一個熱力學的應用例子,可利用克拉珀龍方程推算水的三相點。水與冰平衡曲線的斜率已經求出爲 $dT/dp=-0.00752$ 度/大氣壓。這個數值很小,可見冰的熔點隨壓强變得很小。因此,三相點既然是水冰曲線(卽熔解線)與水汽曲線(卽汽化線)的交點,則三相點的溫度必定很接近於 0°C。在 0°C 時觀測的蒸氣壓是 4.579 毫米汞,這個數值一定很接近於三相點的壓强。在這個壓强之下,水冰曲線上的溫度是

$$0.00752\times(760-4.579)/760=0.00747^{\circ}\text{C}.$$

這就是三相點的溫度的初步計算所得的數值。要求得三相點的壓强的更精確的數值,我們可應用克拉珀龍方程到水汽曲線。設 α 爲汽,β 爲水,γ 爲冰。觀測得的,在 0°C 時水汽平衡的數值爲

$$v^{\alpha}=206288(\text{厘米})^3/\text{克}, \quad \lambda_{\alpha\beta}=597.40 \text{ 卡/克},$$

然後應用克拉珀龍方程計算得

$$\frac{dp}{dT}=4.380\times10^{-4} \text{ 大氣壓/度}=0.3330 \text{ 毫米汞/度}。$$

由這個結果可求出三相點的壓强比 4.579 毫米汞增加

$$0.3330\times0.00747=0.00250 \text{ 毫米汞}。$$

故三相點的壓强爲

$$p_3=4.582 \text{ 毫米汞}。$$

這個壓强數值與 4.579 相差很少,不影響上面所算得的三相點的溫度,所以三相點的溫度仍然是 $+0.00747^{\circ}$C。

直接觀測得的三相點的溫度是①

$$t_3 = +0.00981 \pm 0.00005°\mathrm{C}.$$

這個數值比計算的結果高 0.00234°C。這個差別並不眞正代表理論與實驗不相符合，而是由於我們在計算中忽略了一件事實所產生的。這件事實是，在冰點的定義裏規定了 0°C 是純冰與有空氣溶解在內的水達到平衡的溫度（見 2 節），而在應用克拉珀龍方程時應假定純冰與無空氣溶解在內的純水達到平衡，因爲這樣才是眞正的單元系。由於有空氣溶解在水內，使冰點降低了 0.00242°C（見 53 節），因此三相點比降低了的冰點應高 0.00747+0.00242=0.00989°C。這個結果與實驗符合。

潛熱隨溫度而改變的情形——將(6)式對溫度求微商得

$$\frac{d\lambda}{dT} = \left(\frac{\partial h^\alpha}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial h^\alpha}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} - \left(\frac{\partial h^\beta}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial h^\beta}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}.$$

已知(見 18 節的(14)及(15)兩式)

$$\left(\frac{\partial h^\alpha}{\partial T}\right)_p = c_p^\alpha, \quad \left(\frac{\partial h^\beta}{\partial T}\right)_p = c_p^\beta,$$

$$\left(\frac{\partial h^\alpha}{\partial p}\right)_T = v^\alpha - T\left(\frac{\partial v^\alpha}{\partial T}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial h^\beta}{\partial p}\right)_T = v^\beta - T\left(\frac{\partial v^\beta}{\partial T}\right)_p,$$

故

$$\frac{d\lambda}{dT} = c_p^\alpha - c_p^\beta + (v^\alpha - v^\beta)\frac{dp}{dT} - T\left[\left(\frac{\partial v^\alpha}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v^\beta}{\partial T}\right)_p\right]\frac{dp}{dT}, \tag{11}$$

這是潛熱隨溫度而改變的熱力學公式。利用克拉珀龍方程消去 dp/dT，得

$$\frac{d\lambda}{dT} = c_p^\alpha - c_p^\beta + \frac{\lambda}{T} - \left[\left(\frac{\partial v^\alpha}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial v^\beta}{\partial T}\right)_p\right]\frac{\lambda}{v^\alpha - v^\beta}. \tag{12}$$

① 見 J. A. Beattie, Tzu-Ching Huang (黃子卿), and M. Benedict, *Proc. Amer. Acad. of Arts and Science*, 72(1938), 137—155。但在 1949 年，H. F. Stimson, *J. Research, Bur. Stand.* 42(1949), 209—217，所給的數值爲 $t_3 = +0.0100°\mathrm{C}$。

在(11)和(12)中的 c_p^α 是 α 相的一個克分子(或一克)的定壓熱容量，c_p^β 是 β 相的同樣物理量，這些都是溫度和壓强的函數。

如果引進一種新的比熱，名爲兩相平衡比熱，則(11)式或(12)式還可以寫得更簡單些。設 c_β^α 爲 α 相的兩相平衡比熱，這就是當在加熱的過程中使 α 相與 β 相保持平衡時一個克分子 α 相的溫度升高一度所吸收的熱量。依照這個定義得

$$c_\beta^\alpha = T\frac{ds^\alpha}{dT} = T\left(\frac{\partial s^\alpha}{\partial T}\right)_p + T\left(\frac{\partial s^\alpha}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT}.$$

應用下列公式(見 18 節的(8)及(15)兩式)

$$\left(\frac{\partial s^\alpha}{\partial T}\right)_p = \frac{c_p^\alpha}{T},\quad \left(\frac{\partial s^\alpha}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial v^\alpha}{\partial T}\right)_p,$$

求得

$$c_\beta^\alpha = c_p^\alpha - T\left(\frac{\partial v^\alpha}{\partial T}\right)_p \frac{dp}{dT}. \tag{13}$$

此式又可應用克拉珀龍方程而化爲

$$c_\beta^\alpha = c_p^\alpha - \frac{\lambda}{v^\alpha - v^\beta}\left(\frac{\partial v^\alpha}{\partial T}\right)_p. \tag{14}$$

同樣，令 c_α^β 爲 β 相的兩相平衡比熱，有

$$c_\alpha^\beta = c_p^\beta - \frac{\lambda}{v^\alpha - v^\beta}\left(\frac{\partial v^\beta}{\partial T}\right)_p. \tag{15}$$

把(14)和(15)應用到(12)式，得

$$\frac{d\lambda}{dT} = \frac{\lambda}{T} + c_\beta^\alpha - c_\alpha^\beta. \tag{16}$$

現在舉例說明(12)式及(14)式的應用。設 α 相爲水蒸氣，β 相爲水，$T=373.16$, $p=1$ 大氣壓。觀測的數據爲

$$v^\alpha = 1673(\text{厘米})^3/\text{克},\quad \lambda = 539.14\ \text{卡}/\text{克},$$

$$c_p^\alpha = 0.4620\ \text{卡}/\text{克}\cdot\text{度},\quad c_p^\beta = 1.0072\ \text{卡}/\text{克}\cdot\text{度},$$

$$\left(\frac{\partial v^\alpha}{\partial T}\right)_p = 4.813(\text{厘米})^3/\text{度},\quad \left(\frac{\partial v^\beta}{\partial T}\right)_p = 0.000784(\text{厘米})^3/\text{度}。$$

應用(12)式計算的結果是

$$\frac{d\lambda}{dT}=-0.652\text{ 卡/度·克},$$

這與直接測得的數值 -0.64 相符合。

用同樣數據可計算 c_β^α 及 c_α^β，計算的結果是

$$c_\beta^\alpha=0.4620-1.5520=-1.090\text{ 卡/度·克},$$

$$c_\alpha^\beta=1.0072-0.000253=1.0069\text{ 卡/度·克}。$$

水的兩相平衡比熱 c_α^β 與水的定壓比熱 c_p^β 相差很少，可以認爲近似相等。但是水蒸氣的兩相平衡比熱 c_β^α 與它的定壓比熱 c_p^α 相差很大，c_β^α 的數值變爲負數了。當 α 相是氣態時，克勞修斯稱 c_β^α 爲飽和蒸氣比熱，因爲在兩相平衡時蒸氣處在飽和狀態。

上面的計算證明飽和蒸氣比熱是負的。這個事實可利用來設計雲室。當飽和蒸氣作絕熱膨脹時，它的溫度降低，並且由於飽和蒸氣的比熱是負的，它在絕熱膨脹後變爲過飽和狀態。在有微塵時水蒸氣以之爲凝結核而成霧。

28. 蒸氣壓方程

把與一個凝聚系(液體或固體)達到平衡的蒸氣的壓强與溫度的關係表示出來的方程名爲蒸氣壓方程，而與凝聚相達到平衡的蒸氣名爲飽和蒸氣。假設蒸氣爲理想氣體，我們可以根據上節的理論求得一個近似的蒸氣壓方程。爲簡單起見，在描寫凝聚相的各變數的右上角都加一撇，而對於描寫蒸氣的各變數不加任何額外的符號。於是平衡條件化爲

$$\mu=\mu'. \tag{1}$$

今既假設蒸氣爲理想氣體，則 μ 的式子爲(見 22 節(31)，(41)兩式)

$$\mu=RT(\varphi+\ln p), \tag{2}$$

其中

$$\varphi=\frac{h_0}{RT}-\frac{c_p^\circ}{R}\ln T-\int_0^T\frac{dT}{RT^2}\int_0^T(c_p-c_p^\circ)dT+\frac{c_p^\circ-s_0}{R}. \tag{3}$$

爲了求凝聚相的化學勢 μ'，我們先求 h' 及 s'，然後用公式 $\mu'=h'-Ts'$ 求 μ'。由 $c'_p=(\partial h'/\partial T)_p$ 求積分得

$$h'=\int_0^T c'_p dT+h'_0, \tag{4}$$

其中 h'_0 爲一未知的 p 的函數，而在積分符號下應保持 p 不變。我們現在利用凝聚相的一個特點，即凝聚相的性質在壓强改變時變化很小。根據這個特點，可以把 h'_0 與 p 的關係忽略不計，而認爲 h'_0 是一常數。令 $c'^0_p=\lim_{T\to 0} c'_p$，則(4)式可化爲

$$h'=c'^0_p T+\int_0^T (c'_p-c'^0_p)dT+h'_0. \tag{5}$$

同樣，由 $c'_p=T(\partial s'/\partial T)_p$ 求積分，得

$$s'=\int c'_p\frac{dT}{T}+s'_0=c'^0_p\ln T+\int_0^T (c'_p-c'^0_p)\frac{dT}{T}+s'_0, \tag{6}$$

其中 s'_0 爲一未知的 p 的函數。但是 s'_0 隨 p 變化很小，與 h'_0 一樣，可以認爲是常數。把(5)及(6)代入 $\mu'=h'-Ts'$，得

$$\mu'=c'^0_p T(1-\ln T)-T\int_0^T\frac{dT}{T^2}\int_0^T (c'_p-c'^0_p)dT-Ts'_0+h'_0. \tag{7}$$

這是凝聚相的化學勢。

實驗證明，同時也得到量子論的解釋，當絕對溫度 T 趨於零時，結晶體的比熱也趨於零，即 $c'^0_p=0$。所以晶體的熵及化學勢爲

$$s'=\int_0^T c'_p\frac{dT}{T}+s'_0, \tag{6'}$$

$$\mu'=-T\int_0^T\frac{dT}{T^2}\int_0^T c'_p dT-Ts'_0+h'_0. \tag{7'}$$

將(2),(3),(7)代入(1)式,經過演算,得

$$\ln p = -\frac{h_0 - h_0'}{RT} + \frac{c_p^0 - c_p'^0}{R}\ln T +$$

$$+\int_0^T \frac{dT}{RT^2}\int_0^T (c_p - c_p' - c_p^0 + c_p'^0)\,dT + i, \tag{8}$$

其中

$$i = (s_0 - s_0' - c_p^0 + c_p'^0)/R. \tag{9}$$

(8)式就是蒸氣壓方程,i 名爲蒸氣壓常數。(8)式中的各項,除第一項和末項外,都可由比熱確定,而第一項和末項的數值可由實驗測得的蒸氣壓確定。由(9)式看出,由於 i 有確定的數值,$s_0 - s_0'$ 也必須有確定的數值。因此,s_0 和 s_0' 兩個熵常數中,只能有一個的數值可以任意選擇。同樣,由於第一項的係數有確定的數值,$h_0 - h_0'$ 也必須有確定的數值。因此,h_0 和 h_0' 兩個焓常數中,只能有一個的數值可以任意選擇。蒸氣壓常數 i 的數值可從統計力學的理論算出①。

蒸氣壓方程的另一個導出法是解克拉珀龍方程和潛熱隨溫度而變的公式(用一撇表示凝聚相,見上節方程(7)及(12)):

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T(v - v')}, \tag{10}$$

$$\frac{d\lambda}{dT} = c_p - c_p' + \frac{\lambda}{T} - \left(\frac{\partial v}{\partial T} - \frac{\partial v'}{\partial T}\right)\frac{\lambda}{v - v'}. \tag{11}$$

今假定蒸氣爲理想氣體,得 $v = RT/p$,並略去 v'(因 $v' \ll v$),把(10)式及(11)式簡化爲

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2}p, \tag{12}$$

$$\frac{d\lambda}{dT} = c_p - c_p'. \tag{13}$$

求(13)式的積分,得

① 見Fowler and Guggenheim, *Statistical Thermodynamics* (1939), pp. 198–215。

$$\lambda=\lambda_0+\int_0^T(c_p-c'_p)dT$$

$$=\lambda_0+(c_p^0-c_p'^0)T+\int_0^T(c_p-c'_p-c_p^0+c_p'^0)dT, \qquad (14)$$

其中 λ_0 爲積分常數。代入(12),求積分,得

$$\ln p=-\frac{\lambda_0}{RT}+\frac{c_p^0-c_p'^0}{R}\ln T+$$

$$+\int_0^T\frac{dT}{RT^2}\int_0^T(c_p-c'_p-c_p^0+c_p'^0)dT+i, \qquad (15)$$

其中 i 爲積分常數。比較(8)及(15)兩式得積分常數 λ_0 及 i 與焓常數及熵常數的關係爲

$$\lambda_0=h_0-h'_0,\quad i=(s_0-s'_0-c_p^0+c_p'^0)/R. \qquad (16)$$

在實用上,假如溫度變化的範圍不太大,比熱可以當作是常數,而蒸氣壓方程簡化爲(在(8)式中令 $c_p=c_p^0$, $c'_p=c_p'^0$ 即得)

$$\ln p=A-\frac{B}{T}+C\ln T, \qquad (17)$$

其中

$$A=i=(s_0-s'_0-c_p+c'_p)/R,\ B=(h_0-h'_0)/R,\ C=(c_p-c'_p)/R.$$

這個式子(17)是基爾霍夫(Kirchhoff)所首先求得的。

例子——液體汞的蒸氣壓方程①:

$$\log p_{\rm mm}=10.3735-\frac{3308}{T}-0.8\log T,$$

其中 log 爲常用對數 $\log_{10}$, $p_{\rm mm}$ 爲用毫米汞單位表達的蒸氣壓。用這個式子所算得的蒸氣壓在 $400<T<800$ 之間的誤差在2%以內。

當溫度範圍較大時,在實用上往往把比熱表爲 T 的級數,只取最初幾項(參閱 22 節(42)式及(43)式)。例如冰的蒸氣壓方程在 $-90°$C 到

① 見 Ditchburn and Gilmour, *Rev. Mod. Phys.*, 13(1941), 310。

0°C之間爲①

$$\log p_{\mathrm{mm}} = -\frac{2445.5646}{T} + 8.2312\log T -$$

$$-0.01677006T + 1.20514\times 10^{-5}T^2 - 6.757169,$$

水的蒸氣壓方程在0°C到100°C之間爲②

$$\log p_{\mathrm{atm}} = -3.142305\left\{\frac{10^3}{T} - \frac{10^3}{373.16}\right\} +$$

$$+8.2\log\left(\frac{373.16}{T}\right) - 0.0024804(373.16 - T).$$

其中 p_{atm} 是用大氣壓爲單位的蒸氣壓。把蒸氣壓的單位改爲毫米汞，經過換算，得水的蒸氣壓方程爲

$$\log p_{\mathrm{mm}} = 31.465564 - \frac{3142.305}{T} - 8.2\log T + 0.0024804T.$$

假如溫度範圍很小，往往反過來用一個壓强的級數的最初幾項來表達沸點的溫度，這種表示法主要應用在校準溫度計上。舉例如下③：

(一)汽點(水的沸點)：

$$t_1 = 100 + 28.012(p-1) - 11.64(p-1)^2 + 7.1(p-1)^3,$$

(二)硫點(硫黃的沸點)：

$$t_{\mathrm{S}} = 444.600 + 69.010(p-1) - 27.48(p-1)^2 + 19.14(p-1)^3,$$

(三)氧點(氧氣的液化點)：

$$t_{\mathrm{Ox}} = -182.970 + 9.530(p-1) - 3.72(p-1)^2 + 2.2(p-1)^3.$$

以上三個式子中 p 的單位都是大氣壓。

對於非理想氣體的改正——前面所得到的蒸氣壓方程只適用於蒸氣是理想氣體的情形。對於實際氣體，化學勢的式子將不再是(2)和(3)，而需要有所改正。今應用22節的理論求非理想氣體的化學勢。設

① 見 *International Critical Tables*, vol. III, p. 210。

② 見 N.S. Osborne, H.F. Stimson, D.C. Ginnings, *J. Research, Bur. Stand.* 23 (1939), 261–270。

③ 見 H.F. Stimson, *J. Research, Bur. Stand.* 42 (1949), 209–217。

蒸氣的物態方程表爲下列形式

$$pv=RT(1+Bp+Cp^2+\cdots), \tag{18}$$

其中 v 爲一個克分子的體積。應用(18)到22節的公式(45),求積分,得

$$\mu=RT\left(\ln p+Bp+\frac{1}{2}Cp^2+\cdots\right)-\int dT\int c_p^*\frac{dT}{T}, \tag{19}$$

其中

$$c_p^*=\lim_{p\to 0}c_p,$$

是當壓强趨於零時氣體的定壓比熱的極限值，是溫度的函數。爲要滿足實際氣體在壓强趨於零時趨於理想氣體這一極限性質，(19)式必須在$p\to 0$時變爲(2)，也就是說，必須選擇(19)式中積分常數使(19)式取下列形式

$$\mu=RT\left(\varphi^*+\ln p+Bp+\frac{1}{2}Cp^2+\cdots\right), \tag{20}$$

其中

$$\varphi^*=\frac{h_0}{RT}-\frac{c_p^0}{R}\ln T-\int_0^T\frac{dT}{RT^2}\int_0^T(c_p^*-c_p^0)dT+\frac{c_p^0-s_0}{R}, \tag{21}$$

式中 $c_p^0=\lim_{T\to 0}c_p^*$。應用(20)和(7)到(1)，得

$$\ln p+Bp+\frac{1}{2}Cp^2+\cdots$$

$$=-\frac{\lambda_0}{RT}+\frac{c_p^0-c_p'^0}{R}\ln T+\int_0^T\frac{dT}{RT^2}\int_0^T(c_p^*-c_p'-c_p^0+c_p'^0)dT+i, \tag{22}$$

其中 λ_0 及 i 滿足(16)式。這就是非理想氣體的蒸氣壓方程，左方含有 B,C 等係數的各項就是對非理想氣體的改正項。注意在方程的右方 c_p^* 代替了 c_p。

29. 臨界點及氣液兩態的相互轉變

一個單元系的相圖的一般形式，在包括氣、液、固三相(也稱三態)時，

大致像圖 13 所表示的那樣。汽化曲線從三相點 A 出發，到一點 C 爲止，溫度高於 C 點時液相卽不存在，而汽化曲線也不存在。這一點 C 名爲臨界點，在臨界點的溫度和壓强名爲臨界溫度和臨界壓强。當溫度在臨界溫度以下時，可用等溫壓縮的辦法把氣體液化。但當溫度高於臨界溫度時，液相已不存在，氣體就不可能用等溫壓縮的辦法來液化。由於這個原因，蒸氣這一名詞只能應用於在臨界溫度以下的氣體，因爲在使用蒸氣這一名詞時總是意味着有凝聚相存在。在臨界溫度以下，蒸氣相與液相的性質有很明顯的差異，例如密度不同，液相有表面張力而氣相沒有等。當溫度上升時，這些差異逐漸減少，到臨界溫度時，所有這些差異都完全消滅，液相不復存在。由於有了臨界點，就可能從液相連續地變爲氣相，或是從氣相連續地變爲液相，在轉變的過程中沒有任何不連續的現象發生，也沒有兩相共存的情形，只要在改變溫度和壓强時不穿過汽化線 AC 就行了。現在所說的臨界點，只在汽化線上發現了。至於昇華曲線，熔解曲線，和多形相變曲線上，都沒有觀測到這種標誌兩相完全融合而成爲一個單相的臨界點。

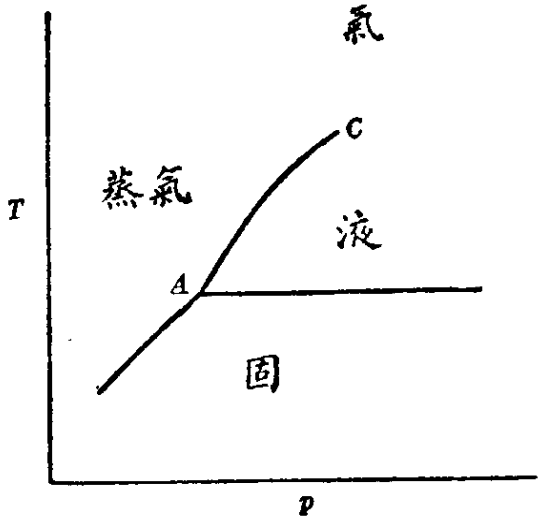

圖 13. 氣、液、固三態相圖的一般形式。

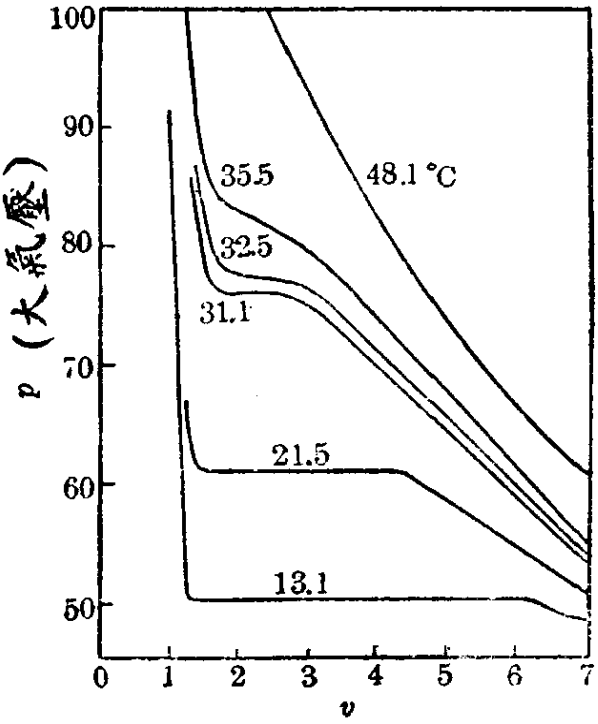

圖 14. 二氧化碳的等溫線
單位：p 大氣壓，v（厘米）^{3}。

安住斯（Andrews）在 1869 年

得到二氧化碳在高壓下的等溫線(見圖 14)。在臨界溫度 31.1°C 以上，等溫線的形狀類似於玻意耳定律的雙曲線，是氣相的等溫線。在臨界溫度以下，等溫線是三段所組成的，一段代表液相，一段代表氣相，一段代表氣液兩相共存時的情形。在代表液相的一段，等溫線幾乎與 p 坐標軸平行。在代表氣液兩相共存的一段，等溫線是一個直線，完全與 V 坐標軸平行，因爲在氣液兩相共存時，在一定的溫度下，壓强是保持不變的。在這一段直線的左端相當於液相的體積度（體積度是單位質量的體積），右端相當於氣相的體積度，而在這兩點之間由純液相經過氣液兩相共存的情形變到純氣相。顯然，在這兩點之間的體積 V 與氣液混合的比例有下列關係

$$V=xV_l+(1-x)V_g, \tag{1}$$

其中 V_l 和 V_g 分別爲液相和氣相的體積度，x 是液相的比例，$(1-x)$ 是氣相的比例。當 x 由 1 變到 0，V 則由 V_l 變到 V_g，即由純液相經過氣液混合的階段到達純氣相。

范德瓦耳斯在 1873 年根據他的物態方程(關於范氏方程的理論在統計物理學中有闡述)討論了氣液兩相互相轉變和臨界點的問題。范氏方程是(已見 18 節(29)式)

$$p=\frac{NRT}{V-b}-\frac{a}{V^2}. \tag{2}$$

把范氏方程的等溫線畫出，得圖 15。爲敍述簡單起見，我們把用范氏方程代表的氣體叫做范氏氣體。比較圖 14 與圖 15，可以看出范氏氣體的等溫線與實際觀測得的很相像。范氏氣體的等溫線也分爲三種類型。第一種如圖 15 的 KL 線，形狀類似於玻意耳定律的雙曲線，這是溫度較高時的情形。第二種如圖中的 ACB 線，有一拐點 C，在此拐點的切線與 V 坐標軸平行。這條曲線相當於圖 14 的臨界溫度的等溫線，而 C 點就是臨界點。第三種如圖中的 $DPMONQE$ 線，線上有一極小點 M 和一極大點 N。這是在溫度低於臨界溫度時的情形。當溫度升高，M 和 N

點逐漸靠近；等到溫度升爲臨界溫度 T_c 時，這兩點重合爲 C 點。因此 C 點的溫度 T_c 和壓强 p_c 應滿足下列兩個方程：

$$\frac{\partial p}{\partial V}=0, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial V^2}=0. \tag{3}$$

這兩個方程說明 C 點的切線與 V 坐標平行(即 $\partial p/\partial V=0$)，並且 C 點是等溫線上的拐點(即 $\partial^2 p/\partial V^2=0$)。

比較圖 14 與圖15，曲線很相似，但是在臨界溫度以下的曲線兩圖的差別很顯著。這個差別可用熱力學理論解釋。在理論上應用自由能判據，或是吉布斯函數判據，可以證明在等溫過程由 D 段到 E 段進行中要經過一段不穩定的平衡態，這就是由 P 點經 MON 到 Q 點的一段。要是把這一段改爲一條直線 PQ，則變爲穩定的平衡；這一段直線代表 P 點的物質和 Q 點的物質的混合體，也就是代表兩相共存的情形。P 點和 Q 點的地位由相變平衡條件確定，即

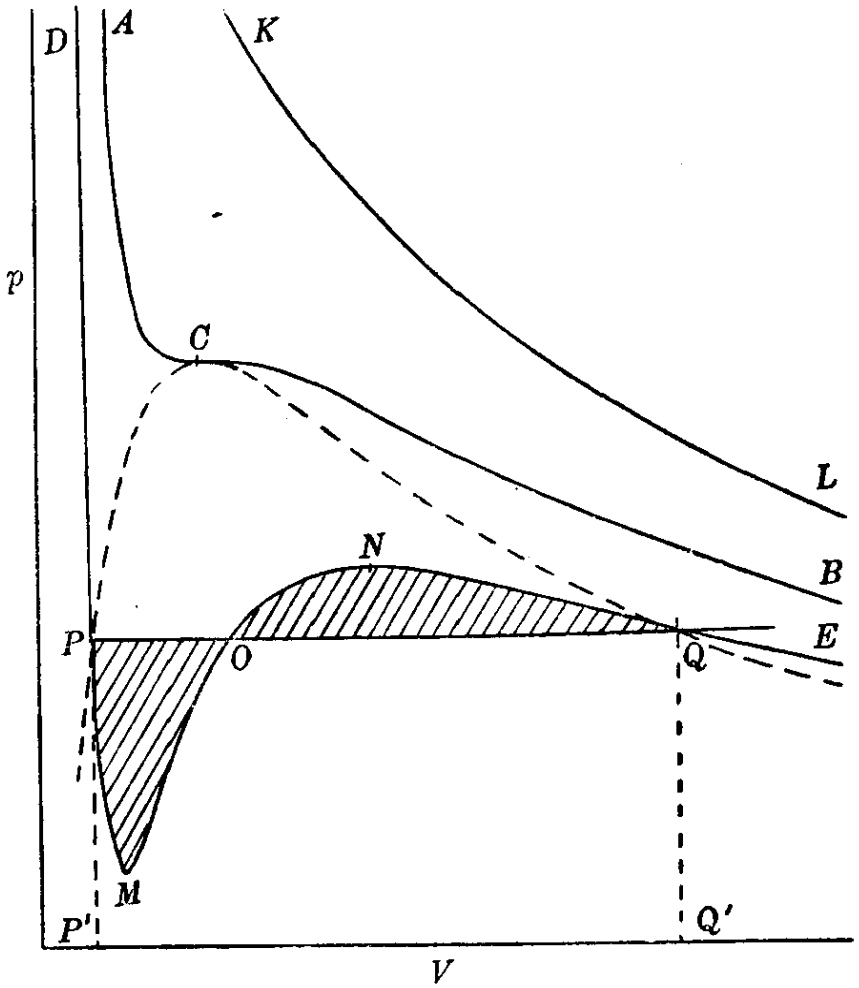

圖 15. 范氏氣體的等溫線。

$$\mu_P=\mu_Q, \tag{4}$$

其中 μ_P 和 μ_Q 分別爲 P 點和 Q 點的化學勢。但化學勢等於一個克分子

的吉布斯函數，故(4)式又可寫爲

$$G_P = G_Q. \tag{5}$$

設 P 點和 Q 點的共同壓强爲 p^*，則由 G 與自由能 F 的關係，$G=F+pV$，可把(5)式化爲

$$F_P + p^*V_P = F_Q + p^*V_Q,$$

或

$$p^*(V_Q - V_P) = F_P - F_Q. \tag{6}$$

今假設在經過不穩定平衡段 $PMONQ$ 時，自由能 F 的偏微商與壓强的關係仍然遵守熱力學公式

$$\frac{\partial F}{\partial V} = -p,$$

則積分得

$$F_P - F_Q = -\int_{V_Q}^{V_P} pdV = \int_{V_P}^{V_Q} pdV,$$

積分符號中的 p 是曲線 $PMONQ$ 上的壓强。代入(6)，得

$$p^*(V_Q - V_P) = \int_{V_P}^{V_Q} pdV. \tag{7}$$

這個方程的左方等於圖 15 中矩形 $P'PQQ'$ 的面積，右方等於曲線 $PMONQ$ 下的面積。右方的面積與左方比，在 O 點的左邊少了一塊 PMO，在 O 點的右邊多了一塊 ONQ，所以(7)式可以表爲

$$\text{面積 } PMO = \text{面積 } ONQ. \tag{8}$$

這個結果名爲等面積法則，是由麥克斯韋所首先得到的，因此名爲麥氏等面積法則。

上面所說，直線段 PQ 是穩定的，曲線段 $PMONQ$ 是不穩定的，可以用吉布斯函數最小判據證明。先求吉布斯函數 $G=F+pV$，而 F 由微分方程

$$\frac{\partial F}{\partial V} = -p = -\frac{NRT}{V-b} + \frac{a}{V^2}$$

求積分而得:

$$F=-NRT\ln(V-b)-\frac{a}{V}+C, \tag{9}$$

其中 C 爲一待定的溫度函數。因爲在應用吉布斯函數判據時，溫度保持不變，所以 C 與溫度的關係並不需要知道。但在了解范氏氣體的其他性質時，C 與溫度的關係是需要的。要定這個關係，我們可以應用極限性質，即當 V 趨於無窮大時（這相當於 p 趨於零），范氏氣體趨於理想氣體。理想氣體的自由能已見 22 節(33)式，與(9)式比較，令 $V\to\infty$，得

$$C=-T\int\frac{dT}{T^2}\int C_v dT+U_0-TS_0, \tag{10}$$

其中 C_v 是范氏氣體的定體熱容量，它是溫度的函數，與體積無關。由 $G=F+pV$ 得

$$G=-NRT\ln(V-b)+\frac{NRTV}{V-b}-\frac{2a}{V}+C. \tag{11}$$

圖 16 顯示由 (11) 計算得的吉布斯函數在溫度不變時隨 p 改變的情形，圖中 $A, B, C, \cdots$ 各點相當於圖 15 中同樣的點。從圖上可以看出，在臨界溫度以下，當 p 的數值在 M 和 N 兩點的壓强之間時，對於每一個 p 的值，有三個 G 的值（見圖中虛線所交的三點 G_1, G_2, G_3）。根據吉布斯函數判據，平衡態的 G 最小。現在 DP 線段上的 G 比在同樣 p 時的 PN 段及 MN 段上的 G 小，所以 DP 段代表平衡態。同樣，EQ 段代表平衡態。P 和 Q 兩點在 (G, p) 圖上重合，所以 $G_P=G_Q$，這正是(5)式。在 P 與 Q 之間，在圖 15 上的平衡態一定是由直

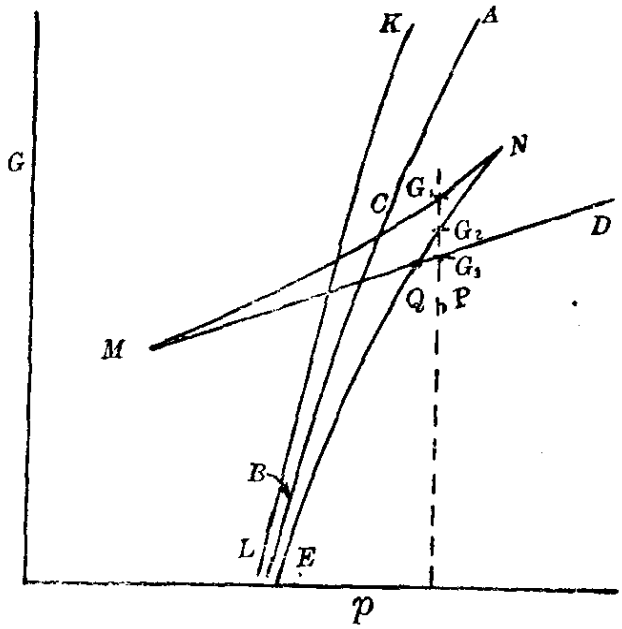

圖 16. 范氏氣體的吉布斯函數。

線 PQ 代表，因爲在這一段 G 的數值應當維持在 P 點或 Q 點的數值不變，而這是在 P 點和 Q 點的物質在固定的溫度和壓强下以任意的比例混合而共存時的必然結果。

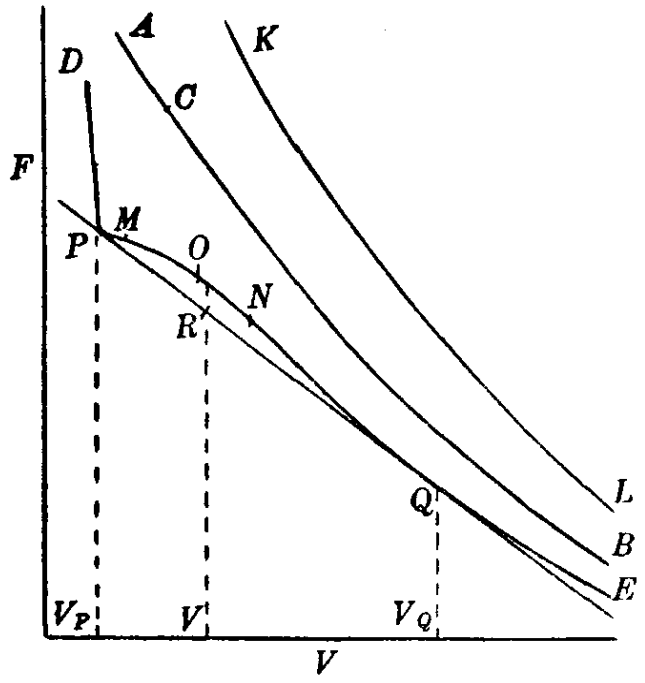

圖 17. 范氏氣體的自由能。

關於在 PQ 段內氣液兩相混合的情形，從自由能判據來看更清楚些。圖 17 顯示由(9)計算得自由能在溫度不變時隨 V 改變的情形。在臨界溫度以下，可以作一切線同時與兩點 P 和 Q 相切，在這兩點的斜率與切線 PQ 的斜率相同，故

$$\frac{F_Q-F_P}{V_Q-V_P}=\frac{\partial F}{\partial V}=-p^*.$$

這就是方程(6)。我們很容易看出，在 PQ 切線上的 F 值等於氣液兩相混合的自由能。設 R 爲 PQ 切線上的一點，令這一點的 F 爲 F^*，它相當於 V 的值爲 V。由於 R 在 PQ 直線上，顯然可得

$$\frac{F^*-F_Q}{F_P-F_Q}=\frac{V-V_Q}{V_P-V_Q}.$$

令這個分數等於 x，可化爲

$$V=xV_P+(1-x)V_Q, \tag{12}$$

$$F^*=xF_P+(1-x)F_Q. \tag{13}$$

這兩個式子說明這個混合物中液相的比例是 x（相當於 P 點），氣相的比例是 $(1-x)$（相當於 Q 點）。方程(12)與方程(1)相同，只是符號上不一樣。從圖 17 可以看出，在 PQ 切線上的自由能 F^* 比同樣 V 時在曲線上的自由能小些，因此，根據自由能最小判據，用 PQ 直線代表的氣液

混合態是穩定的平衡態。

從上面的討論中我們看到，熱力學理論能够解釋氣液兩態相互轉變的過程，能够解釋在臨界溫度以下范氏方程的理論等溫線可通過麥氏等面積法則與實驗相符合。但還不止此。實驗還可觀測到等溫線 PM 段靠近 P 點的一段，這一段代表過熱液態，是一種不穩定的平衡態。如果稍受擾動，過熱液態就要消滅而變爲氣液兩相的混合物。這種能够觀測到的過熱液態屬於一種亞穩平衡態，即對無窮小的擾動是穩定的，對有限大的擾動是不穩定的。一種完全不穩定的平衡態對無窮小的擾動也是不穩定的，因此是根本無法觀測到的。同樣，QN 段靠近 Q 點的一段也可觀測到，這一段代表過冷蒸氣，或過飽和蒸氣。當過冷蒸氣中出現有小的顆粒時，蒸氣將把它作爲凝結核而凝結爲液體。至於等溫曲線上的 MN 段則是完全不穩定的，無法觀測到。

上面所說的，PM 和 QN 代表亞穩態，而 MN 代表不穩態，可簡單說明如下。今假定物體的狀態在 MN 段上的一點。當外界的壓强略小於物體的壓强，則根據力學原理，這個物體一定膨脹。物體的性質既然由 MN 線段代表，則膨脹後壓强必增加，因而超過外界壓强更多，更要膨脹。所以離開原態越來越遠。同樣，如果外界壓强比物體的壓强略爲大一點，則物體就會壓縮，而且越壓越小，離原態越來越遠。所以 MN 段是不穩定的。但是 PM 和 QN 兩段的性質與這不同，在這兩段上壓强與體積改變的方向相反。如果外界壓强略小，則物體膨脹，同時自身的壓强減少。等到自身壓强減少到小於外界壓强時，就會停止膨脹而回縮。同樣，如果外界壓强略大，物體將先縮後脹而回轉來。所以 PM 段和 QN 段對於無窮小的擾動是穩定的。他們之所以是亞穩的，而不是穩定的，是由於存在更穩定的平衡態——氣液兩相的混合——的緣故。

上面根據范氏方程所得到的關於氣液兩態相互轉變時的等面積法則(7)或(8)，和臨界點的性質(3)，都是帶有普遍性的，並不僅僅適用於范氏方程。只要我們假設氣液兩相有一個統一的物態方程：$p=p(V,T)$，

在氣液兩態相互轉變的過程中，物體在依照這個物態方程的等溫線改變狀態時，將經過亞穩平衡態的過熱液態和過冷蒸氣階段，並且還經過不穩定的平衡態階段，那末(7)和(3)都可應用。在依照一個統一的物態方程作等溫改變時，物體將連續地由液相轉變爲氣相，中間不經過像沿 PQ 段改變時那種不連續的情形。這種不連續的情形的特點是：在改變的過程中存在有兩種性質完全不同的氣液兩相，而在依照統一的物態方程作連續的改變時，物體將始終維持爲一個均勻系，即在過程進行中始終只有一相存在。這樣一個性質叫做氣液兩態的連續性。等面積法則(7)是由相變平衡條件 (5) 導出的，這顯然與物態方程的特殊形式范氏方程無關，而是適用於任何物態方程的。至於臨界點的性質(3)則是應用范氏方程的特點得到的，但是也可由等面積法則普遍證明，下面講普朗克的證明①。

假設氣液兩相在臨界溫度以下有一個共同的物態方程，則 $p=p(V,T)$ 是 V 的連續函數並有連續微商。設函數 p 在 $V=V_P$ 的附近可展開爲一個級數：

$$p=p^*+\frac{\partial p}{\partial V}(V-V_P)+\frac{1}{2}\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}(V-V_P)^2+$$

$$+\frac{1}{6}\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}(V-V_P)^3+\cdots, \qquad (14)$$

其中 $\partial p/\partial V, \partial^2 p/\partial V^2, \partial^3 p/\partial V^3$ 都是在 $V=V_P$ 時的數值，p^* 是 p 在 $V=V_P$ 時的值。令 $V=V_Q$，則 p 又變爲 p^*（這就是力學平衡條件 $p_P=p_Q=p^*$），故(14)化爲

$$\frac{\partial p}{\partial V}(V_Q-V_P)+\frac{1}{2}\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}(V_Q-V_P)^2+$$

$$+\frac{1}{6}\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}(V_Q-V_P)^3+\cdots=0.$$

在 $T<T_c$ 時，$V_P\neq V_Q$，上式可用 V_Q-V_P 除，得

① 見 Planck, *Thermodynamik* (9. Auf., 1930), §185。

$$\frac{\partial p}{\partial V}+\frac{1}{2}\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}(V_Q-V_P)+\frac{1}{6}\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}(V_Q-V_P)^2+\cdots=0. \qquad (15)$$

現在把(14)的 p 代入等面積法則(7)式的積分中，求積分，得

$$\frac{1}{2}\frac{\partial p}{\partial V}(V_Q-V_P)^2+\frac{1}{6}\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}(V_Q-V_P)^3+$$
$$+\frac{1}{24}\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}(V_Q-V_P)^4+\cdots=0.$$

除以 $\frac{1}{2}(V_Q-V_P)^2$，得

$$\frac{\partial p}{\partial V}+\frac{1}{3}\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}(V_Q-V_P)+\frac{1}{12}\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}(V_Q-V_P)^2+\cdots=0. \qquad (16)$$

從(15)式中減去(16)式，並用 $\frac{1}{6}(V_Q-V_P)$ 除，得

$$\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}+\frac{1}{2}\frac{\partial^3 p}{\partial V^3}(V_Q-V_P)+\cdots=0. \qquad (17)$$

在(15)和(17)兩式中令 $V_P\to V_Q$，這樣就到達了臨界點，這兩個方程在 $V_P=V_Q$ 時給

$$\frac{\partial p}{\partial V}=0,\quad \frac{\partial^2 p}{\partial V^2}=0. \quad (T=T_c)$$

這就是(3)式。這樣就證明了，(3)式是適用於任何物態方程的。

現在應用(3)式到范氏方程求臨界點。由(2)式求微商得

$$\frac{\partial p}{\partial V}=-\frac{NRT}{(V-b)^2}+\frac{2a}{V^3},\qquad \frac{\partial^2 p}{\partial V^2}=\frac{2NRT}{(V-b)^3}-\frac{6a}{V^4}. \qquad (18)$$

代入(3)，解得 V, p, T 在臨界點的數值 V_c, p_c, T_c 爲

$$V_c=3b,\quad p_c=\frac{a}{27b^2},\quad NRT_c=\frac{8a}{27b}. \qquad (19)$$

從後面兩個方程中解出 a 和 b，得

$$a=\frac{27(NRT_c)^2}{64p_c},\quad b=\frac{NRT_c}{8p_c}. \qquad (20)$$

從(19)的第一式與(20)的第二式中消去 b，得

$$\frac{NRT_c}{p_cV_c}=\frac{8}{3}=2.667. \qquad (21)$$

這個數值，NRT_c/p_cV_c，叫做臨界係數。表三列舉一些氣體的臨界常數的觀測值。

表三、氣體的臨界常數

氣體	He	H_2	Ne	N_2	A	O_2	CO_2	NH_3	H_2O
分子量(m^+)	4.003	2.016	20.183	28.016	39.944	32.000	44.010	17.032	18.016
T_c	5.20	33.20	44.40	126.0	150.7	154.3	304.2	405.7	647.3
p_c(大氣壓)	2.25	12.80	26.86	33.50	48.0	49.7	72.8	112.3	218.5
$\rho_c=\frac{m^+}{v_c}$ 克/(厘米)³	.0693	.03102	.4835	.31096	.53078	.4299	.4683	.2364	.324
RT_c/p_cv_c	3.28	3.27	3.25	3.43	3.42	3.42	3.65	4.11	4.37
$1/NR$	273.43	273.35	273.26	272.90	272.83	272.81	271.71	271.34	270.54
$a\times10^6$	67.8	486.2	414.7	2685	2682	2715	7264	8398	11053
$b\times10^6$	1057	1186	756	1723	1438	1423	1922	1664	1869
T_B	22.1	107.4	115.1	323.1	410.1	423.1			
T_B/T_c	4.26	3.23	2.59	2.56	2.72	2.74			

表中第六行的臨界係數實測值比由范氏方程所計算得的(21)式的數值大些，但是數量級相同，而且大多數氣體的數值都很接近。這說明理論與實驗大致符合，但還不完全符合。第五行的 $\rho_c=m^+/v_c$ 是臨界密度，單位爲"克/(厘米)³"。第四行 p_c 的單位是"大氣壓"。第七行 NR 的數值相當於使在冰點和標準大氣壓下的體積爲 1 立方厘米，因此 NR 滿足下列方程：

$$(1+a)(1-b)=NRT_0, \qquad (22)$$

其中 $T_0=273.16$ 是冰點的絕對溫度。第八行和第九行的 a 和 b 是用公式 (20) 從觀測的 T_c 和 p_c 算出的，a 的單位是大氣壓，b 的單位是(厘米)³，在第一次近似計算中可假設 $NR=1/T_0$，然後把 a 和 b 的第一次近似值代入(22)式求 NR，再把所求得的 NR 代回 (20) 式求 a 和 b 的數值。由於第六行的數值與理論公式(21)不符合，由(19)中第一式所算得的 b 與由(20)式算得的不同，我們沒有把這些不同的數值列舉出

來。第十行的 T_B 是使第二維里係數等於零的溫度，叫做**玻意耳溫度**。這個名詞的意思是，在這個溫度，氣體遵守玻意耳定律(假如忽略第三第四等維里係數時)。將范氏方程按 $1/V$ 的級數展開，由(2)得

$$pV = NRT + \frac{NRTb - a}{V} + \cdots.$$

故第二維里係數爲(參閱 18 節(38)式)

$$B' = NRTb - a. \tag{23}$$

由此得

$$NRT_B = a/b. \tag{24}$$

與(19)的第三式比，得

$$\frac{T_B}{T_C} = \frac{27}{8} = 3.375.$$

這個結果與實驗觀測的相差不大。

今引進新的變數 θ, w, φ，由下式規定

$$\theta = T/T_c, \quad w = p/p_c, \quad \varphi = V/V_c. \tag{25}$$

θ 名爲對比溫度，w 名爲對比壓强，φ 名爲對比體積。用了這些變數以後，並用(19)式關於常數 a, b, NR 和臨界常數的關係，可把范氏方程(2)化爲

$$\left(w + \frac{3}{\varphi^2}\right)\left(\varphi - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\theta. \tag{26}$$

這名爲范氏對比物態方程。在這個方程中沒有任何與物質性質有關的常數，因此，如果(26)式能用到實際氣體時，則各種氣體的對比物態方程都應該完全一樣。那就是說，當兩種氣體的對比溫度和對比壓强相等時，他們的對比體積也必相等。這個結果名爲**對應態律**。實際氣體並不嚴格遵守對應態律，只是近似地遵守。

從以上的討論中可以看出，范氏方程比理想氣體的物態方程進了一步，能大致代表一些實際氣體的性質，但是與實際還不完全符合。昂尼斯的用 p 級數或 $1/V$ 級數展開式能够精確地表達實際氣體的物態方程，但是太複雜了，不適宜於討論像應用范氏方程所討論的一些問題。

雖然范氏方程不够精確，但對於了解實際氣體的一些大致的性質是有用的。像范氏方程一類的比較簡單但不很精確的物態方程有很多[①]，其中比較重要的有下面幾個：

克勞修斯方程(1880 年)：

$$\left(p+\frac{a}{T(V+c)^2}\right)(V-b)=NRT. \tag{27}$$

伯特洛方程第一式(1900 年)：

$$\left(p+\frac{a}{TV^2}\right)(V-b)=NRT. \tag{28}$$

這等於克勞修斯方程在 $c=0$ 時的特殊情形。伯特洛方程第二式是從第一式出發，展開成爲 p 的級數而只留兩項的結果，即

$$pV=NRT+\left(b-\frac{a}{NRT^2}\right)p. \tag{29}$$

迭特里奇方程(1898 年)：

$$p(V-b)=NRTe^{-a/NRTV}. \tag{30}$$

比特和布里至曼方程(1927 年)：

$$pV=NRT(1-\varepsilon)\left(1+\frac{B}{V}\right)-\frac{A}{V}, \tag{31}$$

其中 $\varepsilon=\dfrac{c}{VT^3}$, $A=A_0\left(1-\dfrac{a}{V}\right)$, $B=B_0\left(1-\dfrac{b}{V}\right)$.

30. 有曲面分界的平衡條件

在有曲面分界時假設有曲面的液體爲 α 相，它的基本微分方程爲

$$dU^\alpha=T^\alpha dS^\alpha-p^\alpha dV^\alpha. \tag{1}$$

假設這個液體被另一相 β 包圍着，這一相的方程爲

$$dU^\beta=T^\beta dS^\beta-p^\beta dV^\beta. \tag{2}$$

這兩相之間的分界曲面構成一個表面相 γ，它的方程爲(見 22 節 (25)

① 見 *Handbuch der Experimentalphysik*, VIII/2 (1929), pp. 224—8.

式)

$$dU^{\gamma}=T^{\gamma}dS^{\gamma}+\sigma dA, \tag{3}$$

其中 σ 爲表面張力，A 爲表面面積。

在到達平衡時，顯然熱平衡條件是(讀者可自己證明)

$$T^{\alpha}=T^{\beta}=T^{\gamma}=T. \tag{4}$$

在求力學平衡條件時，假定熱平衡條件已經滿足，則可用自由能判據。當溫度不變時有

$$\delta F^{\alpha}=-p^{\alpha}\delta V^{\alpha},\quad \delta F^{\beta}=-p^{\beta}\delta V^{\beta},\quad \delta F^{\gamma}=\sigma\delta A.$$

總自由能最小的條件需要

$$-p^{\alpha}\delta V^{\alpha}-p^{\beta}\delta V^{\beta}+\sigma\delta A=0. \tag{5}$$

這些微小的變動 δV^{α}, δV^{β}, δA 相互之間的關係是

$$\delta V^{\alpha}=-\delta V^{\beta}=\int\delta\xi dA, \tag{6}$$

$$\delta A=\int\delta\xi\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)dA, \tag{7}$$

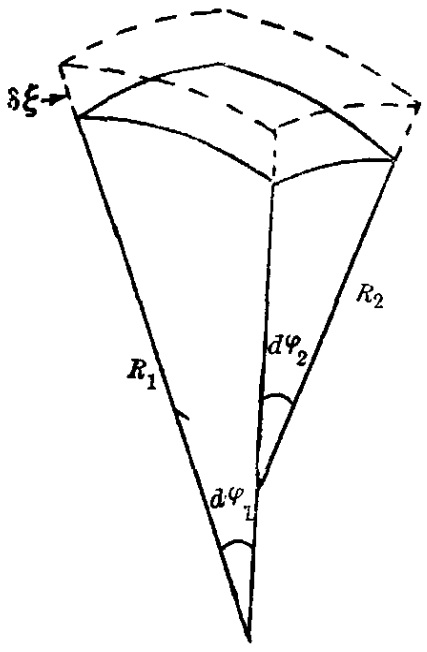

圖 18. 曲面的移動。

其中 $\delta\xi$ 爲垂直於表面元 dA，由 α 相到 β 相的表面的微移動，R_1 和 R_2 爲曲面的兩個主曲率半徑①，以曲率中心在 α 相內爲正。由圖上可看出

$$dA=R_1d\varphi_1\cdot R_2d\varphi_2,$$

$$dA+\delta dA=(R_1+\delta\xi)d\varphi_1\cdot(R_2+\delta\xi)d\varphi_2.$$

略去 $(\delta\xi)^2$ 項，得

$$d\delta A=\delta dA=(R_1+R_2)\,d\varphi_1d\varphi_2\delta\xi=$$

$$=\delta\xi\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)dA.$$

① 見斯米爾諾夫，高等數學教程，第二卷，第二分册(1953 年，孫念增譯)，133 節，429 頁。

由此對 dA 求積分即得 (7)。方程(6)表達總體積不變的條件。把(6)和(7)代入(5),得

$$\int \delta\xi\left\{\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)\sigma-p^\alpha+p^\beta\right\}dA=0.$$

今 $\delta\xi$ 是任意的,故被積函數必等於零,得

$$p^\alpha-p^\beta=\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)\sigma. \tag{8}$$

這就是有曲面時的力學平衡條件。

當曲面是一個球面時,$R_1=R_2=R$, (8)式化爲

$$p^\alpha-p^\beta=\frac{2\sigma}{R}. \tag{9}$$

最後求相變平衡條件。我們仍然應用自由能判據。設 α 相與 β 相是同一種物質的兩相,則在相變過程中 α 相的數量將改變 δN^α(這可以指克分子數,也可以指質量,見 27 節(1)式下面的討論),β 相的數量將改變 δN^β, 應滿足總物質不變的條件

$$\delta N^\alpha+\delta N^\beta=0. \tag{10}$$

現在討論自由能的改變。設 f^α 爲一個克分子 α 相的自由能,則 $f^\alpha=u^\alpha-T^\alpha s^\alpha$, $F^\alpha=N^\alpha f^\alpha$。由 22 節(11)式得

$$df^\alpha=-s^\alpha dT^\alpha-p^\alpha dv^\alpha. \tag{11}$$

在 $T^\alpha=T$ 維持不變時爲

$$\delta f^\alpha=-p^\alpha\delta v^\alpha. \tag{11'}$$

故
$$\delta F^\alpha=N^\alpha\delta f^\alpha+f^\alpha\delta N^\alpha=-p^\alpha N^\alpha\delta v^\alpha+f^\alpha\delta N^\alpha$$
$$=-p^\alpha\delta V^\alpha+\mu^\alpha\delta N^\alpha, \tag{12}$$

其中 $V^\alpha=N^\alpha v^\alpha$, $\mu^\alpha=f^\alpha+p^\alpha v^\alpha=u^\alpha-T^\alpha s^\alpha+p^\alpha v^\alpha$, μ^α 就是 α 相的化學勢。同樣,在 T 不變的情形下,β 相的自由能改變爲

$$\delta F^\beta=-p^\beta\delta V^\beta+\mu^\beta\delta N^\beta, \tag{13}$$

其中 $\mu^\beta=u^\beta-T^\beta s^\beta+p^\beta v^\beta$ 是 β 相的化學勢。表面自由能改變仍然是 $\delta F^\sigma=\sigma\delta A$. 總自由能最小的條件需要

$$\delta F = \delta F^{\alpha} + \delta F^{\beta} + \delta F^{\gamma} = 0,$$

即
$$-p^{\alpha}\delta V^{\alpha} - p^{\beta}\delta V^{\beta} + \sigma\delta A + \mu^{\alpha}\delta N^{\alpha} + \mu^{\beta}\delta N^{\beta} = 0. \qquad (14)$$

在 N^{α}和 N^{β} 與 V^{α} 和 V^{β} 同時改變的情形下，總體積不變仍然是應用自由能判據時所必須保持的條件，所以(6)和(7)仍然是正確的。因此在 $\delta\xi$ 是任意的情形下，我們仍然得到力學平衡條件(8)，使得(5)式成立。在(14)中減去(5)式，得

$$\mu^{\alpha}\delta N^{\alpha} + \mu^{\beta}\delta N^{\beta} = 0.$$

但 δN^{α} 和δN^{β} 應滿足方程(10)，故這個方程化爲

$$\mu^{\alpha} = \mu^{\beta}. \qquad (15)$$

這就是相變平衡條件。這個條件與 26 節 (9)式相同，指明在有曲面分界的情形下，相變平衡條件仍然是兩相的化學勢相等，與沒有曲面分界的情形一樣。必須注意，(15)式兩方的化學勢是在不同的壓强 p^{α} 和 p^{β} 時的函數，這兩個壓强之間的關係由力學平衡條件(8)確定。假如(15)式不滿足，則平衡不成立，而物質將由化學勢大的一相轉變爲化學勢小的一相。

31. 水滴的形成和大小

現在應用上節的理論，討論在飽和的及過飽和的水蒸氣中水滴的形成和大小問題。

先討論在曲面上的飽和蒸氣壓與在平面上的飽和蒸氣壓的關係。設在平面上的飽和蒸氣壓爲 p，這是當蒸氣與液體的接觸面是平面時的平衡壓强。當接觸面是平面時，$R_1 = R_2 = \infty$，力學平衡條件是兩相的壓强相等，故相變平衡條件可寫爲

$$\mu^{\alpha}(p, T) = \mu^{\beta}(p, T), \qquad (1)$$

其中 α 相爲液體，β 相爲蒸氣。這個方程給飽和蒸氣壓 p 與溫度 T 的關係。

設在曲面上的飽和蒸氣壓爲 p'，這是當蒸氣與液體的接觸面是曲

面時蒸氣的平衡壓强，即 $p'=p^{\beta}$。這時候液體的平衡壓强 p^{α} 應滿足力學平衡條件(上節(8)式)：

$$p^{\alpha}=p'+\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)\sigma, \tag{2}$$

其中 σ 是表面張力，R_1 和 R_2 是曲面的主曲率半徑。相變平衡條件根據上節(15)式可寫爲

$$\mu^{\alpha}\left(p'+\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)\sigma, T\right)=\mu^{\beta}(p', T). \tag{3}$$

這個方程給出飽和蒸氣壓 p' 與溫度 T 和曲率半徑的關係。

今假設由於曲率而引起的壓强差很小，即

$$\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)\sigma\ll p. \tag{4}$$

在這個情形下，p 與 p' 的差別很小，可以把化學勢用展開式近似地表達爲

$$\mu^{\alpha}\left(p'+\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)\sigma, T\right)=$$

$$=\mu^{\alpha}(p, T)+\left[p'-p+\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)\sigma\right]\frac{\partial\mu^{\alpha}}{\partial p}.$$

但由 27 節(4)式有

$$\frac{\partial\mu^{\alpha}}{\partial p}=v^{\alpha}, \tag{5}$$

故

$$\mu^{\alpha}\left(p'+\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)\sigma, T\right)=$$

$$=\mu^{\alpha}(p, T)+\left[p'-p+\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)\sigma\right]v^{\alpha}. \tag{6}$$

同樣，有

$$\mu^{\beta}(p', T)=\mu^{\beta}(p, T)+(p'-p)v^{\beta}. \tag{7}$$

把(6)和(7)代入(3)式，並應用(1)式，得

$$\left[p'-p+\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)\sigma\right]v^{\alpha}=(p'-p)v^{\beta}.$$

由此解得

$$p'-p=\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)\frac{\sigma v^{\alpha}}{v^{\beta}-v^{\alpha}}. \tag{8}$$

這就是在曲面上的飽和蒸氣壓 p' 與在平面上的飽和蒸氣壓 p 的關係。

當曲面是一個球面時，(8)化爲

$$p'-p=\frac{2\sigma v^{\alpha}}{r(v^{\beta}-v^{\alpha})}, \tag{9}$$

其中 r 爲球面的半徑。

以上的結果是在用了假定(4)之後獲得的。在假定(4)不確時，即當由於曲率而引起的壓强差相當大時，以上的計算必須作適當的修正。對於液體說，方程(6)仍然可以用，因爲在壓强改變時，液體的性質改變很小，可以用線性公式(6)近似地代表。至於蒸氣的公式(7)就不能用了。假設蒸氣可近似地當作是理想氣體，則根據 22 節(31)式得

$$\mu^{\beta}(p,T)=RT(\varphi+\ln p), \tag{10}$$

其中 φ 爲一溫度的函數，R 爲氣體常數。由(10)可得

$$\mu^{\beta}(p',T)=\mu^{\beta}(p,T)+RT\ln(p'/p). \tag{11}$$

這就是(7)式的改正。把(6)和(11)代入(3)，得

$$\left[p'-p+\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)\sigma\right]v^{\alpha}=RT\ln\left(\frac{p'}{p}\right). \tag{12}$$

這就是(8)式的改正。當曲面是一個球面時，$R_1=R_2=r$，(12)式化爲

$$\left(p'-p+\frac{2\sigma}{r}\right)v^{\alpha}=RT\ln\frac{p'}{p}. \tag{13}$$

這是(9)式的改正。在實際問題中，左方的 $p'-p$ 可以略去，故

$$\ln\frac{p'}{p}=\frac{2\sigma v^{\alpha}}{RTr}. \tag{14}$$

今舉水滴爲例來說明(14)式的應用。設在室溫，$T=291$，水的表面張力爲[①] $\sigma=73$ 達因/厘米，$v^{\alpha}=18.016$(厘米)^3/克分子，$R=8.3144\times\times10^7$ 爾格/度。代入(14)，得

$$\ln\frac{p'}{p}=\frac{1.087\times10^{-7}}{r},\quad \text{或}\ \log\frac{p'}{p}=\frac{4.72\times10^{-8}}{r}.$$

① 水的表面張力與溫度的關係爲(t 爲攝氏溫度)$\sigma=75.680-0.138t-3.56\times10^{-3}t^2+4.7\times10^{-7}t^3$，達因/厘米。

當 $r=10^{-5}$ 厘米時，$p'/p=1.011$。但 $p=15.32$ 毫米汞$=0.02042$巴（可由 28 節的公式求出），可見 $p\ll 2\sigma/r$。這說明(13)式的左方 $p'-p$ 可以略去。當 $r=10^{-6}$ 厘米時，$p'/p=1.115$；當 $r=10^{-7}$ 厘米時，$p'/p=2.966$。

上面的例子說明，若水滴太小時，它所需要的蒸氣壓很高，水滴就不能增大而要蒸發以至消失。但是，假如有灰塵存在時，水就可把灰塵作爲凝結核而增大起來。所以在非常乾淨的蒸氣中，蒸氣可以到過飽和狀態而不凝結。

同樣的考慮可討論沸騰現象。在沸騰時液體中有蒸氣所構成的氣泡。假設 p' 爲氣泡內的平衡壓强，p 爲相同溫度時在平面上的飽和蒸氣壓。假如仍然令 α 相爲液體，β 相爲蒸氣，則在公式(9)和(14)中必須把 r 換爲 $-r$，得

$$p-p'=\frac{2\sigma v^{\alpha}}{r(v^{\beta}-v^{\alpha})}, \tag{9'}$$

$$\ln\frac{p}{p'}=\frac{2\sigma v^{\alpha}}{RTr}. \tag{14'}$$

這兩個式子說明，蒸氣泡的平衡壓强低於同溫度的飽和蒸氣壓。但是爲了保持力學平衡，蒸氣泡的壓强又必須大於液體的壓强。因此，在相當於平面平衡的條件下，即溫度與壓强的關係適合於飽和蒸氣壓的情形下，液體內部的蒸氣泡不可能存在，也就是說，沸騰不可能發生。只有在液體的溫度高於沸點時，則理論上的飽和蒸氣壓 p 大於液體自身的壓强 p^{α}，這時候(9')和(14')才可能給出一個 p' 的值，使滿足力學平衡條件$\left(\text{即}\quad p'=p^{\alpha}+\frac{2\sigma}{r}\right)$，因而使蒸氣泡能够存在，而沸騰可以發生。假如氣泡的半徑太小，則平衡不能維持，而氣泡就消滅。所以沸騰的發生往往藉助於空氣泡來給蒸氣泡構成的一個足够大的半徑。當液體非常乾淨時，它可以達到相當高的過熱程度而不沸騰。

根據上面的理論可以求出水滴或氣泡的最小的半徑。設 α 相爲水

滴。由相變平衡理論得知，要使水滴增大，必須 $\mu^\alpha<\mu^\beta$。應用(6)和(7)得

$$\left[p'-p+\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)\sigma\right]v^\alpha<(p'-p)v^\beta,$$

即
$$p'-p>\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)\frac{\sigma v^\alpha}{v^\beta-v^\alpha}. \tag{15}$$

用於球滴，$R_1=R_2=r$，得

$$p'-p>\frac{2\sigma v^\alpha}{r(v^\beta-v^\alpha)},$$

即
$$r>\frac{2\sigma v^\alpha}{(v^\beta-v^\alpha)(p'-p)}=r_c. \tag{16}$$

(16)式的右方 r_c 名爲中肯半徑。(16)式說明，水滴的半徑必須大於中肯半徑，水滴才能增大，否則就會縮小以至消滅。由(16)式看出，蒸氣的過飽和程度越高，即 $p'-p$ 越大，則中肯半徑越小，水滴也就越容易構成而增大。但當 $p'-p$ 較大時，應當應用證明(14)式的方法而得

$$r>\frac{2\sigma v^\alpha}{RT\ln(p'/p)}=r_c. \tag{17}$$

下面討論有電離子存在時對水滴形成的影響。在有離子的情形下，我們必須把離子所產生的電場的自由能 F_e 也考慮在總的自由能之中，因此求平衡條件時應有

$$\delta F^\alpha+\delta F^\beta+\delta F'+\delta F_e=0. \tag{18}$$

在求電場的自由能時，假設離子相距很遠，可以認爲每個離子是近似地單獨存在着的，因此可以考慮一個離子的周圍的情形——這等於假設只有一個離子。設離子的電荷爲 e，半徑爲 a。假設離子的外面包有水滴，水滴的半徑爲 r。若令 U_e、S_e 爲電場的內能和熵，則熱力學第二定律的基本公式是

$$dU_e=TdS_e+W_e, \tag{19}$$

其中 W_e 爲[參閱 8 節(6)式及(9)式]

$$W_e=\frac{1}{4\pi}\int\mathcal{E}\cdot d\mathcal{D}\,dV. \tag{20}$$

假設溫度不變，則(19)式化爲

$$dF_e = W_e, \tag{19'}$$

其中 $F_e = U_e - TS_e$ 是電場的自由能。在目前所討論的問題中，$\mathscr{E}$ 和 $\mathscr{D}$ 都有球面對稱性，而 $\mathscr{D}$ 與 $\mathscr{E}$ 成比例：

$$\mathscr{D} = \varepsilon \mathscr{E}. \tag{21}$$

代入(20)式，得

$$W_e = \frac{1}{4\pi}\int (\varepsilon \mathscr{E} d\mathscr{E})dV = \frac{1}{4\pi}\int d\left(\frac{\varepsilon \mathscr{E}^2}{2}\right)dV$$

$$= \frac{1}{8\pi}\int d(\mathscr{E}\mathscr{D})dV$$

代入(19')，對 $\mathscr{D}$ 求積分，得

$$F_e = \frac{1}{8\pi}\int \mathscr{E}\mathscr{D}\,dV. \tag{22}$$

在目前所討論的問題中，我們可以近似地把離子當作一個半徑爲 a 的球形導體，則在離子內部 $\mathscr{E}=0$。故

$$\left.\begin{aligned} &\mathscr{D} = \mathscr{E} = 0 \quad (R<a), \\ &\mathscr{D} = \frac{e}{R^2}, \quad \mathscr{E} = \frac{e}{\varepsilon R^2} \quad (a<R<r), \\ &\mathscr{D} = \mathscr{E} = \frac{e}{R^2} \quad (R>r), \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

其中 ε 爲水滴的電容率，同時把在水滴外部的蒸氣的電容率近似地作爲 1。把(23)式代入(22)式，並令 $dV = 4\pi R^2 dR$，求積分，得[1]

$$F_e = \frac{e^2}{2}\left\{\int_a^r \frac{dR}{\varepsilon R^2} + \int_r^\infty \frac{dR}{R^2}\right\} = \left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right)\frac{e^2}{2r} + \frac{e^2}{2a\varepsilon}. \tag{24}$$

由此求得

$$\delta F_e = -\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right)\frac{e^2}{2r^2}\delta r. \tag{25}$$

把(25)式代入(18)式，應用上節中關於 δF^α 等的公式，並注意在目前情

① 這個算法見 М. А. Леонтович, *Введение в Термодинамику*, § 43, *стр.* 166。

形下 $\delta V^{\alpha}=4\pi r^2\delta r$, $\delta A=8\pi r\delta r$, 得力學平衡條件爲(α 相爲水滴)

$$(p^{\beta}-p^{\alpha})\cdot 4\pi r^2\delta r+\sigma\cdot 8\pi r\delta r-\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right)\frac{e^2}{2r^2}\delta r=0.$$

由此得

$$p^{\alpha}-p^{\beta}=\frac{2\sigma}{r}-\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right)\frac{e^2}{8\pi r^4}. \tag{26}$$

同上節計算一樣, 可證明相變平衡條件仍然是 $\mu^{\alpha}=\mu^{\beta}$。

應用(26)式可得到關於水滴以離子爲凝結核的形成條件, 這個條件可簡單地把(15)式改爲下式就得到了:

$$p'-p>\frac{v^{\alpha}}{v^{\beta}-v^{\alpha}}\left[\frac{2\sigma}{r}-\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right)\frac{e^2}{8\pi r^4}\right]. \tag{27}$$

引進一個半徑 r_1, 令

$$r_1^3=\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right)\frac{e^2}{4\pi\sigma}, \tag{28}$$

並用(16)式右方的 r_c 的定義, 則(27)式簡化爲

$$r>r_c\left(1-\frac{r_1^3}{4r^3}\right). \tag{29}$$

爲了便於研究(29)式, 我們引進下列符號

$$x=r_1/r,\quad b=r_1/r_c. \tag{30}$$

於是(29)式可寫爲

$$f(x)\equiv\frac{1}{4}x^4-x+b>0. \tag{31}$$

由

$$f'(x)=x^3-1$$

可看出 $f(x)$有一極小在 $x=1$ 時, 其極小值爲

$$f(1)=b-\frac{3}{4}.$$

由此可見, 若 $b>\frac{3}{4}$時, 則(31)式總是成立的。那就是說, 若 $r_1>\frac{3}{4}r_c$, 則水滴就可以離子爲凝結核而形成。

若 $b<\frac{3}{4}$, 則 $f(x)=0$ 有兩個根 x_1 和 x_2。當 b 的数值很小時, 這兩個根的近似值爲

$$x_1=b+\frac{1}{4}b^4+\cdots,\quad x_2=4^{\frac{1}{3}}-\frac{1}{3}b+\cdots.$$

這時候(31)式在 $x<x_1$ 和 $x>x_2$ 時都成立。第一個根給出水滴一個中肯半徑

$$r=r_1/x_1=r_c\left(1-\frac{1}{4}b^3-\cdots\right).$$

當水滴的半徑大於中肯半徑時，水滴就增大。但第二個根不能給出水滴形成的大小，因爲當水滴的半徑超過 r_1/x_2 時，x 的值就小於 x_2，而(31)不能成立；那就是說，水滴要消失而不能增大。

32. 高級相變

在27節所討論的相變平衡理論中，得到了克拉珀龍方程以確定平衡圖中曲線的斜率。這個方程只在有潛熱和有體積改變的相變才有意義，假如既無潛熱，又無體積改變，那它就失去了作用。這種既無潛熱又無體積改變的相變在低溫現象中出現得很多，最初特別引起注意的是兩種液體氦之間的相變①，當時厄倫菲斯(Ehrenfest)認爲這是第二級相變②，而通常的相變稱爲第一級相變。以後勞厄提出另一理論③，認爲這是第三級相變，但沒有得到公認。再後，朗道④從晶體秩序變換性質又提出第二級相變的理論。下面將對這些理論從熱力學的角度作一概括扼要的敍述，關於詳細情形可參考原文。

設兩相爲 α 及 β，相變平衡條件爲

$$\mu^\alpha=\mu^\beta.\qquad(1)$$

① W. H. Keesom, *Comm. Leiden, Suppl.* 75*a*(1933) (*Proc. Amsterdam* 36 (1933),147); *Helv. Phys.Acta* 6(1933),418。

② P. Ehrenfest, *Comm. Leiden, Suppl.* 75*b* (1933) (*Proc. Amsterdam* 36 (1933),153)。

③ E. Justi u. M.V.Laue, *Sitz. Berlin*(1934), 237; *Phys. Zeit.* 35 (1934), 945. A. Eucken, *Phys.Zeit.*35(1934),954。

④ L.Landau, *Phys.Zeit.Sowjet.* 11(1937),26. Л.Ландау и Е.Лифшиц, Статистическая физика(1952), стр. 436。

爲書寫簡單起見，引進一符號 Δ 表兩相之差，例如 $\Delta\mu=\mu^{\alpha}-\mu^{\beta}$, $\Delta s=s^{\alpha}-s^{\beta}$, $\Delta v=v^{\alpha}-v^{\beta}$, 等。第一級相變（即通常相變）的特點是兩相的化學勢相等，但化學勢的一級偏微商不全相等。這就是說，$\Delta s\neq 0$, 或 $\Delta v\neq 0$, 因爲 $s=-\partial\mu/\partial T$, $v=\partial\mu/\partial p$（見 27 節(4)式)。這也就是說，有相變潛熱或體積改變。

第二級相變的特點是：兩相的化學勢和化學勢的一級偏微商全相等，但化學勢的二級偏微商不全相等。這就是說，沒有相變潛熱，也沒有體積改變，即

$$\Delta s=0, \quad \Delta v=0. \tag{2}$$

但兩相的 s 及 v 的偏微商不全相等。

第三級相變的特點是：兩相的化學勢和化學勢的一級及二級偏微商全相等，但化學勢的三級偏微商不全相等。所以在第三級相變有[注意 $c_p=T(\partial s/\partial T)_p$]

$$\Delta c_p=0, \qquad \Delta\frac{\partial v}{\partial T}=0, \qquad \Delta\frac{\partial v}{\partial p}=0. \tag{3}$$

普遍說來，第 n 級相變的特點是：兩相的化學勢和化學勢的一級、二級直到$(n-1)$級偏微商全相等，但 n 級偏微商不全相等。

現在討論第二級相變。這可分兩種情形討論，一種是第二級相變只出現於平衡曲線上的一點，一種是平衡曲線一整段上的每一點都是第二級相變。先討論第一種情形①。

設一點 P' 爲鄰近於相變點 P 的一點，P 點在相圖的坐標爲(T, p)，P' 點的坐標爲$(T+dT, p+dp)$，P' 點可以在平衡曲線上，也可以不在。應用泰勒級數展開，我們求得

$$\Delta\mu_{P'}=\Delta\mu(T+dT, p+dp)-\Delta\mu(T, p)$$

$$=\frac{1}{2}\left\{-\frac{1}{T}\Delta c_p(dT)^2+2\Delta\frac{\partial v}{\partial T}\,dTdp+\Delta\frac{\partial v}{\partial p}\,(dp)^2\right\}+\cdots. \tag{4}$$

① 見王竹溪，*Science Record*（科學記錄），1(1946)，375。

右方括號內的判別式(discriminant)是

$$D=\left(\Delta\frac{\partial v}{\partial T}\right)^2+\frac{\Delta c_p}{T}\Delta\frac{\partial v}{\partial p}. \tag{5}$$

若 $D>0$, 則(4)式右方括號等於零將表現爲兩個相交的曲線。實際上沒有觀察到這種平衡曲線。若 $D<0$, 則(4)式右方的括號不能等於零。這相當於 P 點是一個孤立點，而由 $\Delta\mu_{P'}$ 有一定符號得知相變不可能發生。若 $D=0$, 則(4)式右方括號內爲一完整平方，而平衡曲線可能在 P 點成爲一個尖點(cusp)，這在實際上有可能觀察到。

現在我們討論第二種情形，即(2)式在平衡曲線上一段內每一點都成立，這就是厄倫菲斯的理論。在這種情形下我們可對 (2) 式求微分，得

$$\Delta\frac{\partial s}{\partial T}dT+\Delta\frac{\partial s}{\partial p}dp=0,\qquad \Delta\frac{\partial v}{\partial T}dT+\Delta\frac{\partial v}{\partial p}dp=0, \tag{6}$$

其中第一個方程又可寫爲(因 $\partial s/\partial p=-\partial v/\partial T$)

$$\frac{\Delta c_p}{T}dT-\Delta\frac{\partial v}{\partial T}dp=0. \tag{7}$$

由(6)和(7)可得平衡曲線的斜率爲

$$\frac{dp}{dT}=\frac{\Delta c_p}{T}\Big/\Delta\frac{\partial v}{\partial T}=-\Delta\frac{\partial v}{\partial T}\Big/\Delta\frac{\partial v}{\partial p}. \tag{8}$$

消去 dp/dT, 得

$$D=\left(\Delta\frac{\partial v}{\partial T}\right)^2+\frac{\Delta c_p}{T}\Delta\frac{\partial v}{\partial p}=0.$$

在這個情形下，(4)式化爲

$$\Delta\mu_{P'}=\frac{1}{2}\left(\Delta\frac{\partial v}{\partial p}\right)^{-1}\left(\Delta\frac{\partial v}{\partial T}dT+\Delta\frac{\partial v}{\partial p}dp\right)^2+\cdots.$$

這個式子說明，當 P' 點不在平衡曲線上時，$\Delta\mu_{P'}=\mu^{\alpha}_{P'}-\mu^{\beta}_{P'}$ 永遠保持一定的符號。那末，要就是 $\mu^{\alpha}_{P'}>\mu^{\beta}_{P'}$, 這時候只有 β 相是穩定的；要就是 $\mu^{\alpha}_{P'}<\mu^{\beta}_{P'}$, 這時候只有 α 相是穩定的。所以在這種情形下，相變不可能發生。

以上的結論是在 μ^α 和 μ^β 兩個化學勢在平衡曲線的兩邊都存在的情形下得到的。但是在晶體的秩序變換問題中，兩個化學勢中只有一個，比如說是 μ^α，可以在平衡曲線的兩邊都存在；但另一個 μ^β 却只能存在於一邊，而且在 μ^β 存在的一邊 $\mu^\beta<\mu^\alpha$。所以在 μ^β 存在的一邊，β 相是穩定的，而在另一邊則只有 α 相存在。因此，在這種情形下，第二級相變是可能的。

下面簡單地陳述朗道的秩序變換理論。設 α 和 β 兩相有統一的化學勢 $\mu(T, p, \eta)$，兩相的不同全在秩序度 η 的不同。設 $\eta=0$ 是相變發生的處所，並假設 μ 是 η 的偶函數。在 $\eta=0$ 的附近 μ 可展開爲

$$\mu=\mu_0(T, p)+g(T, p)\eta^2+\frac{1}{2}h(T, p)\eta^4+\cdots. \tag{9}$$

在平衡時，η 應是 T 和 p 的函數，由 μ 是極小的條件來確定這個函數。$\partial\mu/\partial\eta=0$ 給

$$2\eta(g+h\eta^2+\cdots)=0. \tag{10}$$

這個方程說明 $\eta=0$ 是一個解，這個解給 α 相。故

$$\mu^\alpha=\mu_0(T, p). \tag{11}$$

(10)式的另一解當 η 的值很小時爲

$$\eta^2=-g/h. \tag{12}$$

爲了比較這兩個解，可求 μ 的二級偏微商：

$$\frac{\partial^2\mu}{\partial\eta^2}=2g+6h\eta^2+\cdots. \tag{13}$$

若 $g>0$，則 $\eta=0$ 解使 μ 爲極小；若 $g<0$，則 $\eta=0$ 解使 μ 爲極大。故曲線 $g=0$ 把相圖分爲兩個區域，在一個區域中($g>0$) $\eta=0$ 解是穩定的，即 α 相是穩定的；在另一個區域中 ($g<0$) $\eta=0$ 解是不穩定的，即 α 相是不穩定的。在這另一個區域中，穩定的應是第二解，因此這第二解在兩區域分界的附近應給 μ 爲極小。但在分界上，$g=0$，故若使 μ 爲極小，必須

$$h>0. \tag{14}$$

這說明第二解(12)可以給 η^2 一個正數，也就是說，給 η 一個實數。因此，在分界的附近，(12)應代表 β 相。把(12)代入(9)，得

$$\mu^\beta = \mu_0 - \frac{g^2}{2h} = \mu^\alpha - \frac{g^2}{2h}. \tag{15}$$

這時候，(13)式化爲

$$\frac{\partial^2 \mu}{\partial \eta^2} = -4g > 0.$$

這說明在 $g<0$ 的區域中，第二解是穩定的。但(12)式指出，在 $g>0$ 區域中第二解不存在。所以 α 相的化學勢 μ^α 是在平衡曲線 $g=0$ 的兩邊都存在的，而 β 相的化學勢則只在一邊存在。

對(9)式求微商得(因 $\partial\mu/\partial\eta=0$)

$$s = -\frac{\partial \mu}{\partial T} = -\frac{\partial \mu_0}{\partial T} - \frac{\partial g}{\partial T}\eta^2 - \frac{1}{2}\frac{\partial h}{\partial T}\eta^4 + \cdots,$$

$$v = \frac{\partial \mu}{\partial p} = \frac{\partial \mu_0}{\partial p} + \frac{\partial g}{\partial p}\eta^2 + \frac{1}{2}\frac{\partial h}{\partial p}\eta^4 + \cdots.$$

由此可見，在 $g=0$ 的分界線上，即 $\eta=0$，兩相的 s 及 v 都是相等的。

再求微商得

$$\frac{c_p}{T} = \frac{\partial s}{\partial T} = -\frac{\partial^2 \mu_0}{\partial T^2} - \frac{\partial^2 g}{\partial T^2}\eta^2 - \frac{1}{2}\frac{\partial^2 h}{\partial T^2}\eta^4 - \cdots$$

$$-2\left(\frac{\partial g}{\partial T} + \frac{\partial h}{\partial T}\eta^2 + \cdots\right)\eta\frac{\partial \eta}{\partial T}.$$

對於 α 相，$\eta=0$，故

$$\frac{c_p^\alpha}{T} = -\frac{\partial^2 \mu_0}{\partial T^2}.$$

對於 β 相，在分界線 $g=0$ 的附近，由(12)式得

$$2\eta\frac{\partial \eta}{\partial T} = -\frac{1}{h}\frac{\partial g}{\partial T}.$$

因此，

$$\frac{c_p^\beta}{T} = -\frac{\partial^2 \mu_0}{\partial T^2} + \frac{1}{h}\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)^2 = \frac{c_p^\alpha}{T} + \frac{1}{h}\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)^2. \tag{16}$$

這個結果也可以由(15)式導出。由(15)式可證明以前所講的第二級相

變的公式都是正確的。

現在討論第三級相變。假設條件(2)和(3)都在平衡曲線的一段上出現。在這種情形下我們可對(3)式求微分，得

$$\Delta\left(\frac{1}{T}\frac{\partial c_p}{\partial T}\right)dT-\Delta\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}dp=0,$$

$$\Delta\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}dT+\Delta\frac{\partial^2 v}{\partial T\partial p}dp=0,$$

$$\Delta\frac{\partial^2 v}{\partial T\partial p}dT+\Delta\frac{\partial^2 v}{\partial p^2}dp=0.$$

以上第一式中曾經用了公式：

$$\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{c_p}{T}\right)=\frac{\partial^2 s}{\partial T\partial p}=-\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}.$$

從以上三個式子中解出 dp/dT，得

$$\frac{dp}{dT}=\Delta\left(\frac{1}{T}\frac{\partial c_p}{\partial T}\right)\Big/\Delta\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}=-\Delta\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\Big/\Delta\frac{\partial^2 v}{\partial T\partial p}=$$

$$=-\Delta\frac{\partial^2 v}{\partial T\partial p}\Big/\Delta\frac{\partial^2 v}{\partial p}. \qquad (17)$$

這是勞厄的公式。這個公式還沒有在實驗觀測的數據中得到充分的證明。在理論上，由於(4)式的右方最低項包含 dT 和 dp 的三次式，故 $\Delta\mu_{P'}$ 的符號將隨 P' 點的位置而改變，因此第三級相變是可能的。

值得指出，在量子統計力學上所發現的愛因斯坦、玻色凝結現象是第三級相變①。

第四章習題

1. 利用無窮小的變動，導出下列各平衡判據(假設 $S>0$)：

(一) 在 S 及 p 不變的情形下，平衡態的 H 最小。

① 見 R. H. Fowler and H. Jones, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 34(1938), 573。

（二）在F及V不變的情形下，平衡態的T最小。

（三）在G及p不變的情形下，平衡態的T最小。

（四）在U及S不變的情形下，平衡態的V最小。

（五）在F及T不變的情形下，平衡態的V最小。

（六）在H及p不變的情形下，平衡態的S最大。

（七）在H及S不變的情形下，平衡態的p最大。

（八）在G及T不變的情形下，平衡態的p最大。

[參閱 Guggenheim, *Thermodynamics*(1934),p.20.]

2. 求一單元系在兩相平衡時 d^2p/dT^2 的式子。如果一相是氣體，公式如何化簡？把簡化的式子用到水和水蒸氣在一個大氣壓下的平衡問題，並求出 d^2p/dT^2 的數值。

3. 把上題的公式應用到下面三種情形，求 d^2p/dT^2 的數值：（甲）冰的熔解，（乙）水的蒸發，（丙）冰的昇華；這三種相變都在0°C進行。所需要的數據除27節中已給的外還有下面一些（α爲蒸汽，β爲水，γ爲冰）：

$$\frac{\partial v^\beta}{\partial T}=-3.09\times10^{-5}(\text{厘米})^3\cdot\text{克}^{-1}\cdot\text{度}^{-1},$$

$$\frac{\partial v^\beta}{\partial p}=-4.61\times10^{-5}(\text{厘米})^3\cdot\text{克}^{-1}(\text{大氣壓})^{-1},$$

$$\frac{\partial v^\gamma}{\partial T}=1.53\times10^{-4}(\text{厘米})^3\cdot\text{克}^{-1}\cdot\text{度}^{-1},$$

$$\frac{\partial v^\gamma}{\partial p}=-3.0\times10^{-5}(\text{厘米})^3\cdot\text{克}^{-1}(\text{大氣壓})^{-1},$$

$c_p^\alpha=0.4429$ 卡·克$^{-1}$·度$^{-1}$，$c_p^\beta=1.0076$ 卡·克$^{-1}$·度$^{-1}$，$c_p^\gamma=0.4873$ 卡·克$^{-1}$·度$^{-1}$。

4. 利用下面循環過程，計算每一步的內能改變及熵改變，使整個循環的改變爲零，導出 dp/dT 及 $d\lambda/dT$ 的式子：

（甲）在T,p時由α相轉變爲β相；

（乙）由T,p變爲$T+dT,p+dp$，而保持β相與α相平衡；

（丙）在$T+dT,p+dp$時由β相轉變爲α相；

（丁）由$T+dT,p+dp$冷却回到T,p原態。

5. 利用下面循環過程，計算每一步的焓改變 ΔH 及熵改變 ΔS，使整個循環的改變爲零，即 $\Sigma\Delta H=0,\Sigma\Delta S=0$，求潛熱及蒸氣壓方程（指28節(14)和(15)兩式）：

（甲）一個克分子的凝聚相在T_1,p_1完全蒸發；

（乙）使蒸氣作等溫膨脹，壓強由p_1降爲p_2；

（丙）等壓冷却到飽和態T_2,p_2；

（丁）使蒸氣在 T_2, p_2 完全凝聚；

（戊）凝聚相由 T_2, p_2 經過加熱回復原態 T_1, p_1。

6. 由水及冰的蒸氣壓方程求出帶有數值係數的公式表示：（甲）水的汽化熱與溫度的關係，（乙）冰的昇華熱與溫度的關係。

7. 若蒸氣的物態方程爲 $pv=RT(1+Bp+Cp^2+\cdots)$，證明

$$\lambda=\lambda_0+\int_0^T (c_p^*-c_p')\,dT-RT^2\left(\frac{dB}{dT}p+\frac{1}{2}\frac{dC}{dT}p^2+\cdots\right).$$

[提示：先證明 $\frac{c_p^*-c_p}{RT}=\frac{d^2(TB)}{dT^2}p+\frac{1}{2}\frac{d^2(TC)}{dT^2}p^2+\cdots$].

8. 在由克拉珀龍方程求積分而得蒸氣壓方程的步驟中假如不略去 v'，也不假定蒸氣爲理想氣體，證明蒸氣壓方程的精確公式爲（利用上題 7 的結果）

$$\ln p+Bp+\frac{1}{2}Cp^2+\cdots$$

$$=-\frac{\lambda_0}{RT}+\frac{c_p^\circ-c_p'^\circ}{R}\ln T+\int_0^T\frac{dT}{RT^2}\int_0^T(c_p^*-c_p'-c_p^\circ+c_p'^\circ)dT+i.$$

9. 卡侖德關於水蒸氣的蒸氣壓方程。實驗證明，與水蒸氣達到平衡的一克水的焓 h' 可以表爲下列公式

$$h'=\sigma T+Tv'\frac{dp}{dT}+\beta',$$

其中 v' 是水的體積度，σ 和 β' 是常數，而 $\beta'=-\sigma T_0$，T_0 是冰點的絕對溫度，dp/dT 是氣液平衡曲線的斜率。應用第三章習題 31 的結果證明水的熵及蒸氣壓方程各爲

$$s'=v'\frac{dp}{dT}+\sigma\ln T+\alpha',$$

$$\ln p=-\frac{\beta-\beta'}{rT}+\left(n+1-\frac{\sigma}{r}\right)\ln T-\left(b-\frac{a}{T^n}\right)\frac{p}{rT}+i,$$

其中 α' 爲一常數，而

$$i=\frac{\sigma+\alpha-\alpha'}{r}-(n+1),$$

α 爲水蒸氣的熵常數。

10. 有一范氏氣體，在單位作適當選擇之後，兩個常數的數值爲 $a=4, b=1$。設溫度爲 $T=1/NR$，由 29 節公式(2),(9),(11)在給定的各個 V 的數值時求出 p, F, G 的數值。應用這些數值在方格紙上作下列各圖：（甲）(p,V)，（乙）(F,V)，（丙）(G,p)。由這些圖中求出飽和蒸氣壓及相應的液體和蒸氣的體積。

11. 求一方程表示范氏氣體在(p, V)等溫線上的極小點M和極大點N的軌跡。[答案: $pV^3=a(V-2b)$.]

12. 求范氏氣體在等面積法則下所定的兩點P和Q的軌跡，並求蒸氣壓的公式。[用$\alpha=(V_P-b)/(V_Q-b)$爲參變數，見王竹溪，中國物理學報 6 (1945), 27。]

13. 應用第三章習題 20 的公式及本章習題 10 及 12 的結果，計算范氏氣體的$(C_p-C_v)/NR$在$a=4, b=1, NRT=1$時的數值，並以V爲橫坐標，$(C_p-C_v)/NR$爲縱坐標，作圖以表示計算的結果(注意由等面積法則所引起的不連續性)。

14. 由第三章習題 23 所求得的焓，利用本章習題 12 的結果，求一公式以表達一范氏氣體的汽化潛熱λ，並用直接微分法證明習題 12 的蒸氣壓p^*滿足下列克拉珀龍方程:

$$\frac{dp^*}{dT}=\frac{\lambda}{T(V_Q-V_P)}.$$

15. 討論由克勞修斯方程所表達的氣體的性質(見 29 節(27)式)。

16. 討論由迭特里奇方程所表達的氣體的性質，利用推廣的方程[即 18 節 (34)式，把 29 節(30)式中的a換爲$aT^{11-\beta}$]。

17. 討論由比特和布里至曼方程所表達的氣體的性質(見 29 節(31)式)。

18. 證明半徑爲r的肥皂泡的內壓與外壓之差爲$4\sigma/r$。

19. 用微分幾何的理論證明

$$\delta(dA)=\delta\xi\cdot\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right)dA.$$

20. 應用吉布斯函數最小判據導出在有曲面分界時的平衡條件(參閱 М. А. Леонтович, *Введение в Термодинамику*. (1952), стр. 160)。

21. 詳細討論沸騰現象中氣泡的中肯半徑。

22. 用簡單的計算直接證明球面分界面的力學平衡條件[即 30 節(9)式，題意要直接證明$\delta V^\alpha=\frac{R}{2}\delta A$]。

23. 討論高級相變中的過熱液態及過冷蒸氣這種亞穩平衡態(見勞厄的論文, *Sitz. Berlin*(1934))。

24. 求n級相變時平衡曲線的斜率及必需的條件(假設在平衡曲線上一段內每一點都是n級相變)。

第五章　化學熱力學綱要

33. 內能與化學成分的關係

在本章中將討論物體系的化學性質改變時的熱力學問題。我們將討論如何確定物態方程、內能及熵這三個基本熱力學函數作爲化學變數的函數，並由在熱力學理論上所得到的這些函數的性質來解釋各種觀測到的與化學變化有關的現象。

先討論一個均勻系。設這個均勻系包含有 k 種不同的化學組分，每一種組分是一種類型的分子，在熱力學上稱爲一個組元。令 M_1、$M_2, \cdots, M_k$ 代表這個均勻系所包含的第一種，第二種，…，第 k 種組元的質量，$N_1, N_2, \cdots, N_k$ 爲相應的克分子數，$m_1^+, m_2^+, \cdots, m_k^+$ 爲相應的分子量。在這兩組變數 $M_i, N_i (i=1, 2, \cdots, k)$ 之間有下列關係

$$M_i = m_i^+ N_i. \tag{1}$$

我們可以選 M_i 爲變數，也可選 N_i 爲變數。以後爲討論方便起見，我們選定一組變數，這就是 N_i 這一組。要把這些 N_i 作爲獨立變數，就必須使這些數字 N_i 都能獨立地改變，這只有在這個均勻系可以與外界自由交換物質時才是可能的。但是，就在能與外界自由交換物質時，也不是所有一切的組元都能獨立地改變他們的數量，而往往只有其中的某一些組元能獨立地改變他們的數量，而另一些組元的數量則隨着改變。所以有一些組元是獨立組元，他們的數量可以用爲獨立變數，而另一些則不是。顯然，在全部組元中，獨立組元的個數是一定的，但究竟哪一些組元是獨立的，哪一些不是獨立的，是可以看我們的方便而隨意選擇的。

舉一個簡單的例子來說明獨立組元與非獨立組元。今有一氣體是三種氣體混合成的，這三種是氧氣 (O_2)，一氧化碳 (CO) 和二氧化碳 (CO_2)。由於一氧化碳能與氧氣結合而變爲二氧化碳，在平衡態時這三種氣體的數量之間有一個關係，這個關係由質量作用律規定。因此，這三個組元中只有兩個是獨立的，第三個的數量是這兩個的數量的函數。究竟選哪兩個爲獨立組元是沒有什麼關係的。

現在討論如何由實驗來定三個基本熱力學函數。我們選 $\vartheta, p, N_1, \cdots, N_k$ 爲描寫這個均勻系的平衡態的獨立變數，其中 ϑ 是任一溫標所定的溫度。我們的目的是要由實驗來確定這個均勻系的三個函數：

$$V = V(\vartheta, p, N_1, \cdots, N_k), \tag{2}$$

$$U = U(\vartheta, p, N_1, \cdots, N_k), \tag{3}$$

$$S = S(\vartheta, p, N_1, \cdots, N_k). \tag{4}$$

物態方程(2)的確定是計溫術的任務。在各種可能的 $\vartheta, p, N_1, \cdots, N_k$ 數值時測 V 的數值就可確定函數(2)。

內能函數 (3) 的確定是量熱術的任務。由於在實驗裝置中使壓强不變較爲方便，而在壓强不變的情形下，根據 11 節(7)式，物體系所吸收的熱量等於焓的增加，所以我們將討論如何確定焓：

$$H = H(\vartheta, p, N_1, \cdots, N_k). \tag{5}$$

在焓確定以後，通過焓的定義可從焓及物態方程求出內能。焓的定義是

$$H = U + pV. \tag{6}$$

確定一個均勻系的焓作爲 N_i 的函數在實驗上可以採取下面的步驟。把一定數量的化學純的物質加入到均勻系裏去，以增加其中某一組元的數量，採用下述兩法中的任何一個來測量物體系所吸收的熱量：(甲)絕熱法，物體系與外界絕熱，量在上述過程中溫度的改變。(乙)等溫法，對物體系供給熱量(或由物體系取出熱量，看實際情況而定)以維持它的溫度不變。

先說絕熱法。假定第 i 組元有數量 N' 在化學純的狀態下加入所討論的均勻系，在過程中維持壓强不變。既然過程是等壓及絕熱的，根據 11 節(7)式，總的焓不變。令 ϑ 爲起始溫度，ϑ' 爲最後溫度，H' 爲化學純物質 i 的焓。H' 與 N' 成正比：$H'=N'h'$，其中 h' 是兩個獨立變數 ϑ 和 p 的函數，是已經根據 11 節的理論確定了的。起始的總焓是

$$H(\vartheta, p, N_1, \cdots, N_i, \cdots, N_k)+H',$$

最後的焓是

$$H(\vartheta', p, N_1, \cdots, N_i+N', \cdots, N_k).$$

總焓不變的結果是

$$H(\vartheta', p, N_1, \cdots, N_i+N', \cdots, N_k)= \\ =H(\vartheta, p, N_1, \cdots, N_i, \cdots, N_k)+H'. \qquad (7)$$

假定這個均勻系的定壓熱容量已經在各種溫度、壓强及化學成分下量得，則根據 11 節(6)式，在 $N_1, \cdots, N_k$ 不變的條件下求積分，得

$$H(\vartheta', p, N_1, \cdots, N_i+N', \cdots, N_k)-N(\vartheta, p, N_1, \cdots, N_i+N', \cdots, N_k)= \\ =\int_{\vartheta}^{\vartheta'} C_p(\vartheta, p, N_1, \cdots, N_i+N', \cdots, N_k)d\vartheta. \qquad (8)$$

代入(7)式，得

$$H(\vartheta, p, N_1, \cdots, N_i+N', \cdots, N_k)=H(\vartheta, p, N_1, \cdots, N_i, \cdots, N_k)+ \\ +H'-\int_{\vartheta}^{\vartheta'} C_p(\vartheta, p, N_1, \cdots, N_i+N', \cdots, N_k)d\vartheta. \qquad (9)$$

這個方程確定焓與 N_i 的關係。對於全體 k 個獨立組元做一連串的實驗就可完全確定焓與化學成分的關係。

在等溫法中物體系的溫度不變，而量從物體系所取出的熱量，這個熱量等於(8)式中的積分。把(9)式中積分換成所量得的熱量，就得到在等溫法中定焓的公式。

以上討論了如何確定三個基本熱力學函數中的兩個，即物態方程

和內能與化學成分的關係。關於如何確定熵與化學成分的關係的問題等到35節再討論。

上面所討論的是一個均勻系的問題。假如物體系是一個複相系，我們可以把它分爲許多均勻部分，每一均勻部分稱爲一相，每一相的熱力學函數都可確定。設物體系共含有σ個相，我們用一組獨立變數如$\vartheta', p', N_1', \cdots, N_k'$描寫第一相；用$\vartheta''$, p'', $N_1'', \cdots$, N_k''描寫第二相，等等；最後用$\vartheta^{(\sigma)}, p^{(\sigma)}, N_1^{(\sigma)}, \cdots, N_k^{(\sigma)}$描寫第$\sigma$相。對於任意一相$\alpha$，描寫它的變數可以寫爲

$$\vartheta^\alpha, p^\alpha, N_i^\alpha, \qquad (i=1, 2, \cdots, k;\ \alpha=1, 2, \cdots, \sigma).$$

在這裏須注意各相的獨立組元的數目不一定相等。我們現在把各相的獨立組元都當作是同樣的k個，目的在使討論時簡便。如果某一組元i在某一相α中不出現時，我們只須令$N_i^\alpha=0$即可。

對於每一相α說有一個物態方程

$$V^\alpha = V^\alpha(\vartheta^\alpha, p^\alpha, N_1^\alpha, \cdots, N_k^\alpha), \tag{10}$$

也有內能U^α及焓H^α:

$$U^\alpha = U^\alpha(\vartheta^\alpha, p^\alpha, N_1^\alpha, \cdots, N_k^\alpha) \tag{11}$$

$$H^\alpha = U^\alpha + p^\alpha V^\alpha. \tag{12}$$

對於整個複相系說，有四類物理量是有意義的，這就是每種組元的總數量N_i，總體積V，總內能U，總熵，這些都是各相的相應的物理量的和。因此有(關於熵見35節)

$$N_i = \sum_{\alpha=1}^{\sigma} N_i^\alpha \qquad (i=1, 2, \cdots, k), \tag{13}$$

$$V = \sum_\alpha V^\alpha, \tag{14}$$

$$U = \sum_\alpha U^\alpha. \tag{15}$$

在各相的壓强相等時，即 $p^\alpha = p$ 對一切 α 均適合，則整個複相系的焓有意義，可規定爲各相的焓之和：

$$H = \sum_\alpha H^\alpha = \sum_\alpha (U^\alpha + pV^\alpha) = U + pV. \tag{16}$$

現在回到均勻系。通常把描寫均勻系的變數和函數分爲兩類：一類是與總質量成比例的，名爲廣延量；一類是代表物質的內在性質，與總質量無關的，名爲强度量。廣延量的例子是：克分子數，體積，內能，焓，熵，熱容量等。强度量的例子是：壓强，溫度，密度，比熱等。一個廣延量被總質量或總克分子數除之後就成爲强度量。

爲了要給廣延量的性質一個數學的表示，假定一個均勻系的質量增加 λ 倍而不變它的內部性質。在這樣一個變動下，各個組元的克分子數也要同時增加 λ 倍。那就是說，每個 N_i 由 N_i 變到 $N_i' = \lambda N_i$，同時 V 和 U 變到 $V' = \lambda V$ 和 $U' = \lambda U$，而 ϑ 和 p 不變。但是 V' 及 U' 作爲 ϑ, p, N_i' 的函數是與 V 及 U 作爲 ϑ, p, N_i 的函數相同的，所以 V', U' 與 V, U 的關係可寫爲

$$\left.\begin{aligned} V' &= V(\vartheta, p, \lambda N_1, \cdots, \lambda N_k) = \lambda V(\vartheta, p, N_1, \cdots, N_k), \\ U' &= U(\vartheta, p, \lambda N_1, \cdots, \lambda N_k) = \lambda U(\vartheta, p, N_1, \cdots, N_k). \end{aligned}\right\} \tag{17}$$

這兩個方程顯示出廣延量的數學性質。如果內能當作 ϑ, V, N_i 的函數時，應有下列關係

$$U(\vartheta, \lambda V, \lambda N_1, \cdots, \lambda N_k) = \lambda U(\vartheta, V, N_1, \cdots, N_k). \tag{18}$$

在數學上一個函數 $f(x_1, \cdots, x_n)$ 合於下列關係的

$$f(\lambda x_1, \cdots, \lambda x_n) = \lambda^m f(x_1, \cdots, x_n), \tag{19}$$

叫做 $x_1, \cdots, x_n$ 的 m 次齊次函數。比較 (17)，(18)，(19)，我們得到下面的結論：一個廣延量是廣延量的一次齊次函數。應當指出，假如一個函數中含有廣延量外還含有强度量，那末只能把强度量作爲參數看待，不能和齊次函數中的廣延量變數在一起考慮。假定函數 f 對各變數 $x_1, \cdots, x_n$ 都有連續的偏微商，則一個 m 次齊次函數必適合下列偏微分方程

$$\sum_i x_i \frac{\partial f}{\partial x_i} = mf. \tag{20}$$

要證明這個方程，只須在(19)式中對 λ 求微商然後令 $\lambda=1$ 就行了。方程(20)稱爲齊次函數的歐勒定理①。

應用這個定理到 V 和 U，得

$$V=\sum_i N_i v_i, \qquad U=\sum_i N_i u_i, \tag{21}$$

其中

$$v_i=\left(\frac{\partial V}{\partial N_i}\right)_{\vartheta,\ p}, \quad u_i=\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{\vartheta,\ p}. \tag{22}$$

我們叫 v_i 爲組元 i 的偏克分子體積，u_i 爲組元 i 的偏克分子內能。同樣，偏克分子焓是

$$h_i=\left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{\vartheta,\ p},$$

偏克分子熱容量是

$$c_{pi}=\left(\frac{\partial C_p}{\partial N_i}\right)_{\vartheta,\ p}, \quad c_{vi}=\left(\frac{\partial C_v}{\partial N_i}\right)_{\vartheta,\ p}.$$

並且這些偏克分子變數適合下列關係

$$H=\sum_i N_i h_i, \quad C_p=\sum_i N_i c_{pi}, \quad C_v=\sum_i N_i c_{vi}. \tag{23}$$

一個均勻系的內在性質是與它的總質量多少無關的，所以一切內在性質可用强度量表示。例如化學成分就可用各個組元的克分子數的比例來表示。習慣上常用克分子分數 x_i 來表示化學成分，x_i 的定義是②

$$x_i=N_i/N, \tag{24}$$

其中 $N=\sum_i N_i$ 是總克分子數。這些克分子分數不是獨立的，他們之間

① 見斯米爾諾夫，高等數學教程，卷一，第二分册，154 節，396 頁。

② 在化學文獻中多數用小一號的大楷體 N_i 來表示克分子分數。這裏所用的符號 x_i 與厄普斯坦的相同，見 Epstein, *Thermodynamics*.

有下列關係

$$\sum_{i=1}^{k} x_i = 1, \tag{25}$$

所以 k 個克分子分數中只有$(k-1)$個是獨立的。

在實用上常用的一種化學變數是質量百分比，$100\,M_i/M$，其中 $M=\sum M_i=\sum N_i m_i$ 是總質量。

還有一種變數，叫做平均克分子變數，等於廣延量被總克分子數除。例如，令 $N=\sum N_i$，則

$$u = U/N \tag{26}$$

是平均克分子內能。同樣，有平均克分子體積 v，平均克分子焓 h，等：

$$v = V/N, \quad h = H/N.$$

代入(21)及(23)，得

$$u=\sum_i x_i u_i, \qquad v=\sum_i x_i v_i, \qquad h=\sum_i x_i h_i. \tag{27}$$

以上所說的是關於一個均勻系的情形。對於一個複相系說，其中每一相都有以上所說的偏克分子變數等。普遍說來，α 相的克分子分數爲

$$x_i^\alpha = N_i^\alpha / N^\alpha, \tag{28}$$

其中 $N^\alpha=\sum_i N_i^\alpha$。下面是偏克分子變數的例子：

$$u_i^\alpha=\left(\frac{\partial U^\alpha}{\partial N_i^\alpha}\right)_{\vartheta^\alpha,p^\alpha}, \quad h_i^\alpha=\left(\frac{\partial H^\alpha}{\partial N_i^\alpha}\right)_{\vartheta^\alpha,p^\alpha},$$

$$v_i^\alpha=\left(\frac{\partial V^\alpha}{\partial N_i^\alpha}\right)_{\vartheta^\alpha,p^\alpha}. \tag{29}$$

前面所講的廣延量的性質也適用於表面相。但是在表面相的問題中，表面的總質量是沒有意義的，而廣延量的標誌應當以面積爲準：表面相的廣延量是與面積成比例的物理量。這樣，就容易了解，在選溫度

及面積爲獨立變數時，一切强度量，如表面張力等，只能是溫度的函數。

34. 熱化學大要

熱化學是研究化學反應中能量變化的科學。本節將應用熱力學第一定律的理論到熱化學。

先討論如何表達化學反應。舉碳的燃燒作爲一個化學反應的例子，用下式表示

$$C+O_2\rightarrow CO_2,$$

其中箭頭指示反應方向。反應方向與反應進行時的情況有關，而當平衡態達到時，反應就停止進行。在熱力學中通常把表達化學反應的式子寫成一個方程的形式如下：

$$CO_2-C-O_2=0. \tag{1}$$

在應用這個方程時應了解：當反應向正的方向進行時，方程中帶有正的係數的組元，如(1)中的 CO_2，是生成物；帶有負的係數的組元，如(1)中的 C 和 O_2，是反應物。

一個表示普遍化學反應的方程可以寫成

$$\sum_{i,\alpha}\nu_{i\alpha}A_i^{\alpha}=0, \tag{2}$$

其中 A_i^{α} 代表在 α 相的組元 i，$\nu_{i\alpha}$ 代表在 α 相的組元 i 在化學反應中所改變的克分子數。方程(2)中的係數 $\nu_{i\alpha}$ 一般是正負整數，如在(1)式中的一樣，正數指生成物，負數指反應物。有時候 $\nu_{i\alpha}$ 也用正負分數表示。方程(2)所代表的普遍化學反應稱爲複相化學反應。假如所有的反應物和生成物都在同一相，例如都是氣體，則稱爲單相化學反應，反應方程可簡化爲

$$\sum_{i}\nu_iA_i=0. \tag{3}$$

方程(3)是方程(2)的一個重要的特殊情形。還有一個重要的特殊情形

值得提出，這就是相變，即一個組元 i 由 β 相變到 α 相：

$$A_i^{\alpha} - A_i^{\beta} = 0. \qquad (4)$$

在熱化學中，化學反應所引起的能量改變一般用下列一類的方程表示：

$$[C] + \{O_2\} = \{CO_2\} + 94.45 \text{ 千卡}(18°C, 1atm). \qquad (5)$$

在這個方程中特別指示化學反應是在恆溫 18°C 與恆壓 1 大氣壓情形下進行的。(5) 式右方的熱量 94.45 千卡是一個克分子金剛石的燃燒熱①。根據 11 節(7)式，在壓强不變情形下所吸收的熱量等於焓增加值。因此，我們可以把(5)式看作焓的方程，[C] 表一個克分子金剛石的焓，$\{O_2\}$ 表一個克分子氧氣的焓，$\{CO_2\}$ 表一個克分子二氧化碳氣體的焓。方括號[ ]代表固體，圓括號( )代表液體，曲括號{ }代表氣體。

再舉兩個例子。一個例子是水的汽化：

$$\{H_2O\} = (H_2O) + 9.713 \text{ 千卡}(100°C, 1atm),$$

其中 $\{H_2O\}$ 爲一個克分子水蒸氣的焓，(H_2O) 爲一個克分子水的焓，9.713 千卡爲在 100°C 與 1 大氣壓下一克分子水的汽化熱。汽化的過程是在溫度和壓强不變的情形下進行的。

另外一個例子是硫酸的冲淡或稀化：

$$(H_2SO_4) + aq = (H_2SO_4\ aq) + 22.05 \text{ 千卡}(18°C, 1atm),$$

其中 (H_2SO_4) 爲一個克分子液體純硫酸的焓，$(H_2SO_4\ aq)$ 爲一個克分子無窮稀的硫酸的焓，aq 代表無窮量的水，22.05 千卡爲總稀化熱。稀化是在溫度和壓强不變的情形下進行的。

在化學反應中一個克分子的變化(指主要的生成物或反應物)所吸收的熱量名爲反應熱，用符號 Q_p 表示，脚註 p 指明反應是在壓强不變的情形下進行的。反應進行時，溫度也是不變的，但是在符號中不特別註明。令 ΔH 爲一個克分子的變化所引起的焓增加值，我們將證明

① 燃燒熱的數值取自 F.R.Bichowsky and F.D.Rossini, *The Thermochemistry of the Chemical Substances*(New York, 1936)。

$$\Delta H = Q_p. \tag{6}$$

這個方程是方程(5)的推廣，是熱化學的基本熱力學公式。(6)式的證明如下。假定在化學反應進行時有一個微小的變化，則能量方程是

$$dU = Q + W.$$

在壓强不變的情形下有 $W = -pdV$，得

$$dH = Q. \tag{7}$$

設在這個微小的變化中有 ε 克分子的改變，則按照 Q_p 和 ΔH 的定義得

$$Q = \varepsilon Q_p, \quad dH = \varepsilon \Delta H. \tag{8}$$

代入(7)，消去 ε，即得(6)。

假如一個化學反應可以經過兩組不同的中間過程達到，則根據公式(6)，由於焓是態函數，兩組不同的中間過程的反應熱之和應當相等。這個結果名爲赫斯定律，是赫斯(Hess)在 1840 年所發現的。赫斯在提出這個定律時認爲這是理所當然的，並沒有充分的實驗數據作爲根據。在熱力學第一定律建立以後，這個定律成爲一個必然的推論結果(如公式(6)所表示的)，並且在以後的年代中一切熱化學的實驗數據都與它相合。舉一個例子，氨的合成，來說明赫斯定律。氨的合成熱可從氨氣的燃燒熱及氫氣的燃燒熱算出(下面的數據都是對於 18°C 及一個大氣壓說的)：

$$\{NH_3\} + \frac{3}{4}\{O_2\} = \frac{3}{2}(H_2O) + \frac{1}{2}\{N_2\} + 91.35 \text{ 千卡}$$

$$+ \qquad \frac{3}{2}(H_2O) = \frac{3}{2}\{H_2\} + \frac{3}{4}\{O_2\} - 102.56 \text{ 千卡}$$

$$\{NH_3\} = \frac{3}{2}\{H_2\} + \frac{1}{2}\{N_2\} - 11.21 \text{ 千卡}$$

哈伯(Haber)直接量得的合成熱是 11.02 千卡，與算得的結果 11.21 很相合。

赫斯定律的實際重要性是在應用到算出不能直接量得的反應熱。例如碳燃燒爲一氧化碳(CO)的燃燒熱是不能直接量得的，但可以由一

氧化碳的燃燒熱及碳燃燒爲二氧化碳的燃燒熱算出如下(在 18°C 及一個大氣壓下):

$$[C]+\{O_2\}=\{CO_2\}+94.45\text{ 千卡}$$

$$-\quad\{CO\}+\frac{1}{2}\{O_2\}=\{CO_2\}+67.61\text{ 千卡}$$

$$[C]+\frac{1}{2}\{O_2\}=\{CO\}+26.84\text{ 千卡}$$

玻恩應用赫斯定律通過玻恩循環來計算離子晶體的結晶能，下面是一個例子①：

$$Cl^-=Cl+e^- \quad -88\text{ 千卡}$$

$$Na^++e^-=Na \quad +118\text{ 千卡}$$

$$Na=[Na] \quad +26\text{ 千卡}$$

$$Cl=\frac{1}{2}Cl_2 \quad +27\text{ 千卡}$$

$$[Na]+\frac{1}{2}Cl_2=[NaCl]+99\text{ 千卡}$$

$$Na^++Cl^-=[NaCl]+182\text{ 千卡}$$

上面凡是沒有括號的符號都是指氣體，把括號{ }省略了。第一行和第二行的離子能(e^- 指電子)可由光譜測量得到，第四行的氯氣的分解能也可從光譜測量得到(也可由分解平衡恆量得到，見 39 節)。第三行的昇華熱和第五行的分解熱都可用量熱法測得。惟第一行的電子親合能不容易直接測準。因此，往往從理論上的結晶能應用玻恩循環反過來計算電子親合能。

現在進一步討論熱力學的反應熱公式。設所討論的化學反應是方程 (2) 所代表的普遍複相化學反應。當化學反應進行時，A_i^α 的克分子

① 詳情見 *Handbuch der Physik* IX (1926), 45 及 M. Boru und M. Göppert-Mayer, "*Dynamische Gittertheorie der Kristalle*", *Handbuch der Physik* XXIV/2 (2. Auf. 1933), 728。

數 N_i^α 的改變必與係数 $\nu_{i\alpha}$ 成比例，即

$$dN_i^\alpha = \varepsilon\nu_{i\alpha}. \tag{9}$$

今溫度和壓强都不變，故

$$dH = \sum_\alpha dH^\alpha = \sum_{i,\alpha}\left(\frac{\partial H^\alpha}{\partial N_i^\alpha}\right)_{\theta,\,p} dN_i^\alpha$$

$$= \sum_{i,\alpha} h_i^\alpha dN_i^\alpha,$$

應用(9)式，得

$$dH = \sum_{i,\alpha} h_i^\alpha \varepsilon\nu_{i\alpha}.$$

與(8)中第二式比較，得

$$\Delta H = \sum_{i,\alpha}\nu_{i\alpha}h_i^\alpha. \tag{10}$$

這是 ΔH 的熱力學公式。

在一個單相化學反應情形下，如方程(3)所代表者，方程(10)簡化爲

$$\Delta H = \sum_i \nu_i h_i. \tag{11}$$

在相變情形下，如(4)式所代表者，方程(10)簡化爲

$$\Delta H = h_i^\alpha - h_i^\beta. \tag{12}$$

(11)和(12)代表(10)的兩個重要的特殊情形。

在氣體化學反應中有時令體積不變，這時所量的反應熱稱爲定容反應熱(當然在反應進行中溫度也是維持不變的)，用符號 Q_v 表示。由於體積不變，故 $dU = Q$，由此得

$$\Delta U = Q_v. \tag{13}$$

方程(6)與(13)相減，得

$$Q_p - Q_v = \Delta(pV) = RT\Delta N, \tag{14}$$

其中 $N = \sum_i N_i$ 是氣體的總克分子數(見以後 38 節中道耳頓定律)。應

用公式(9),注意$dN_i=\varepsilon\Delta N_i$,並注意氣體化學反應是單相化學反應,得

$$Q_p-Q_v=RT\sum_i\nu_i. \qquad (14')$$

這個方程把氣體化學反應的兩種反應熱聯繫起來了。

有時一個化學反應可以認爲是幾個反應連續進行的結果。例如碳燃燒成二氧化碳可以認爲是經過兩步完成的,第一步是碳燃燒成一氧化碳,第二步是一氧化碳燃燒成二氧化碳。換句話說,方程(1)可以認爲是下列兩個方程之和:

$$CO-C-\frac{1}{2}O_2=0, \qquad CO_2-CO-\frac{1}{2}O_2=0. \qquad (15)$$

現在討論普遍的情形。假設由方程(2)所代表的普遍化學反應是下列 r 個反應之和:

$$\sum_{i,\alpha}\nu_{i\alpha}^{(l)}A_i^\alpha=0, \quad (l=1,2,\cdots,r). \qquad (16)$$

這就是說

$$\nu_{i\alpha}=\sum_{l=1}^{r}\nu_{i\alpha}^{(l)}. \qquad (17)$$

令第 l 個反應的反應熱爲 $Q_p^{(l)}$,則

$$Q_p^{(l)}=\Delta^{(l)}H=\sum_{i,\alpha}\nu_{i\alpha}^{(l)}h_i^\alpha. \qquad (18)$$

應用(17)和(18)兩式到(10)式,得

$$Q_p=\Delta H=\sum_{l=1}^{r}Q_p^{(l)}. \qquad (19)$$

這個方程說明(2)的反應熱是中間各個反應的反應熱之和。這是赫斯定律的數學表述。

反應熱與温度及壓强的關係——由公式(10)得知反應熱是 ϑ, p, N_i^α 的函數。但當化學反應達到平衡時,N_i^α 之間將有一些關係,使得他

們之中只有一部分是可以獨立改變的。在特殊情形下，整個物體系可能只有一個獨立變數，例如一個單元系的兩相平衡(這可以認爲是相變(4)的特殊情形)就是這樣，這在27節已經討論過了。在37節和44節中我們將看到獨立變數的數目如何普遍地決定。

假如只有一個獨立變數，我們可以選它爲溫度，這樣就要把 p 和 N_i^α 都作爲 ϑ 的函數。由(10)式，求微商，得

$$\frac{d}{d\vartheta}\Delta H=\sum_{i,\alpha}\nu_{i\alpha}\left(\frac{\partial h_i^\alpha}{\partial\vartheta}\right)_{p,\,N}+$$

$$+\sum_{i,\alpha}\nu_{i\alpha}\left(\frac{\partial h_i^\alpha}{\partial p}\right)_{\vartheta,\,N}\frac{dp}{d\vartheta}+\sum_{i,j,\alpha}\nu_{i\alpha}\left(\frac{\partial h_i^\alpha}{\partial N_j^\alpha}\right)_{\vartheta,\,p}\frac{dN_j^\alpha}{d\vartheta}. \qquad (20)$$

假如有兩個獨立變數時，我們選他們爲溫度及壓强，而把 N_i^α 作爲 ϑ 和 p 的函數。這樣就可得到下面兩個方程

$$\left(\frac{\partial}{\partial\vartheta}\Delta H\right)_p=\sum_{i,\alpha}\nu_{i\alpha}\left(\frac{\partial h_i^\alpha}{\partial\vartheta}\right)_{p,\,N}+$$

$$+\sum_{i,j,\alpha}\nu_{i\alpha}\left(\frac{\partial h_i^\alpha}{\partial N_j^\alpha}\right)_{\vartheta,\,p}\left(\frac{\partial N_j^\alpha}{\partial\vartheta}\right)_p, \qquad (21)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial p}\Delta H\right)_\vartheta=\sum_{i,\alpha}\nu_{i\alpha}\left(\frac{\partial h_i^\alpha}{\partial p}\right)_{\vartheta,\,N}+$$

$$+\sum_{i,j,\alpha}\nu_{i\alpha}\left(\frac{\partial h_i^\alpha}{\partial N_j^\alpha}\right)_{\vartheta,\,p}\left(\frac{\partial N_j^\alpha}{\partial p}\right)_\vartheta. \qquad (22)$$

在單相氣體化學反應的情形下，氣體可近似地認爲是理想氣體，h_i 將只是溫度的函數，與 p 及 N_i 無關，並且等於純組元 i 的單克分子焓(見38節)，故 ΔH 只是溫度的函數。在這個情形下，(20)簡化爲

$$\frac{d}{d\vartheta}\Delta H=\sum_i\nu_i\frac{dh_i}{d\vartheta}=\sum_i\nu_i c_{pi}, \qquad (23)$$

其中 c_{pi} 是一個克分子純組元 i 的定壓熱容量。這個方程名爲基爾霍夫

方程。從(23)式可看出，如果氣體的比熱已知，則只須量在某一溫度的反應熱，就可推算出其他溫度的反應熱，如下式：

$$\Delta H=\Delta H_0+\int_{\vartheta_0}^{\vartheta}\sum_i \nu_i c_{pi}d\vartheta, \tag{24}$$

其中 ΔH_0 爲溫度 ϑ_0 時的反應熱。

在複相化學反應中，有時候 h_i^α 與 N_j^α 無關(例如在 α 相是純 i 時)，這時候(21)簡化爲

$$\left(\frac{\partial}{\partial\vartheta}\Delta H\right)_p=\sum_{i,\alpha}\nu_{i\alpha}c_{p\,i}^{\alpha}. \tag{25}$$

這個方程也叫做基爾霍夫方程。

35. 熵與化學成分的關係

對於一個只有兩個獨立變數的均勻系，熱力學第二定律的基本方程是

$$dU=TdS-pdV. \tag{1}$$

在此方程中，這個均勻系所包含的各個獨立組元的數量都必須保持不變。因此，僅僅根據方程(1)不能得到熵作爲獨立組元的函數，也就不能得到熵與化學成分的關係。現在討論如何解決這個問題①。

首先考慮一個化學純的均勻系，只有一種分子，克分子數是 N。假定選 T, p, N 爲獨立變數，則 U,S,V 都是廣延量，所以都是與 N 成比例的。因此，單克分子變數，$u=U/N, s=S/N, v=V/N$ 都僅僅是 T, p 的函數，與 N 無關。今方程(1)既在 N 不變時是正確的，則用 N 除可得

$$du=Tds-pdv. \tag{2}$$

用 N 乘(2)並應用在 N 改變的情形下的下列關係

$$dU=d(Nu)=Ndu+udN,$$

① 見王竹溪，中國物理學報。7(1948)，132－175，特別是136頁。

及關於dS和dV的同樣關係，得

$$dU=TdS-pdV+\mu\,dN, \tag{3}$$

其中

$$\mu=u-Ts+pv. \tag{4}$$

方程(3)是(1)在N改變的情形下的推廣，μ名爲化學勢，等於一個克分子的吉布斯函數。化學勢已經在22節引進。G與μ的關係是

$$G=U-TS+pV=N\mu. \tag{5}$$

現在討論普遍的情形。假定這個均勻系有k個獨立組元，克分子數各爲$N_i(i=1,2,\cdots,k)$。方程(3)的推廣顯然是

$$dU=TdS-pdV+\sum_i \mu_i dN_i, \tag{6}$$

其中μ_i名爲組元i的化學勢。假如已知U爲獨立變數$S, V, N_1,\cdots, N_k$的函數，則μ_i可由偏微商求出：

$$\mu_i=\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,\ V}. \tag{7}$$

在熱力學第一定律中可確定U爲$T, V, N_1, \cdots, N_k$的函數(見33節)。但由於熱力學第二定律還只討論過N_i不變的情形，所以S作爲T, V, $N_1, \cdots, N_k$的函數還不能確定，因此也就不能確定U作爲$S, V, N_1, \cdots, N_k$的函數。實際上解決這個問題的辦法是應用普遍的相變平衡條件來定化學勢(見下面(8)式)，在化學勢定了以後，就可解決熵與化學成分的關係了。普遍的相變平衡條件是：當一個組元i由一相變到另一相，在平衡時它在一相的化學勢μ_i'必等於它在另一相的化學勢μ_i''：

$$\mu_i'=\mu_i''. \tag{8}$$

如果在二相中有一相是化學純的，它的化學勢可由(4)式確定，然後利用(8)，它在別一相的化學勢也就可確定了。在38節我們將應用(8)去求理想氣體的化學勢。在理想氣體的化學勢已經求得之後，如果(8)式中的兩相有一相是氣體，則可應用理想氣體的結果去定另一相的化學勢。

現在我們的問題是要證明(8)式。要達到這個目的，可以利用一種半透壁來進行一個絕熱的可逆過程以改變 N_i。半透壁是這樣一種壁，它可以讓組元 i 自由通過，但不讓任何其他組元通過。自然界有些物質可造成半透壁。例如鉑可讓氫氣通過而不讓氮氣通過。生物細胞的膜有半透性，可讓水分子通過，但不讓糖分子通過。絕對的半透壁在自然界是不存在的，實際上的半透壁多少總有些不完全，但在理論上討論問題時我們可以忽略這點而假定半透性是完全的。現在假定我們所討論的均勻系叫做甲，通過一個半透壁與一化學純的物質達到平衡；這個物質叫做乙，與甲中組元 i 在化學組成上是相同的。組元 i 既能自由來往於甲乙之間，那末甲中 N_i 就可以隨意改變。令 U, S, V 等爲甲的熱力學函數，於是根據(6)有

$$dU = TdS - pdV + \mu_i dN_i. \tag{9}$$

至於(6)中其他各項，由於 N_j 當 $j \neq i$ 時不改變，全不出現。對於乙，我們用一撇來表示熱力學函數：U', S', V' 等。由於乙是化學純的，根據(3)及(4)得

$$dU' = TdS' - p'dV' + \mu' dN', \tag{10}$$

$$\mu' = u' - Ts' + p'v', \tag{11}$$

其中 u', s', v' 爲一個克分子純 i 的內能，熵及體積。注意甲乙兩系的溫度相等，但壓强則由於半透壁的存在而不等。

在一個微小的準靜態過程中，甲乙兩系共吸收的熱量是

$$Q = dU + dU' + pdV + p'dV'. \tag{12}$$

在絕熱過程中這個式子必須等於零。現在把甲乙兩系合併起來當做一個單個系丙看待，那末丙中組元 i 的數量不變，所以熱力學第二定律的基本方程可用，而有一個總的熵函數 S^* 存在，適合下列方程

$$TdS^* = dU + dU' + pdV + p'dV'. \tag{13}$$

應用(9), (10)兩式，並除以 T，得

$$dS^* = dS + dS' + T^{-1}(\mu_i dN_i + \mu' dN')$$

$$=dS+dS'+T^{-1}(\mu_i-\mu')dN_i, \tag{14}$$

因爲 $dN_i+dN'=0$。這個方程指明 $T^{-1}(\mu_i-\mu')dN_i$ 必是一個完整微分 $d(S^*-S-S')$, 因此可寫爲

$$T^{-1}(\mu_i-\mu')dN_i=\frac{df(N_i)}{dN_i}dN_i. \tag{15}$$

代入(14)式並求積分,得

$$S^*=S+S'+f(N_i), \tag{16}$$

其中積分常數包含在 $f(N_i)$內。當過程進行到最後使乙全部混到甲裏面去了的時候,乙就不存在了,甲中的 N_i 變爲 N_i+N', 而且甲變爲丙了,S 變爲 S^*, S' 變爲零。於是(16)式變爲

$$f(N_i+N')=0.$$

但 N' 是任意的,故函數 f 一定恆等於零,而(16)式化爲

$$S^*=S+S'. \tag{17}$$

由此可見,當兩個系之間有物質交流時,兩系的熵之和仍然是兩系合併所組成的總體系的熵,這與兩系之間沒有物質交流時一樣。由於 S^* 和 S' 都已經確定了,(17)式就可確定 S 與 N_i 的關係。同樣的方法用到其他組元,可得 S 與所有 N_1, N_2, …等的關係。這樣,熵作爲 N_1, …, N_k 的函數問題就解決了。

把結果 $f=0$ 代入(15)式,得

$$\mu_i=\mu'. \tag{18}$$

因爲 μ' 已由 (11) 式確定，這個方程就把化學勢 μ_i 確定了。很顯然，(18)式是(8)式的一個特殊情形,相當於純 i 自成一相。要證明(8),只須考慮(8)式中所指的兩個相同時與純 i 達到平衡，而用(18)兩次，一次用到純 i 與一相平衡得 $\mu_i'=\mu'$, 一次用到純 i 與另一相平衡得 $\mu_i''=\mu'$, 最後合兩式相等即得(8)。

現在討論組元不是獨立的情形。如果 k 個組元不是互相獨立的,我們仍然可以假定(6)式是正確的,但是這些 N_i 之間有一個或數個關係。

爲使問題明確起見，假定均匀系中各個組元的關係是通過下列化學反應建立起來的：

$$\sum_i \nu_i A_i = 0. \tag{19}$$

當化學反應進行時，N_i的改變是 $dN_i = \nu_i \varepsilon$, ε 是一個微量。代入(6)式，得

$$dU = TdS - pdV + \left(\sum_i \nu_i \mu_i\right)\varepsilon. \tag{20}$$

現在假定所討論的均匀系已經達到平衡，外界與它並沒有任何物質交流，那末它只能有兩個獨立變數，比方說是溫度與壓强，其他熱力學函數都是這兩個變數的函數，同時所有各組元的克分子數 N_i 也一定是兩個變數的函數。在這個情形下，熱力學的基本方程(1)是正確的。比較(1)與(20)，得

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \tag{21}$$

這個方程是化學反應(19)達到平衡的條件。

現在討論其他熱力學函數 H, F, G。從 $H = U + pV$ 定義出發，應用(6)式，得

$$\begin{aligned} dH &= dU + pdV + Vdp \\ &= TdS + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i. \end{aligned} \tag{22}$$

同樣，從 $F = U - TS$ 和 $G = U - TS + pV$ 得

$$dF = -SdT - pdV + \sum_i \mu_i dN_i, \tag{23}$$

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dN_i. \tag{24}$$

從以上各個微分式中得到下列結果

$$\mu_i = \left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T,p}. \tag{25}$$

這些方程也可以用微分法由(7)式導出。

我們知道 U, S, V 都是廣延量，T 和 p 是强度量，所以 H, F, G 都是廣延量。由 33 節所講的廣延量的數學性質，應用歐勒定理到吉布斯函數 G，記住 $\mu_i=(\partial G/\partial N_i)_{T,p}$，得

$$G=\sum_i N_i\mu_i. \tag{26}$$

這個方程顯然是方程(5)的推廣。由(26)得

$$dG=\sum N_i d\mu_i+\sum \mu_i dN_i.$$

代入(24)式，消去 dG，得

$$SdT-Vdp+\sum_i N_i d\mu_i=0. \tag{27}$$

這個方程名爲吉布斯關係，它指明 $k+2$ 個强度量 T, p, μ_i 之間有一個關係。

在 22 節中引進特性函數的概念時，說明在獨立變數適當選擇之下，U, H, F, G 都可作爲特性函數。現在增加了新的獨立變數 N_i 等，從(6)式可以看出，U 是對於獨立變數 $S, V, N_1, \cdots, N_k$ 的特性函數。那就是說，有了函數 $U(S, V, N_1, \cdots, N_k)$之後，就可用微分法求得物態方程 $V(T, p, N_1, \cdots, N_k)$，內能 $U(T, p, N_1, \cdots, N_k)$，熵 $S(T, p, N_1, \cdots, N_k)$，及化學勢 $\mu_i(T, p, N_1, \cdots, N_k)$。所有這一些都可從下列關係求出來：

$$T=\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N_i},\quad p=-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N_i},\quad \mu_i=\left(\frac{\partial U}{\partial N_i}\right)_{S,V}.$$

同樣考慮，根據(22)，(23)，(24)可知，H, F, G 作爲特性函數時，其相應的獨立變數是(S, p, N_i)，(T, V, N_i)，(T, p, N_i)。

吉布斯關係(27)式可寫爲

$$dp=\frac{S}{V}dT+\sum_i \frac{N_i}{V}d\mu_i.$$

如果把 p 作爲 $T, \mu_1, \cdots, \mu_k$ 的函數，則得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{\mu_i}=\frac{S}{V},\quad \left(\frac{\partial p}{\partial \mu_i}\right)_{T}=\frac{N_i}{V}. \tag{28}$$

從上面式子中的第二個可解出 k 個 μ_i 爲 T, V, N_i 的函數，代入第一個式子得 S 爲 T, V, N_i 的函數，代入 $p(T, \mu_1, \cdots, \mu_k)$ 得 p 爲 T, V, N_i 的函數。這樣，我們就得到了物態方程、熵及化學勢。把化學勢的函數代入(26)式，得吉布斯函數，然後由 $G=U-TS+pV$ 得到內能：

$$U=TS-pV+\sum_i N_i\mu_i. \tag{29}$$

由此可見，p 是對於獨立變數 $T, \mu_1, \cdots, \mu_k$ 的特性函數。注意在這樣一個特性函數的關係中，所有的變數都是强度量。

最後我們討論一個普遍複相系的情形。一個複相系分爲許多相，其中第 α 相有物理量 $U^\alpha, S^\alpha, V^\alpha, N_i^\alpha$ 等，適合下列微分方程

$$dU^\alpha=T^\alpha dS^\alpha-p^\alpha dV^\alpha+\sum_i \mu_i^\alpha dN_i^\alpha, \tag{30}$$

其中 T^α, p^α, μ_i^α 是 α 相的溫度、壓强及化學勢，這些都可認爲是 S^α, V^α, N_i^α 的函數。今 $U^\alpha, S^\alpha, V^\alpha, N_i^\alpha$ 都是廣延量，應用歐勒關於齊次函數的定理，得

$$U^\alpha=T^\alpha S^\alpha-p^\alpha V^\alpha+\sum_i \mu_i^\alpha N_i^\alpha. \tag{31}$$

這就是(29)式加上 α 相的標誌，不過是用另外一法證明的。

對於整個複相系說，也有 U, S, V, N_i 等於各相中相應的量之和：

$$U=\sum_\alpha U^\alpha,\quad S=\sum_\alpha S^\alpha,\quad V=\sum_\alpha V^\alpha,\quad N_i=\sum_\alpha N_i^\alpha. \tag{32}$$

在一般的情形下，整個複相系不能有 H, F, G，雖然每一相有 $H^\alpha, F^\alpha, G^\alpha$。但是當各相的壓强相同時，總的焓有意義，等於各相的焓之和，即 $H=\sum_\alpha H^\alpha$；當各相的溫度相同時，總的自由能有意義，等於各相的自由能

之和，即 $F=\sum_{\alpha}F^{\alpha}$；當壓强和溫度在各相都相同時，總的吉布斯函數有意義，等於各相的吉布斯函數之和，即 $G=\sum_{\alpha}G^{\alpha}$。

36. 複相系的普遍平衡條件

在 26 節已經講到，一個複相系的熱動平衡條件有四種，這就是(一)熱平衡條件，(二)力學平衡條件，(三)相變平衡條件，(四)化學平衡條件。前三種條件已經在 26 節討論了，結果是：

(一)熱平衡條件是物體系的各部分溫度相等。

(二)力學平衡條件是物體系的各部分壓强相等。

(三)相變平衡條件是物體系的各部分化學勢相等。

上面所說的力學平衡條件，是在沒有表面張力和沒有遠距離作用力及各向異性的固體情形下的條件。關於表面張力起作用時的力學平衡條件，已經在 30 節討論過了。關於有遠距離作用力及各向異性的固體時的力學平衡條件將在 61 節和 64 節討論。在本章中各節不擬考慮這些情形。

相變可以認爲是化學反應的一種特殊情形，這在 34 節已經說明了。在 34 節所講的相變是一個多元系(即包含兩個或兩個以上獨立組元的系)中一個組元 i 由 β 相變到 α 相的過程，這種相變比一個單元系的相變更普遍些，而包括單元系的相變作爲一個特殊情形。

在 35 節已經求得了普遍的相變平衡條件，也求得了單相化學反應的平衡條件。現在我們要用另一個方法，即應用 26 節的平衡判據，來求一個普遍複相化學反應的平衡條件。我們將假設溫度和壓强都是均勻的，而應用吉布斯函數最小這一判據。

設所討論的普遍複相化學反應由下列方程表示

$$\sum_{i,\alpha}\nu_{i\alpha}A_i^{\alpha}=0. \qquad (1)$$

當化學反應進行時，A_i^α 的克分子數 N_i^α 的改變必與係數 $\nu_{i\alpha}$ 成比例，即

$$\delta N_i^\alpha = \varepsilon \nu_{i\alpha}, \tag{2}$$

其中 ε 爲無窮小量。假定化學反應在溫度和壓强不變的情形下進行，那末總的吉布斯函數的改變是

$$\delta G = \sum_\alpha \delta G^\alpha = \sum_\alpha \sum_i \mu_i^\alpha \delta N_i^\alpha = \sum_{i,\alpha} \nu_{i\alpha} \mu_i^\alpha \varepsilon, \tag{3}$$

其中我們用了 35 節 (24) 式到每一相 α 並注意在溫度和壓强不變的情形下 $\delta T = \delta p = 0$。應用吉布斯函數判據，需要 G 最小才到達平衡，故必須 $\delta G = 0$。由(3)得

$$\sum_{i,\alpha} \nu_{i\alpha} \mu_i^\alpha = 0. \tag{4}$$

這就是關於化學反應(1)的化學平衡條件。

假如有數個化學反應同時進行，則到達平衡時必有同樣數目的平衡條件需要滿足。

如果條件(4)不滿足，則平衡不成立，而反應要進行。反應進行的方向必使吉布斯函數減少。由(3)得

$$\left(\sum_{i,\alpha} \nu_{i\alpha} \mu_i^\alpha\right)\varepsilon < 0. \tag{5}$$

由此可知，若 $\sum_{i,\alpha} \nu_{i\alpha} \mu_i^\alpha < 0$ 則反應向正的方向進行($\varepsilon > 0$)，若 $\sum_{i,\alpha} \nu_{i\alpha} \mu_i^\alpha > 0$ 則反應向反的方向進行($\varepsilon < 0$)。

反應(1)的一個重要特殊情形是單相化學反應：

$$\sum_i \nu_i A_i = 0. \tag{6}$$

在這個情形下平衡條件(4)化爲

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \tag{7}$$

反應(1)的另一個重要特殊情形是相變:

$$A_i^\alpha - A_i^\beta = 0. \tag{8}$$

在這個情形下平衡條件(4)化爲

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta. \tag{9}$$

這兩個方程(7)和(9)都是上節已經得到的結果(見35節(21)及(8)兩式)。

37. 相律

要一個複相系達到平衡,必須它的每一均勻部分,即每一相,都達到平衡。但是,反過來說,當每一相都已經各自達到平衡時,並不保證總的複相系達到平衡。在每一相都已達到平衡之後,要總的複相系達到平衡,必須有一些額外的條件,這就是上節所講的幾種平衡條件。這一節的目的是討論由這些條件所得到的一個定理,名爲相律,它的內容在下面再解釋。

假定複相系的每一相都已經達到平衡。設共有 σ 個相,第 α 相的平衡態可用 $k+2$ 個變數描寫,設這些變數爲 $T^\alpha, p^\alpha, N_1^\alpha, \cdots, N_k^\alpha$,並假設這 k 個組元都是獨立組元。我們由廣延量和强度量的性質知道,要是所有的强度量,包括各個克分子數的比例在內,都不改變時,單是某一相或數相的總質量有所改變是不會引起平衡態性質的改變的。所以在決定平衡態的性質時只需要强度量就够了。現在所用的變數 T^α 和 p^α 是强度量,但 N_i^α 是廣延量,需要換爲强度量 x_i^α:

$$x_i^\alpha = N_i^\alpha / N^\alpha, \tag{1}$$

其中 $N^\alpha = \sum_i N_i^\alpha$。這些克分子分數之間有下列關係

$$\sum_{i=1}^{k} x_i^\alpha = 1. \tag{2}$$

所以 k 個 x_i^α 中只有 $k-1$ 個是獨立變數,因而每一相的平衡性質可由

$k+1$ 個獨立的强度量來描寫，即 $T^\alpha, p^\alpha, x_i^\alpha$。

假定每一相都有 k 個獨立組元，則每一相都有 $k+1$ 個獨立的强度量。總的複相系有 σ 相，共有 $(k+1)\sigma$ 個强度量變數。這些變數必須滿足三種平衡條件，即熱平衡條件，力學平衡條件，相變平衡條件。

熱平衡條件是溫度相等：

$$T'=T''=\cdots=T^{(\sigma)}. \tag{3}$$

力學平衡條件是壓强相等：

$$p'=p''=\cdots=p^{(\sigma)}. \tag{4}$$

相變平衡條件是化學勢相等：

$$\mu_i'=\mu_i''=\cdots=\mu_i^{(\sigma)},\quad (i=1,2,\cdots,k). \tag{5}$$

由於我們假定 k 個組元是獨立的，他們之間不能再有單相化學反應。一個普遍的複相化學反應可以當作是單相化學反應和相變這兩種過程所組成的，所以現在除了相變平衡條件(5)以外，再沒有其他化學平衡條件了。

以上平衡條件(3)，(4)，(5)共有 $(k+2)(\sigma-1)$ 個方程。因此總數 $(k+1)\sigma$ 個强度量中只有 f 個是能獨立變的：

$$f=(k+1)\sigma-(k+2)(\sigma-1)=k+2-\sigma. \tag{6}$$

這個公式就是相律的數學表達式。f 可名爲複相系的自由度，這就是複相系的能獨立改變的强度量的數目。相律可用文字表達爲：一個複相系在平衡時的自由度等於獨立組元數減去相數再加 2。這個結果是吉布斯所首先獲得的，所以相律又名爲吉布斯相律。

在以上的證明中，我們假定每一相都有 k 個獨立組元。如果某一相的獨立組元少了一個，那末平衡條件(5)必定也同時減少一個，結果總的自由度數不變，(6) 式仍然是正確的。不過現在 k 的意義改變了，它現在不是每一相的獨立組元數了，而是複相系的總獨立組元數。

當整個複相系沒有達到完全平衡，或是不容易達到完全平衡時，相律需要作一些修改。這種情形在有半透膜時產生，這個時候的平衡只

能認爲是局部平衡，而爲表明有半透膜存在，可名爲膜平衡。假如有剛壁存在，在剛壁兩邊的壓强是沒有關係的，因此力學平衡條件就要減去。在有半透膜存在時，或有任何壁或膜時，在壁或膜兩邊的壓强是不相等的，這時力學平衡條件(4)也要減去。假如半透膜隔開 α 相與 β 相，只讓組元 j 通過，不讓其他組元通過，這時候化學平衡條件對這兩相說就只有一個方程 $\mu_j^\alpha=\mu_j^\beta$ 而不是 k 個了。今假如由於半透膜及其他種膜和壁的存在而使力學平衡條件共減少 ρ_1 個，使化學平衡條件共減少 ρ_2 個，則相律應改爲

$$f=k+2-\sigma+\rho_1+\rho_2. \qquad (7)$$

因爲 ρ_1 和 ρ_2 都不可能是負數，這個公式說明(6)實在是最少的自由度數。

相律公式(6)中的數字 2 可以認爲是代表溫度及壓强兩個變數的數目。因此，這個公式只能適用於有均勻壓强的情形。在有扭轉力作用於固體的情形時，最多可能有六個脅强。這時候應當把一個壓强換爲六個脅强，而把(6)式中的數字 2 改爲 7。假如有電磁現象發生時，還要增加電磁變數，(6)式中的數字 2 也就要相應地增加。

現在讓我們來討論相律的幾個特殊例子。首先討論一個單元系的情形。這時候，$k=1$，(6)式化爲

$$f=3-\sigma. \qquad (8)$$

如果只有一相存在，則 $\sigma=1$，$f=2$。這時候有兩個自由度，溫度和壓强可以在某種範圍內獨立地改變，而單元系仍然保持是均勻的一相。

假定有兩相同時存在，則 $\sigma=2$，$f=1$。這時候只有一個自由度，溫度和壓强兩個變數中只能有一個可以獨立地改變。這時的平衡態可以在 (T, p) 圖上用一曲線表示，這就是我們在 27 節所討論的相圖。

假定有三相同時存在，則 $\sigma=3$，$f=0$。這時候沒有自由度，就是說，溫度和壓强都有固定值，不能改變。這時的平衡態在相圖上是一點，這就是我們在 27 節所說的三相點。

自由度不可能是負的，所以對於單元系說，同時共存的相數不能超過三個。但是這並不是說，一個單元系能够具有的不同的相數不能超過三個，而是說，在某一固定的溫度和壓强下(卽三相點)，這個單元系的各種不同的相中只能有三個同時存在，而其他各相則在另外別的條件下存在。這在 27 節水在高壓下的相圖(圖 10)中可以看出。

其次討論一個含有兩個獨立組元的系，名爲二元系。這時候，$k=2$，(6)式化爲

$$f=4-\sigma. \tag{9}$$

從這個式子看出，一個二元系的同時共存的相數最多是四。關於二元系的複相平衡問題將在 41 節及 42 節詳細討論。

在普遍情形時有 k 個獨立組元，同時共存的相數最多是 $k+2$，將在 44 節詳細討論。

注意自由度指能獨立改變的强度量的數目，因此在强度量不能改變時不能說沒有任何改變的可能。例如一個單元系在三相點時，每一相的質量仍然可以改變而不影響到溫度及壓强。

38. 混合理想氣體的性質

一個包含有多種組元的氣體叫做混合氣體。一個混合理想氣體可以認爲是實際混合氣體在壓强極低時的極限情形，而可以作爲實際混合氣體在通常壓强下的近似代表。我們將先討論混合理想氣體的性質。要掌握混合理想氣體的全部平衡性質，必須得到三個基本熱力學函數，卽物態方程，內能，熵。

首先討論物態方程。實驗結果是

$$pV=(N_1+N_2+\cdots+N_k)RT, \tag{1}$$

其中 $N_1,\cdots,N_k$ 是第一種到第 k 種分子的克分子數。這個結果是由 1801 年道耳頓所發現的分壓律推論而得的。分壓律說：混合氣體的壓强等於各組元的分壓之和。所謂一個組元的分壓是指這個組元在單獨

以化學純的狀態存在時在與混合氣體相同的溫度和體積並且與混合氣體所包含的這個組元的克分子數相等的條件下所具有的壓强。這個定律對於實際氣體並不是完全正確的，只是代表低壓時的極限性質。因此這個定律只適用於理想氣體。根據分壓的定義得第 i 種組元的分壓 p_i 爲

$$p_i=\frac{N_iRT}{V}. \tag{2}$$

道耳頓的分壓律的數學表達式是

$$p=\sum_i p_i. \tag{3}$$

把(2)式代入(3)式，卽得(1)。因此由分壓律的數學表達式(3)就推出混合理想氣體的物態方程(1)。

分壓律的結果也可由另一定律得到，這個定律名爲**分體積定律**。這個定律說：**混合氣體的體積等於各組元的分體積之和**。所謂一個組元的分體積，是指這個組元在單獨以化學純的狀態存在時，在與混合氣體相同的溫度和壓强並且與混合氣體所包含的這個組元的克分子數相等的條件下所具有的體積。設 V_i 爲第 i 個組元的分體積，依定義得

$$V_i=N_iRT/p. \tag{4}$$

分體積定律的數學表達式是

$$V=\sum_i V_i. \tag{5}$$

把(4)式代入(5)式，卽得(1)。由此可見，分體積定律與分壓律是等效的。但是對於實際氣體說，這兩個定律都不眞，而且他們也不是等效的。必須注意，在氣體混合以後，每個組元都要佔據全部體積，而不能局限於他們原有的分體積裏面。由於這個原因，通常只講分壓律而不講分體積定律。

根據分壓律可得到分壓與混合氣體的總壓强的關係。從(1)和(2)

兩式消去 V, 得

$$p_i = x_i p, \tag{6}$$

其中 $x_i = N_i/N$, 而 $N = N_1 + \cdots + N_k$ 是總克分子數, x_i 是組元 i 的克分子分數。分壓可以認爲是每個組元對總壓强的貢獻, 分壓律可以了解爲各個組元在混合氣體中獨立地產生壓强, 好像其他組元不存在似的。

從物態方程(1)看來, 混合氣體很像一個化學純的氣體, 具有克分子數 N ($N = \sum_i N_i$)。這個氣體表現好像有一個分子量, 可以名爲表觀分子量, $m^\dagger$, 等於

$$m^\dagger = M/N, \tag{7}$$

其中 M 爲混合氣體的質量。設 M_i 爲組元 i 的質量, $m_i^\dagger$ 爲它的分子量, 則 $N_i = M_i/m_i^\dagger$, 於是上式化爲

$$\frac{M}{m^\dagger} = \frac{M_1}{m_1^\dagger} + \cdots + \frac{M_k}{m_k^\dagger}, \tag{8}$$

其中 $M = \sum_i M_i$。這是計算表觀分子量的公式, 它顯示表觀分子量是一種平均分子量, 一種加權重的調和平均。作爲公式(8)的應用例子我們計算空氣的表觀分子量。按質量百分比來說, 空氣中含有: 氮氣(包括少量氬氣在內) $M_1 = 76.9$, 氧氣 $M_2 = 23.1$。今 $m_1^\dagger = 28$, $m_2^\dagger = 32$, 用 (8) 式求得 $m^\dagger = 28.9$, 這就是空氣的表觀分子量。

現在討論混合理想氣體的內能和熵。這兩者都可根據一個實驗結果求出, 這就是: **一個能通過半透壁的組元, 它在壁兩邊的分壓在平衡時相等**。今假定半透壁的一邊是所討論的混合氣體, 另一邊是化學純的組元 i, 則平衡條件是

$$\mu_i = \mu', \tag{9}$$

其中 μ_i 是組元 i 在混合氣體的化學勢, μ' 是純 i 的化學勢。應用 22 節(31)式, 加上脚註 i 表示是化學純的組元 i, 得 μ' 的式子爲

$$\mu' = RT(\varphi_i + \ln p_i),$$

其中 p_i 爲組元 i 的分壓，φ_i 由 22 節(32)式或(41)式表達爲

$$\varphi_i = \frac{h_{i0}}{RT} - \int \frac{dT}{RT^2} \int c_{pi}\, dT - \frac{s_{i0}}{R}, \tag{10}$$

或

$$\varphi_i = \frac{h_{i0}}{RT} - \frac{c^\circ_{pi}}{R}\ln T - \int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T (c_{pi} - c^\circ_{pi})dT + \frac{c^\circ_{pi} - s_{i0}}{R}, \tag{11}$$

其中 c_{pi} 爲純 i 的定壓比熱（指一個克分子），$c^\circ_{pi} = \lim\limits_{T\to 0} c_{pi}$，$h_{i0}$ 和 s_{i0} 爲純 i 的焓常數和熵常數。根據上述實驗結果，分壓 p_i 應等於混合氣體的分壓，故由(6)得 $p_i = x_i p$。把 μ' 的公式代入(9)，得混合理想氣體的化學勢爲

$$\mu_i = RT\{\varphi_i + \ln(x_i p)\}, \tag{12}$$

其中 φ_i 是溫度的函數，由(10)或(11)式表達。假如氣體的比熱可以認爲是常數時，我們可以用 22 節(37)式來表達 φ_i，得

$$\varphi_i = \frac{a_i}{RT} - \frac{c_{pi}}{R}\ln T + \frac{c_{pi} - b_i}{R}, \tag{13}$$

其中 a_i 是焓常數，b_i 是熵常數。

由(12)式應用 35 節(26)式得混合理想氣體的吉布斯函數爲

$$G = \sum N_i \mu_i = \sum_i N_i RT\{\varphi_i + \ln(x_i p)\}. \tag{14}$$

根據 22 節和 35 節的理論，當 G 作爲 $T, p, N_1, \cdots, N_k$ 的函數已知時，G 是一個特性函數，一切熱力學函數都可從 G 用微分方法求得。首先物態方程是

$$V = \frac{\partial G}{\partial p} = \sum_i \frac{N_i RT}{p}.$$

這個結果與(1)相同，說明理論沒有矛盾。其次，熵是

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T} = \sum_i N_i \left\{\int c_{pi}\frac{dT}{T} - R\ln(x_i p) + s_{i0}\right\}, \tag{15}$$

其中關於 φ_i 我們用了(10)式。最後內能是(見 22 節(14)式及(15)式)

$$U=G-T\frac{\partial G}{\partial T}-p\frac{\partial G}{\partial p}=H-pV=\sum N_i\left(\int c_{pi}dT+h_{i0}\right)-pV$$

$$=\sum N_i\left(\int c_{vi}dT+u_{i0}\right), \tag{16}$$

$$H=G-T\frac{\partial G}{\partial T}=\sum N_i\left(\int c_{pi}dT+h_{i0}\right), \tag{17}$$

其中我們應用了 12 節(18)式: $c_{pi}-c_{vi}=R$, c_{vi} 爲化學純的組元 i 的定體比熱, $u_{i0}=h_{i0}-RT_0$, T_0 爲積分的下限。此外,由 $F=G-pV$, 利用物態方程(1), 可把 F 表爲 $T, V, N_1, \cdots, N_k$ 的函數如下:

$$F=\sum_i N_iRT\left\{\varphi_i-1+\ln\frac{N_iRT}{V}\right\}. \tag{18}$$

現在已經全部解決了混合理想氣體的性質。

公式 (17) 說明混合理想氣體在混合的過程中不吸收也不放出熱量,因爲混合前的總焓與混合後的焓(17)式相等。

現在對混合理想氣體的熵作進一步的討論。公式(15)可寫爲

$$S=\sum_i N_i\left\{\int c_{pi}\frac{dT}{T}-R\ln p+s_{i0}\right\}+C, \tag{19}$$

其中

$$C=-R\sum_i N_i\ln x_i. \tag{20}$$

由於 $x_i<1$, 必有 $C>0$。(19) 式右方第一項可以解釋爲各種純氣體未混合前在相同溫度及壓强下的熵之和,因此,第二項 C 則是混合後由於不可逆的擴散過程而使熵增加的數值。

由 C 的式子可推論出一個矛盾, 名爲吉布斯佯謬。爲說明簡單起見,假定有兩種化學純的氣體,克分子數各爲 $\frac{1}{2}N$, 則混合後熵增加

$$C=NR\ln 2. \tag{21}$$

不論這兩種氣體的性質如何,只要他們有所不同,這個結果(21)都是正

確的。但是如果兩種氣體根本就是一種氣體，絲毫沒有分別時，那末根據熵是廣延量的性質，混合後的熵應當是未混合時兩熵之和，即 $C=0$。這個結果與（21）式矛盾。這就是吉布斯佯謬。關於這個佯謬的解釋是，當兩種氣體有所不同時，不論不同的程度如何，在原則上是可能有辦法把兩種氣體分開的，因此在混合時有不可逆的擴散過程發生。但是，如果兩種氣體本來就是一種氣體的兩部分，那末在混合以後是完全不能再分開而恢復原狀的。這說明在理論上並沒有什麼矛盾，因爲在理論上得到公式(20)時必須假定不同的組元是可以分辨的。從這裏看出，物質的全同性與可分辨性對於熵的數值有決定性的意義。

總結起來，理想氣體有下列各項性質：

（一）玻意耳定律：pV 是溫度的函數。

（二）焦耳定律：U 是溫度的函數。

（三）阿氏定律：一個克分子的各種氣體的體積相等。

（四）分壓律：混合氣體的壓强等於分壓之和。

（五）混合氣體的內能等於分內能之和(即公式(16))。

（六）混合氣體的熵等於分熵之和(即公式(15))。

在最後三條中所說的分壓，分內能，分熵都是指各組元以化學純的狀態單獨存在時，在與混合氣體相同的溫度和體積並且與混合氣體所包含的這個組元的克分子數相等的條件下所具有的壓强，內能，熵。

以上六項性質都是互相獨立的。五和六兩項可從一個實驗結果導出，這就是在半透壁兩邊的分壓相等。因此最後三條可以歸納爲兩個獨立的實驗規律①。但是也可把這最後三條歸納爲一個實驗規律——吉布斯、道耳頓定律。這是吉布斯的理論，下面詳細討論這個問題。

吉布斯的理論

以上所討論的混合理想氣體的性質是最初由吉布斯得到的，隨後

① 假如把分壓的定義改爲 $p_i=x_ip$，則只要一個實驗規律，即半透壁兩邊的分壓相等，就可導出最後三條。

普朗克又根據不同的實驗事實推出同樣的結果。現在我們把這兩個方法陳述於下。先說吉布斯的方法①。吉布斯所根據的實驗事實可名爲吉布斯-道耳頓定律:

吉布斯-道耳頓定律——幾種氣體所組成的混合氣體的壓强等於各種氣體單獨存在時各自的壓强之和，在確定各氣體單獨存在時的壓强時必須這個氣體的溫度與混合氣體的溫度相同，而且它的化學勢也必須等於它在混合氣體中的化學勢。

這個定律與道耳頓的分壓律不同，主要的差別是在現在這個定律中給化學勢加了一個條件，而對體積沒有作任何規定。這個定律可由下述的實驗來證明。設有甲乙兩種化學純的物質，處於固態或液態。把這兩種物質置於一個山字形的管中，使這管的一支只有甲的蒸氣，一支只有乙的蒸氣，一支有甲和乙的混合蒸氣。由於純甲氣和在混合氣體中的甲氣同時與物質甲達到平衡，根據相變平衡時化學勢應相等的條件，知道純甲氣的化學勢必等於甲氣在混合氣體中的化學勢。對於乙氣也有同樣的情形。在分別測得平衡時純甲氣、純乙氣和混合氣體的壓强之後，就可得到上述實驗定律②。

吉布斯根據上述定律，選溫度 T 及化學勢 μ_i 爲獨立變數，求得混合氣體的壓强作爲一個特性函數(參閱 35 節(28)式)。設 p_i 爲第 i 種氣體單獨存在時的壓强，p 爲混合氣體的壓强，則上述定律爲

$$p=\sum_i p_i, \tag{22}$$

其中 p_i 必須表爲 T 及 μ_i 的函數。應用 22 節(31)式，加上化學勢在純 i 與混合中相等的條件，這就等於應用本節(12)式而用 p_i 代替 $x_i p$:

---

① J. W. Gibbs, *Collected Works*, vol. I, pp. 154—156。

② 這個實驗方法不能十分準確地證明吉布斯-道耳頓定律。由於甲的凝聚相在與混合氣體接觸處的壓强大於它與純甲氣接觸處的壓强，它的性質不會是均勻的，而在與混合氣體平衡的化學勢將略大於與純甲氣平衡的化學勢(因爲 $\partial\mu/\partial p=v>0$)。

$$\mu_i = RT\{\varphi_i + \ln p_i\}, \tag{23}$$

其中 φ_i 由本節公式(10),(11)或(13)表示。解出 p_i,得

$$p_i = e^{-\varphi_i + \mu_i/RT}. \tag{23'}$$

代入(22),得

$$p = \sum_i e^{-\varphi_i + \frac{\mu_i}{RT}}. \tag{24}$$

求偏微商,應用 35 節(28)式,得(用本節(10)式的 φ_i)

$$\frac{S}{V} = \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{1}{RT^2}\sum_i e^{-\varphi_i + \frac{\mu_i}{RT}}\left(\int c_{pi}dT + h_{i0} - \mu_i\right), \tag{25}$$

$$\frac{N_i}{V} = \frac{\partial p}{\partial \mu_i} = \frac{1}{RT} e^{-\varphi_i + \frac{\mu_i}{RT}}. \tag{26}$$

由(24)和(26)中消去 μ_i 即得物態方程(1):

$$pV = \sum_i N_i RT.$$

由(23')和(26)中消去 μ_i 即得分壓公式(2):

$$p_i = N_i RT/V.$$

由(25)和(26)中消去 μ_i,再用物態方程消去 V,即得熵的公式(15):

$$S = \sum_i N_i\left\{\int c_{pi}\frac{dT}{T} - R\ln(x_i p) + s_{i0}\right\}.$$

其他熱力學函數可由 $G = \sum N_i\mu_i$ 導出,不細說了。

從以上的討論可以看出,由吉布斯-道耳頓定律可導出混合理想氣體的全部性質,就是說,可以導出總結的四、五、六各項。這是吉布斯方法的優點。

普朗克的理論

現在再講普朗克的理論①。普朗克的理論中用了三個實驗事實:一是分壓律,由此得物態方程,這與本節開始所講的一樣。二是在使氣

① M. Planck, *Thermodynamik*, § 235, § 236。

體混合的等溫過程中沒有吸收或放出熱量，假設在混合以前各氣體的溫度和壓强都相等。這樣，在混合的過程中總體積不變，外界對物體系不作功。因此內能不變，而有相加的性質，即(16)式

$$U=\sum_i N_i\left\{\int c_{vi}\,dT+u_{i0}\right\}.$$

這就是總結的第五項。

普朗克用的第三個實驗事實是在半透壁兩邊的分壓相等。他假想有兩種氣體甲和乙，另有兩個半透壁 A 和 B'。A 只能讓甲透過，不能讓乙透過；B' 只能讓乙透過，不能讓甲透過。假想 A 及 A' 靜止，B 及 B' 可移動，但保持 B 和 B' 之間的距離等於 A 和 A' 之間的距離(見圖 19)。

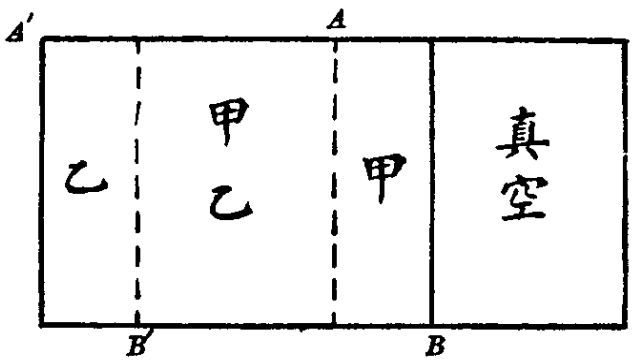

圖 19. 兩種氣體的可逆混合過程。

當 B 與 A 接觸，同時 B' 與 A' 接觸時，甲乙兩種氣體完全混合。當 B 和 B' 移動到 B' 與 A 接觸時，兩種氣體就完全分離了。當 B 和 B' 移動時，B 的一邊是眞空，另一邊受有甲的壓力，壓强爲 p_1；B' 的一邊受有乙的壓力，壓强爲 p_2，另一邊受有混合氣體的壓力，壓强爲 p。根據實驗事實，甲的分壓在 A 壁兩邊相等，乙的分壓在 B' 壁兩邊相等，並且混合氣體的壓强等於分壓之和(即分壓律)，故 $p=p_1+p_2$。由此得知，當 B 和 B' 移動時，他們兩邊所受力的總和爲零，故在移動 B 和 B' 使甲乙兩氣體進行可逆的混合與分離過程中，外界不作功。假設這個過程是絕熱的，則外界既不作功，又不交換熱量，所以氣體的內能應保持不變。根據內能的相加性質，得知溫度也不變(用公式(16)證明)。這個過程既是一個可逆絕熱過程，熵應當也不變。因此，混合氣體的熵等於兩氣體分開時各個氣體的熵之和；在分開之後，每個氣體所佔的體積都等於混合氣體的體積。這個結論可簡單地說：混合氣體的熵等於分熵之和。

這個結果顯然可推廣到不止兩種氣體的情形。普遍的結果就是總結的第六項。

普朗克的方法的優點是不需要用化學勢的理論，所以這個方法是比較淺易的。不過他的方法多用了一個實驗事實，這就是關於內能的相加性質。所以，在這個方法中，看不出總結的五、六兩項可以從半透壁兩邊的分壓相等這一事實導出。

39. 理想氣體的化學平衡

在研究氣體的化學反應時，我們可以用理想氣體的理論作爲第一次的近似。設有一化學反應，由下列方程表示：

$$\sum_i \nu_i A_i = 0. \tag{1}$$

在反應達到平衡時必有

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0.$$

用上節(12)式關於理想氣體的化學勢 μ_i 的公式代入，得

$$RT\sum_i \nu_i(\varphi_i + \ln p_i) = 0,$$

其中 $p_i = x_i p$ 是分壓。這個式子可寫爲

$$\prod_i p_i^{\nu_i} = K_p, \tag{2}$$

其中 K_p 由下式規定

$$\ln K_p = -\sum_i \nu_i \varphi_i. \tag{3}$$

(3)式指明，K_p 是一個溫度的函數。K_p 名爲定壓平衡恆量，簡稱平衡恆量。

公式(2)是質量作用律的一種表達形式。這個定律是最初在 1867

年由顧德伯(Guldberg)和瓦格(Waage)兩人在實驗中發現的。根據這個定律可以求出在化學反應進行中在平衡態時各個組元的數量之間的關係。

質量作用律的又一種表達形式是濃度 $c_i=N_i/V$ 之間的關係。用 $p_i=N_iRT/V$ 代入(2)式,得

$$\prod_i c_i^{\nu_i}=\prod_i (N_i/V)^{\nu_i}=K_c, \tag{4}$$

其中

$$K_c=(RT)^{-\nu}K_p, \quad \left(\nu=\sum_i \nu_i\right). \tag{5}$$

K_c 只是溫度的函數,名爲定容平衡恆量。

質量作用律的又一種表達形式是克分子分數 x_i 之間的關係。用 $p_i=x_ip$ 代入(2)式,得

$$\prod_i x_i^{\nu_i}=K, \tag{6}$$

其中 $x_i=N_i/N$ 是克分子分數($N=\sum N_i$),而 K 與 K_p 的關係是

$$K=p^{-\nu}K_p, \quad (\nu=\sum \nu_i). \tag{7}$$

K 是溫度和壓强的函數,名爲平衡恆量。在 $\nu=0$ 的特殊情形時,K 只是溫度的函數。

假如平衡條件(2)不滿足,則化學反應(1)就要進行。根據 36 節的理論,反應向正向進行的條件是(見 36 節(5)式)

$$\sum \nu_i\mu_i<0,$$

即

$$\sum \nu_i(\varphi_i+\ln p_i)<0,$$

即

$$\prod_i p_i^{\nu_i}<K_p. \tag{8}$$

關於平衡恆量的熱力學公式,我們可以把上節(11)式的 φ_i 代入(3)式而得到:

$$\ln K_p = -\frac{\sum \nu_i h_{i0}}{RT} + \frac{\sum \nu_i c^\circ_{pi}}{R} \ln T +$$

$$+ \int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T \sum \nu_i (c_{pi} - c^\circ_{pi}) dT + \frac{\sum \nu_i (s_{i0} - c^\circ_{pi})}{R}. \qquad (9)$$

當溫度變化的範圍不太大時，氣體的比熱可以認爲是常數，而用上節(13)式的 φ_i 代入(3)式，結果是

$$\ln K_p = -\frac{A}{T} + C \ln T + B, \qquad (10)$$

其中

$$A = \sum \nu_i a_i / R, \quad B = \sum \nu_i (b_i - c_{pi}) / R, \quad C = \sum \nu_i c_{pi} / R.$$

在溫度範圍較大時，必須用較準確的公式(9)，而在計算(9)式中的積分時可假設(參閱 22 節(42)式)

$$\sum \nu_i (c_{pi} - c^\circ_{pi}) = \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3, \qquad (11)$$

代入(9)式，求積分，得(參閱 22 節(43)式)

$$\ln K_p = -\frac{\sum \nu_i h_{i0}}{RT} + \frac{\sum \nu_i c^\circ_{pi}}{R} \ln T + \frac{\alpha}{2R} T +$$

$$+ \frac{\beta}{6R} T^2 + \frac{\gamma}{12} T^3 + \frac{\sum \nu_i (s_{i0} - c^\circ_{pi})}{R}. \qquad (12)$$

現在舉幾個例子來說明理論的應用。碘化氫的分解是：

$$H_2 + I_2 - 2HI = 0.$$

在這個例子中令 $A_1 = H_2$, $A_2 = I_2$, $A_3 = HI$, 則有 $\nu_1 = \nu_2 = 1$, $\nu_3 = -2$, $\nu = \nu_1 + \nu_2 + \nu_3 = 0$。在這個例子中，三種平衡恆量都相等，故

$$\frac{p_1 p_2}{p_3^2} = \frac{c_1 c_2}{c_3^2} = \frac{x_1 x_2}{x_3^2} = K. \qquad (13)$$

實驗測得的 K 值用下式表示①

$$\log K = -\frac{540.4}{T} + 0.503 \log T - 2.350, \qquad (13')$$

① W. Nernst, *Zeit. f. Elektrochem.* 18(1909), 687; K. Vogel u. Falkenstein, *Zeit. f. phys. Chem.* 72(1910), 113。

其中 log 是常用對數 $\log_{10}$.

下面的例子說明如何應用物態方程來測定化學反應的分解度。四氧化氮分解爲二氧化氮的反應方程是

$$2NO_2-N_2O_4=0.$$

令 $A_1=NO_2$, $A_2=N_2O_4$, 則 $\nu_1=2$, $\nu_2=-1$, 平衡條件是

$$K_p=\frac{p_1^2}{p_2}=\frac{x_1^2}{x_2}p. \tag{14}$$

設氣體的總質量爲 M, N_2O_4 的分子量爲 $m_2^\dagger$ ($m_2^\dagger=92$)。令 $N_0=M/m_2^\dagger$, N_0 可解釋爲沒有分解時 N_2O_4 的克分子數。今假定有一部分 N_2O_4 分解了，令這一部分的克分子數爲 $N_0\xi$, 則實際上存在的沒有分解的 N_2O_4 的克分子數爲 $N_0(1-\xi)$。由於一個克分子 N_2O_4 分解爲兩個克分子 NO_2, 故

$$N_1=2N_0\xi,\quad N_2=N_0(1-\xi), \tag{15}$$

其中 N_1 是 NO_2 的克分子數，N_2 是 N_2O_4 的克分子數。這裏所引進的變數 ξ 名爲分解度，它的數值在 0 與 1 之間。

從(15)得

$$N=N_1+N_2=N_0(1+\xi),\quad x_1=\frac{N_1}{N}=\frac{2\xi}{1+\xi},$$

$$x_2=\frac{N_2}{N}=\frac{1-\xi}{1+\xi}. \tag{16}$$

代入(14)，得

$$K_p=\frac{4\xi^2}{1-\xi^2}p. \tag{17}$$

假如平衡恆量 K_p 已知，這個方程規定分解度隨溫度及壓强改變的情形。反過來，如果能測定分解度，則(17)式可用來定平衡恆量。事實上，在現在所討論的問題裏，分解度可從氣體的密度求出。應用(16)式到物態方程，得

$$pV=N_0(1+\xi)RT.$$

引進密度 $\rho=M/V$, 應用 N_0 與 M 的關係 $N_0=M/m_2^\dagger$, 得

$$1+\xi=\frac{m_2{}^{\dagger}p}{\rho RT}. \tag{18}$$

這個式子指出如何從測得的密度求出分解度。玻登斯坦[①]由實驗定出 k_p 的数值可用下式表示(log 指 $\log_{10}$):

$$\log K_p=-\frac{2692}{T}+1.75\log T+0.00483T-7.144\times10^{-6}T^2+3.062,$$

其中壓强的單位是大氣壓。在 0°C, $T=273.2$, 求出 $\log K_p=\overline{2}\cdot256$, 得 $K_p=0.01803$。代入(17), 算出在一個大氣壓時 $\xi=0.067$, 在 5 厘米汞時 $\xi=0.253$。在 100°C, $T=373.2$, 求出 $\log K_p=1.155$, 得 $K_p=14.29$。代入(17), 算出在一個大氣壓時 $\xi=0.884$, 在 5 厘米汞時 $\xi=0.982$。我們看出在高溫和低壓時分解度較大。這是一個普遍的現象。

上面所引進的分解度是標誌化學分解進行的一個變數。在一個普遍化學反應(1)中相應的變數可以名爲反應度, 它的定義爲[②]

$$N_i=N_0\nu_i\xi+\overline{N}_i, \tag{19}$$

其中 ξ 爲反應度, N_0 及 $\overline{N}_i$ 都有相當的任意性, 但在化學反應中不改變。與(15)式比較, 看出在(15)式的例子中, $\overline{N}_1=0$, $\overline{N}_2=N_0$。在實際問題中如何確定 N_0 及 $\overline{N}_i$ 需要對每個問題作具體的考慮, 現在不去細說。

以上所討論的是一個化學反應的情形。現在討論幾個化學反應同時進行的情形。假如有 r 個化學反應同時進行:

$$\sum_i\nu_i^{(l)}A_i=0,\quad (l=1,2,\cdots,r), \tag{20}$$

則應同時有 r 個平衡條件:

$$\sum_i\nu_i^{(l)}\ln p_i=\ln K_p^{(l)}=-\sum\nu_i^{(l)}\varphi_i,\qquad (l=1,2,\cdots,r). \tag{21}$$

---

① M. Bodenstein, *Zeit. f. phys. Chem.* 100(1922), 78。

② 見王竹溪, *Science Record* (科學記錄) 1 (1946), 369。

如果(1)式所代表的化學反應是 r 個化學反應(20)的組合：

$$\nu_i=\sum_l \alpha_l \nu_i^{(l)}, \tag{22}$$

其中係數 α_l 爲正負整數或分數，則由(3)及(21)得

$$\ln K_p=\sum_l \alpha_l \ln K_p^{(l)}. \tag{23}$$

這個式子說明一個平衡恆量 K_p 如何從其他平衡恆量 $K_p^{(l)}$ 算出。這個結果與熱化學中的赫斯定律相似(見 34 節(19)式)。

例如下列兩個化學反應

$$2H_2+O_2-2H_2O=0,\quad 2CO+O_2-2CO_2=0.$$

可組合成

$$H_2+CO_2-H_2O-CO=0.$$

令 $A_1=H_2$, $A_2=O_2$, $A_3=H_2O$, $A_4=CO$, $A_5=CO_2$；則 $\nu_1^{(1)}=2$, $\nu_2^{(1)}=1$, $\nu_3^{(1)}=-2$, $\nu_4^{(1)}=\nu_5^{(1)}=0$; $\nu_1^{(2)}=\nu_3^{(2)}=0$, $\nu_2^{(2)}=1$, $\nu_4^{(2)}=2$, $\nu_5^{(2)}=-2$; $\alpha_1=\frac{1}{2}$, $\alpha_2=-\frac{1}{2}$; $\nu_1=1, \nu_2=0, \nu_3=-1$, $\nu_4=-1$, $\nu_5=1$。(23)式化爲

$$\ln K_p=\frac{1}{2}\ln(K_p^{(1)}/K_p^{(2)}).$$

在 r 個化學反應同時進行之下，如果這 r 個反應是互相獨立的，則 r 個平衡條件也是互相獨立的。這時候，k 個組元的數量受了 r 個平衡條件的限制，只有 $k-r$ 個是獨立的。下面討論有兩個化學反應同時進行的例子。

設同時進行的兩個化學反應爲

$$H_2+I_2-2HI=0,\quad 2I-I_2=0.$$

令 $A_1=H_2$, $A_2=I_2$, $A_3=HI$, $A_4=I$；令 HI 的分解度爲 ξ_1, I_2 的分解度爲 ξ_2。假定最初只有 N_0 克分子 HI，一部分分解爲 H_2 及 I_2，而 I_2 又有一部分分解爲 I。在這個假定之下，$N_0=M/m_3^+$，其中 M 爲總質量，m_3^+ 爲

HI 的分子量。很顯然可求得

$$N_1=\frac{1}{2}N_0\xi_1,\quad N_2=\frac{1}{2}N_0\xi_1(1-\xi_2),\quad N_3=N_0(1-\xi_1),$$

$$N_4=N_0\xi_1\xi_2,\quad N=\sum N_i=N_0\left(1+\frac{1}{2}\xi_1\xi_2\right).$$

平衡條件爲

$$K_p^{(1)}=\frac{x_1x_2}{x_3^2}=\frac{\xi_1^2(1-\xi_2)}{4(1-\xi_1)^2},$$

$$\frac{K_p^{(2)}}{p}=\frac{x_4^2}{x_2}=\frac{2\xi_1\xi_2^2}{(1-\xi_2)\left(1+\frac{1}{2}\xi_1\xi_2\right)}.$$

實驗平衡恆量的数據，關於 $K_p^{(1)}$ 已見(13′)，關於 $K_p^{(2)}$ 是①

$$\log K_p^{(2)}=-\frac{7550}{T}+1.75\log T-4.09\times10^{-4}T+$$

$$+4.726\times10^{-8}T^2+0.162,$$

其中所用壓强單位爲大氣壓，log 爲 $\log_{10}$。根據平衡條件可確定在任何溫度及壓强時的兩個分解度。現在把計算的一些數字列表於下，其中 ξ_1^* 爲在 I_2 不分解的假定下所應有的 HI 的分解度：

T°K	$p=1$ atm		$p=0.1$ atm		ξ_1^*
	ξ_1	ξ_2	ξ_1	ξ_2	
273.2	.0532	6.7×10^{-12}	.0532	2.12×10^{-11}	.0532
373.2	.1007	3.10×10^{-8}	.1007	9.80×10^{-8}	.1007
1000	.2973	.0707	.3136	.2036	.2896
2000	.7892	.9687	.9687	.9964	.3985

從表上數字可看出，在 1000°K 以下，I_2 的分解度很小，可以忽略不計。

平衡恆量隨溫度變化的情形

① M. Bodenstein, *Zeit. f. Elektrochem.*, 22(1916), 338。

關於平衡恆量隨溫度變化的情形已經可以從公式(9)或(10)或(12)看出。現在討論平衡恆量隨溫度而變的改變率，即對溫度的微商。由(9)式對 T 求微商，得

$$\frac{d}{dT}\ln K_p=\frac{1}{RT^2}\sum_i \nu_i\left(\int_0^T c_{pi}dT+h_{i0}\right)=\frac{\Delta H}{RT^2}, \qquad (24)$$

其中 $\Delta H=\sum_i \nu_i h_i$ 是反應熱。這個方程把反應熱與平衡恆量聯繫起來了，這是在 1877 年首先爲范托夫(Van't Hoff)所求得的。

從(24)看出，假如反應是吸熱的(即 $\Delta H>0$)，則當溫度增加時，K_p 隨着增加。若原來質量作用律是符合的，那末在 K_p 增加之後就要有不等式(8)了，這就說明化學反應將向正向進行。假如反應是放熱的，則增加溫度將使反應反向進行。總起來說，增加溫度將使反應向吸熱方向進行。這是勒夏忒列(Le Chatelier)原理的一個例子。這個原理說：把平衡態的某一因素加以改變之後，將使平衡態向抵消原來因素改變的效果的方向轉移(見 50 節)。

平衡恆量 K 是溫度及壓强的函數。由(7)可求得

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\ln K\right)_p=\frac{\Delta H}{RT^2},\quad \left(\frac{\partial}{\partial p}\ln K\right)_T=-\frac{\nu}{p}=-\frac{\Delta V}{RT}, \qquad (25)$$

其中 $\Delta V=\sum \nu_i v_i=(\sum \nu_i)\,v=\nu RT/p$(因爲 $v_i=v=RT/p$)。由(25)的第二式看出，增加壓强將使反應向減少體積方向進行。這也是勒夏忒列原理的一個例子。

對反應熱求微商，得

$$\frac{d}{dT}\Delta H=\sum_i \nu_i c_{pi}. \qquad (26)$$

這是曾經講過的基爾霍夫方程(見 34 節(23)式)。求積分，得

$$\Delta H=\Delta H_0+\int_0^T\sum_i \nu_i c_{pi}dT, \qquad (27)$$

其中 ΔH_0 爲積分常數，等於 ΔH 在 $T\to 0$ 時的極限值，可從某一溫度所測定的 ΔH 值求得。應用恆等式 $c_{pi}=c^\circ_{pi}+(c_{pi}-c^\circ_{pi})$，並把(27)代入(24)，求積分，得

$$\ln K_p=-\frac{\Delta H_0}{RT}+\frac{\sum \nu_i c^\circ_{pi}}{R}\ln T+$$

$$+\int_0^T\frac{dT}{RT^2}\int_0^T\sum\nu_i(c_{pi}-c^\circ_{pi})dT+I, \qquad (28)$$

其中 I 爲積分常數，可從某一溫度所測的 K_p 值求得。比較(9)和(28)兩式，得

$$\Delta H_0=\sum\nu_i h_{i0}, \qquad (29)$$

$$I=\sum\nu_i(s_{i0}-c^\circ_{pi})/R. \qquad (30)$$

這兩個式子說明兩個積分常數 ΔH_0 及 I 與焓常數（即能量常數）和熵常數的關係。

關於內能常數與熵常數

由於 ΔH 和 K_p 是完全可以由實驗確定的數，(29)及(30)式說明，雖然內能常數 h_{i0} 和熵常數 s_{i0} 是任意的，但是各個不同的物質的常數必須互有關係而使 $\sum\nu_i h_{i0}$ 及 $\sum\nu_i s_{i0}$ 有一定的數值。現在來討論這些常數之間的關係。假如根據兩個不同的標準確定了兩組內能常數 h_{i0} 及 h^*_{i0}，則他們必滿足下列關係

$$\sum_i\nu_i(h_{i0}-h^*_{i0})=0, \qquad (31)$$

其中係數 ν_i 爲任意化學反應的係數。但是 ν_i 不是完全任意的，因爲他們必須滿足一個條件，使得在化學反應中包含在各個分子裏的化學元素的總和不變。設共有 ρ 種元素，設分子 A_i 包含 $\tau_{i\lambda}$ 個第 λ 種原子 $(\lambda=1,2,\cdots,\rho)$。則顯然 ν_i 必滿足下列關係

$$\sum_{i=1}^{k}\nu_i\tau_{i\lambda}=0, \quad (\lambda=1,2,\cdots\rho). \qquad (32)$$

這就是 ν_i 所受到的條件，也只有這些條件，所以可有 $k-\rho$ 個 ν_i 是任意的。引進拉格朗日(Lagrange)乘子 a_λ，以 a_λ 乘(32)，加入(31)，並應用拉氏乘子的理論(見45節)，得

$$h^*_{i0}=h_{i0}+\sum_{\lambda=1}^{\rho}\tau_{i\lambda}a_\lambda, \quad (i=1,2,\cdots,k). \tag{33}$$

在這個方程裏 a_λ 可以當作是元素 λ 的內能常數，而 a_λ 的數值可以任意選擇。同樣的考慮可以看到兩組熵常數 s_{i0} 和 s^*_{i0} 之間有下列關係

$$s^*_{i0}=s_{i0}+\sum_{\lambda}\tau_{i\lambda}b_\lambda, \tag{34}$$

其中 b_λ 是任意的而且可以當作是元素 λ 的熵常數。

不參加化學反應的組元所起的影響

假設只有前 j 種組元參加化學反應($j<k$)，則化學反應方程爲

$$\sum_{i=1}^{j}\nu_iA_i=0, \tag{35}$$

相應的平衡條件爲

$$K_p=\prod_{i=1}^{j}p_i{}^{\nu_i}=p^\nu\prod_{i=1}^{j}x_i{}^{\nu_i}, \tag{36}$$

其中 $\nu=\sum_{i=1}^{j}\nu_i$。設令

$$N'=\sum_{i=1}^{j}N_i, \quad x'_i=N_i/N', \tag{37}$$

則

$$\frac{N'}{N}=\frac{\sum_{i=1}^{j}N_i}{\sum_{i=1}^{k}N_i}=1-\frac{1}{N}\sum_{i=j+1}^{k}N_i=1-\sum_{l=j+1}^{k}x_l,$$

$$x_i=\left(1-\sum_{l>j}x_l\right)x'_i. \tag{38}$$

若令

$$p'=\left(1-\sum_{l>j}x_l\right)p, \tag{39}$$

則(36)化爲

$$K_p=p'^{\nu}\prod_{i\leqslant j}x_i'^{\nu_i}. \tag{40}$$

這個式子說明，化學平衡條件與中立組元 $i>j$ 不存在的情形相同，只要我們用 p' 代替 p, 而 p' 顯然就是參加化學反應的各個組元的分壓的總和。

有凝聚相在場的影響

假設當 $i>j$ 時，組元 i 有它的凝聚相(液相或固相)在場與氣相達到平衡。這時氣相的化學勢 μ_i 必等於凝聚相的化學勢 μ'_i。由於在凝聚相的一個克分子的體積遠較在氣相中爲小，下列方程

$$\frac{\partial\mu'_i}{\partial p}=v'_i, \tag{41}$$

指出在凝聚相的 μ'_i 可以近似地認爲與壓强無關，而只是溫度的函數。因此，氣相與凝聚相的化學勢相等的條件，需要分壓 p_i 只是溫度的函數而與壓强無關。假如把平衡條件表爲下列形式

$$\prod_{i=1}^{j}p_i^{\nu_i}=K'_p, \tag{42}$$

其中

$$K'_p=K_p\Big/\prod_{i>j}p_i^{\nu_i}, \tag{43}$$

則由於 K_p 只是溫度的函數，p_i 在 $i>j$ 時可近似地當作溫度的函數，故 K'_p 也近似地是溫度的函數，與壓强及化學成分無關。這就是說，在有凝聚相存在時，平衡條件簡化爲(42)，在其中有凝聚相在場的各組元都不出現。有凝聚相在場的化學反應稱爲複相化學反應，而(42)稱爲複

相化學平衡條件。

*40. 混合非理想氣體

一個混合非理想氣體的物態方程仍然可以用級數的形式表示

$$pV=A+\frac{B'}{V}+\frac{C'}{V^2}+\frac{D'}{V^3}+\cdots, \tag{1}$$

其中 $A, B', C', \cdots$ 等是溫度及克分子數的函數。根據 $V\to\infty$ 時(1)式趨於理想氣體的物態方程這一事實，可得 A 爲

$$A=\sum_{i=1}^{k}N_iRT, \tag{2}$$

其中 $N_1, N_2, \cdots, N_k$ 爲 k 個組元的克分子數。至於第二、第三維里係數 B', C' 等與 N_i 的關係，却不能從 $V\to\infty$ 的極限性質求出，而必須直接用實驗來定。實驗證明 B' 是 N_i 的二次齊式，這與統計力學的理論相合。C' 及以下的維里係數不容易測準，因之也不容易用實驗來定他們與 N_i 的關係。統計力學理論證明① C' 是 N_i 的三次齊式，並且普遍說來，第 m 個維里係數是 N_i 的 m 次齊式。這個結果可表爲

$$B'=\sum_{i,j}B_{ij}N_iN_j, \quad C'=\sum_{i,j,l}C_{ijl}N_iN_jN_l, \cdots, \tag{3}$$

其中 B_{ij}, C_{ijl} 等是溫度的函數，而且對於指數 i, j, l 等是對稱的，即

$$B_{ij}=B_{ji}, \quad C_{ijl}=C_{jil}=C_{lji}, \cdots. \tag{4}$$

應用物態方程可以研究實際混合氣體不遵守道耳頓分壓律的情形。依照分壓的定義，p_i 是化學純的組元 i 單獨存在時，在溫度 T 和體積 V 及克分子數 N_i 的情形下所具有的壓强。顯然，物態方程(1)也可用到化學純的情形，只要在 $j\neq i$ 時令 $N_j=0$ 就行了。這樣就得到

$$p_iV=N_iRT+\frac{B_{ii}N_i^2}{V}+\frac{C_{iii}N_i^3}{V^2}+\cdots. \tag{5}$$

① 見 K. Fuchs, *Proc. Roy. Soc.*, *A* 179(1941), 408。

從(1)及(5)可得

$$p-\sum_i p_i=\frac{1}{V^2}\left(\sum_{i,j} B_{ij}N_iN_j-\sum_i B_{ii}N_i^2\right)+$$

$$+\frac{1}{V^3}\left(\sum_{i,j,l} C_{ijl}N_iN_jN_l-\sum_i C_{iii}N_i^3\right)+\cdots. \qquad (6)$$

這就是實際氣體不遵守分壓律的數學表達式。

以上所說的物態方程是一個體積倒數的級數。假如換爲壓强的級數，則新的維里係數將仍然是溫度和克分子數的函數，不過與克分子數的函數關係比(3)式所表達的要複雜的多。從維里係數與克分子數的關係看來，用體積作爲物態方程中的獨立變數要方便些。

現在討論混合非理想氣體的各種熱力學函數。根據 35 節的理論得知，在用 $T, V, N_1, \cdots, N_k$ 爲獨立變數時，只要有了特性函數 F，其他熱力學函數都可求得。現在我們可以利用氣體在 $V\to\infty$ 時趨於理想氣體這一極限性質，應用下列微分方程的關係

$$\frac{\partial F}{\partial V}=-p,$$

把物態方程(1)的 p 代入，然後求積分，而求得 F:

$$F=\sum_i N_iRT\left\{\varphi_i-1+\ln\frac{N_iRT}{V}\right\}+$$

$$+\sum_{i,j}\frac{B_{ij}N_iN_j}{V}+\sum_{ijl}\frac{C_{ijl}N_iN_jN_l}{2V^2}+\cdots, \qquad (7)$$

其中 φ_i 爲(見 38 節(10)式)

$$\varphi_i=\frac{h_{i0}}{RT}-\int\frac{dT}{RT^2}\int c_{pi}^*dT-\frac{s_{i0}}{R}, \qquad (8)$$

而 c_{pi}^* 是實際純 i 氣體的 c_{pi} 在壓强趨於零時的極限值:

$$c_{pi}^*=\lim_{p\to 0} c_{pi}. \qquad (9)$$

這些結果(7),(8),(9)是根據 38 節公式(18)和(10)應用極限性質而得到的。

設 c_{vi} 是實際純 i 氣體的定體比熱，令

$$c^*_{vi}=\lim_{p\to 0} c_{vi}, \tag{10}$$

則由極限性質，用 12 節(18)式得

$$c^*_{pi}-c^*_{vi}=R. \tag{11}$$

從 F 可導出內能、熵及化學勢如下：

$$U=F-T\frac{\partial F}{\partial T}=-T^2\frac{\partial}{\partial T}\frac{F}{T}=$$

$$=\sum_i N_i\left\{\int c^*_{pi}dT-RT+h_{i0}\right\}-\sum_{ij}\frac{N_iN_j}{V}T^2\frac{d}{dT}\frac{B_{ij}}{T}-$$

$$-\sum_{ijl}\frac{N_iN_jN_l}{2V^2}T^2\frac{d}{dT}\frac{C_{ijl}}{T}-\cdots=\sum_i N_i\left\{\int c^*_{vi}dT+u_{i0}\right\}-$$

$$-\sum_{ij}\frac{N_iN_j}{V}T^2\frac{d}{dT}\frac{B_{ij}}{T}-\sum\frac{N_iN_jN_l}{2V^2}T^2\frac{d}{dT}\frac{C_{ijl}}{T}-\cdots, \tag{12}$$

$$S=-\frac{\partial F}{\partial T}=\sum_i N_i\left\{\int c^*_{pi}\frac{dT}{T}-R\ln\frac{N_iRT}{V}+s_{i0}\right\}-$$

$$-\sum_{ij}\frac{N_iN_j}{V}\frac{dB_{ij}}{dT}-\sum_{ijl}\frac{N_iN_jN_l}{2V^2}\frac{dC_{ijl}}{dT}-\cdots, \tag{13}$$

$$\mu_i=\frac{\partial F}{\partial N_i}=RT\left\{\varphi_i+\ln\frac{N_iRT}{V}\right\}+2\sum_j\frac{B_{ij}N_j}{V}+$$

$$+3\sum_{jl}\frac{C_{ijl}N_jN_l}{2V^2}+\cdots. \tag{14}$$

化學勢的公式可簡寫爲

$$\mu_i=RT\{\varphi_i+\ln p^*_i\}, \tag{14'}$$

其中

$$RT\ln p_i^* = RT\ln\frac{N_iRT}{V} + 2\sum_j \frac{B_{ij}N_j}{V} + 3\sum_{jl}\frac{C_{ijl}N_jN_l}{2V^2} + \cdots. \quad (14'')$$

現在化學勢的公式(14′)與理想氣體情形下的公式在形式上很相像，只是 p_i^* 代替了分壓 p_i。這裏所引進的 p_i^* 叫做易逸度，代表氣體與凝聚相達到平衡時凝聚相中組元 i 向氣相逃逸的程度。若對於兩組元 i 與 j，有 $p_i^* > p_j^*$，則組元 i 在氣相中的濃度大於組元 j，因此組元 i 逃逸到氣相去的要多些。易逸度的概念是路易斯(G. N. Lewis)引進的。

現在討論非理想氣體的化學反應問題。設有一化學反應

$$\sum_i \nu_i A_i = 0. \quad (15)$$

平衡條件是

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \quad (16)$$

把(14′)的 μ_i 代入，得

$$\prod_i (p_i^*)^{\nu_i} = K_p, \quad (17)$$

其中 K_p 是溫度的函數，由下式確定

$$\ln K_p = -\sum_i \nu_i \varphi_i. \quad (18)$$

(17)式代表質量作用律的改正。

令

$$c_{pi}^\circ = \lim_{T\to 0} c_{pi}^*, \quad (19)$$

則(8)式可變爲(參閱 38 節(11)式)

$$\varphi_i = \frac{h_{i0}}{RT} - \frac{c_{pi}^\circ}{R}\ln T - \int_0^T \frac{dT}{RT^2}\int_0^T (c_{pi}^* - c_{pi}^\circ)dT + \frac{c_{pi}^\circ - s_{i0}}{R}. \quad (20)$$

代入(18)，得

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\sum \nu_i c_{pi}^\circ}{R}\ln T +$$

$$+\int_0^T \frac{dT}{RT^2}\int_0^T \sum_i \nu_i(c_{pi}^* - c_{pi}^\circ)dT + I, \qquad (21)$$

其中 ΔH_0 和 I 與上節(29)和(30)式的一樣，即

$$\Delta H_0 = \sum \nu_i h_{i0}, \quad I = \sum \nu_i (s_{i0} - c_{pi}^\circ)/R.$$

對(18)式或(21)式求微商，得 $\frac{d}{dT}\ln K_p = \frac{\Delta H^*}{RT^2}$, (22)

其中 $$\Delta H^* = \sum_i \nu_i h_i^* = \sum_i \nu_i \left\{ \int c_{pi}^* dT + h_{i0} \right\} \qquad (23)$$

是反應熱 ΔH 在 $p \to 0$ 時的極限值。對(23)式求微商，得

$$\frac{d}{dT}\Delta H^* = \sum_i \nu_i c_{pi}^*. \qquad (24)$$

41. 二元系的相圖

一個二元系是有兩個組元的物體，因此這個物體的每一相都需要三個强度量變數來描寫它的平衡態。這三個獨立變數可選爲溫度 T，壓强 p，及第二組元的克分子分數 x。設 A 爲第一組元，B 爲第二組元，A 和 B 的克分子數各爲 N_1 及 N_2，則 B 的克分子分數爲

$$x = x_2 = \frac{N_2}{N_1 + N_2},$$

而 A 的克分子分數爲 $x_1 = 1 - x$。

在有多相同時存在而達到平衡時，溫度和壓强對各相都是一樣的，化學勢也是一樣的，但是克分子分數在各相一般是不相等的。因此各相的 x 必須加以區別，而令 α 相的 x 爲 x^α。

用圖象來表示一個二元系的平衡態，需要一個三維空間的圖象，才能表示完全。可以用 T, p, x 作爲這個三維空間的直角坐標，在這個空間的一點代表二元系的一個平衡態。因爲 T 和 p 都必須大於零，而 x 又必須在 0 與 1 之間，故這個空間的圖形只能存在於滿足這些條件的

範圍之內。在這個範圍內，二元系將有許多不同的相存在，各相都有一定的區域，各個區域之間有曲面分開，每個曲面上的點代表兩相共存的平衡態。兩個曲面相交的曲線代表三相共存的平衡態，三個曲面相交的一點代表四相共存的平衡態，稱爲四相點。

上面說的圖形表示法雖然很完全，但在實用上不方便，因爲在紙上不容易畫三維空間的圖形。因此，在實用上採用第二種圖形表示法，這就是選三個獨立變數中的兩個作爲平面直角坐標，而在固定第三個變數的數值時作平面曲線以代表兩相平衡。這第二種圖形表示法中的曲線就是第一種表示法中垂直於第三個變數坐標軸的平面與兩相平衡曲面的相交線。通常的二元系相圖就是這第二種表示法的圖形，通常用 T 和 x 爲變數而使 p 固定，這是在氣相不出現時的情形。當有氣相存在時，可用 T 和 x 爲變數而使 p 固定，也可使 T 固定而選 p 和 x 爲變數。

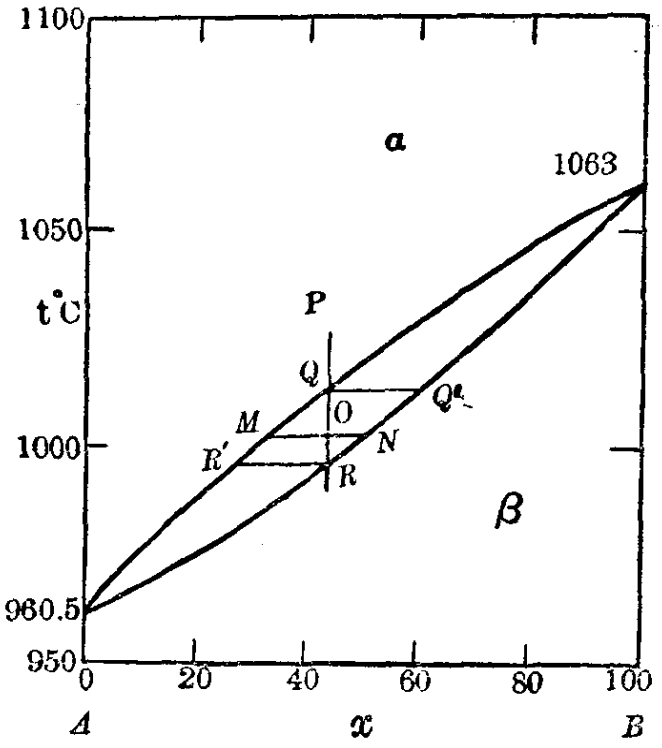

圖 20. 銀合金相圖。
A銀(Ag)，B金(Au)，α液，β固。

現在討論二元系相圖的幾種簡單的類型①。

(一) 圖 20 是金銀合金相圖。縱坐標是溫度，橫坐標是金的質量百分比，即(x 爲橫坐標)

$$x=\frac{100M_2}{M_1+M_2}. \qquad (1)$$

在實際的二元系相圖中 x 大都是質量百分比，不是克分子分數。相圖上有兩條曲線，把平面分爲三個區域。一個區域代表液相 α，一個區域代表固相

① 這些圖形多數採取自 Landolt-Börnstein, *Physikalisch-Chemische Tabellen*。

β，在這兩個區域之間的區域代表液固兩相的混合物。考慮從液相冷却到固相的情形。開始從P點冷却，合金的狀態變化將沿着PQ直線下降，到達Q點時，固相開始出現；由Q經O到R這一段都是液固兩相共存的情形，到R點以後就完全變爲固相了。在QR段時，由於固相的出現放出潛熱，故冷却的速率較PQ段爲慢；到R以後，全爲固相了，冷却又將加快。在冷却的過程中，在QR的一段內，共存的液相和固相的化學成分都在連續地改變。當溫度降到Q點的溫度時，固相開始出現，液相的成分由Q點確定，但固相的成分則由Q'點確定，Q'點爲與Q點同溫度同壓强（整個相圖都代表同一壓强下的情形）而位在固相曲線上的一點。當溫度再降低，比如說，到達QR線段中的某一點O時，液相的成分將由M點代表，固相的成分由N點代表，M和N是與O點同溫度而分別位在液相曲線和固相曲線上的兩點。線段的長MO與ON的比例應當等於共存的固相與液相的質量比例。這可證明如下。設M點的x值爲x^α，N點的x值爲x^β，O點的x值爲x。則MO與ON線段之比顯然是

$$\overline{MO}:\overline{ON}=(x-x^\alpha)/(x^\beta-x). \qquad (2)$$

設M_1^α，M_1^β爲第一種組元在α相及β相的質量；M_2^α，M_2^β爲第二種組元在α相及β相的質量；M^α，M^β爲α相及β相的總質量。顯然有$M^\alpha=M_1^\alpha+M_2^\alpha$，$M^\beta=M_1^\beta+M_2^\beta$。設$M_1$爲第一種組元的總質量，$M_2$爲第二種組元的總質量，$M$爲二元系的總質量。顯然有

$$M_1=M_1^\alpha+M_1^\beta,\ M_2=M_2^\alpha+M_2^\beta,\ M=M_1+M_2=M^\alpha+M^\beta.$$

根據x的定義得

$$x^\alpha=\frac{100M_2^\alpha}{M^\alpha},\quad x^\beta=\frac{100M_2^\beta}{M^\beta},\quad x=\frac{100M_2}{M}.$$

代入(2)式，得

$$\overline{MO}:\overline{ON}=M^\beta/M^\alpha. \qquad (3)$$

從這個公式可以看出，當二元系從Q點經O點冷却到R點時，固相的質

量由零變到全部二元系的質量，而液相正好相反，由全部二元系的質量變到零。

假若 x 不是質量百分比，而是克分子分數，則(3)應改爲

$$\overline{MO}:\overline{ON}=N^{\beta}/N^{\alpha}, \qquad (4)$$

其中 $N^{\alpha}=N_1^{\alpha}+N_2^{\alpha}$, $N^{\beta}=N_1^{\beta}+N_2^{\beta}$ 是 α 和 β 兩相的總克分子數。

這一種類型的相圖的特點是：（甲）二元系的兩種組元在 α 和 β 兩相都能在一切成分情形下構成，（乙）相圖的曲線沒有極大和極小。

圖 21 顯示這一種類型的相圖相應的 (p, x) 圖的一般形式。可以看出，與 (T, x) 圖的形狀相同，但方向相反，高溫與低壓相對應。

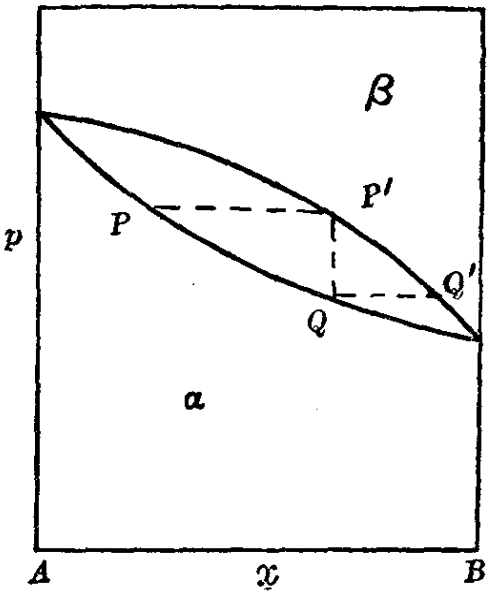

圖 21. 壓強成分圖。

假若 α 相是氣相，β 相是液相，則從圖 20 和圖 21 可以看出：在二元系中，若增加某一組元的相對數量到液相後，使總蒸氣壓升高，或是在總壓强不變下使沸點降低，則該組元在蒸氣中的相對含量多於在與蒸氣平衡的液相中的相對含量。這名爲柯諾瓦洛夫（Коновалов）定律。

根據圖 20 和圖 21，在 α 相是氣相而 β 相是液相的情形下，可以說明分餾法的作用。分餾法的目的是要從二元系中蒸餾出幾乎是純的組元 A 和 B 來。分餾法有兩種：一種是在恆壓下升高溫度或降低溫度，這可用圖 20 來說明（注意，用的不是眞正圖 20，而是與圖 20 相類似的，其中 α 代表氣相，β 代表液相）；一種是在恆溫下升高或降低壓强，這可用圖 21 來說明。這兩種分餾法的說明在原則上相同，我們只說後一種。假如我們的目的是要在恆溫下蒸餾而得到純的組元 B，那末我們可把氣體完全抽走，只剩下液體（見圖 21 中的 PP' 線）。在氣體還沒有抽走時，二元系的壓强由 PP' 線代表，P 點代表

氣相，P' 點代表液相，液相中含 B 較氣相中爲多。在氣體抽走以後，壓强將降低，液體將由 P' 點蒸發。假如把在 P 點所代表的氣體完全抽走，而令在 P' 點所代表的液體全部蒸發，則最後到達 Q 點。與 Q 點達到平衡的液相由 Q' 點代表，在 Q' 點的液相中含 B 更多。事實上，在到達 Q 點時，液體已經全部蒸發，並不剩下 Q' 點的液體。不過假如在接近 Q 點時，我們又把氣體抽走，則剩下來的液體將接近於 Q' 點。對於這所剩下的液體，再進行蒸發並把氣體抽走，我們將得到含 B 更多的液體。把這個手續連續進行多次以後，就可得到相當純的 B。當然，用這種分餾法的手續所得到的純 B 的數量是很少的。但是，把抽走的氣體再施行多次的分餾手續，將可得到相當數量的純 B。

假如要想得到純 A，我們可以把上面的分餾法過程反過來進行。從 QQ' 線開始，把 Q 點的氣體拿來加壓使它液化，到達 P' 點，這樣就得到比 Q' 點含 A 多些的液體，而這時候相當的氣相 P 點含 A 還要多些。然後把接近於 P 點的氣體取出來加壓使它液化，這樣就得到含 A 更多的氣體。把這個手續連續進行多次以後，就可得到相當純的 A。

（二）圖 22 是鎳錳合金相圖。這一種類型的相圖的特點是：（甲）二元系的兩種組元在 α 和 β 兩相都能在一切成分情形下構成，（乙）相圖的曲線有一個極小點，在這個極小點 α 和 β 兩相的兩個曲線相切。

這兩個特點中的第一個特點（甲）與第一種類型（即圖 20 所代表的）的第一個特點相同，而第二個特點（乙）與第一種類型的第二個特點不同。在第一種類型中達到平衡的 α 相和 β 相的成分總是不同的，除了純 A 和純 B 的兩個極端情形以外。在現在所討論的第二種類型中，共存相 α 和 β 的成分在極小點相

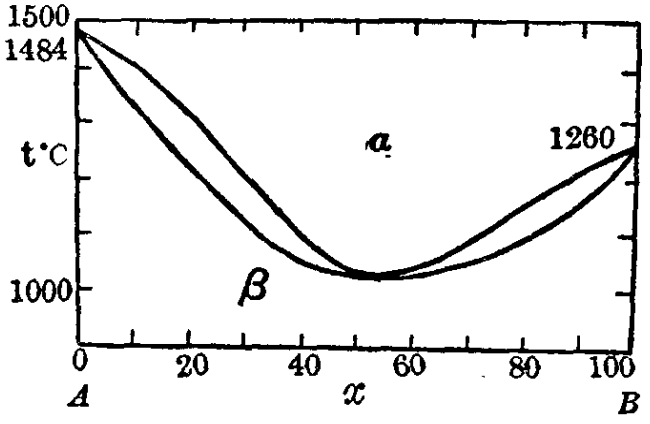

圖 22. 鎳錳合金相圖。
A 鎳(Ni)，B 錳(Mn)，α 液，β 固。

同。這個事實也叫做柯諾瓦洛夫第二定律。

另外有一種類型的相圖，與這一種類型的不同只是在把極小點換爲極大點。我們也把這一種類型的相圖歸入到第二種類型之中，這樣就需要把這種類型的相圖的第二個特點（乙）中的"極小點"改爲"極小點或極大點"。這種有極大點的相圖的一個例子是硝酸的溶液與蒸氣達到平衡的相圖。

以上所說的是(T, x)圖。與它相應的(p, x)也有極大點或極小點，(p, x)圖中的極大點對應於(T, x)圖中的極小點，(p, x)圖中的極小點對應於(T, x)圖中的極大點。

在第一種類型的相圖（即圖 20）中所說明的分餾法，也可適用於第二種類型的相圖，但是不能同時得到純 A 和純 B。假如蒸餾開始於極大點或極小點的左方，則只能得到純 A，及極大點或極小點的二元系，而不能得到純 B，因爲分餾的過程只能到極大點或極小點爲止，不能超越這一點而到右方去。同理，假如蒸餾開始於極大點或極小點的右方，則只能得到純 B，及極大點或極小點的二元系。

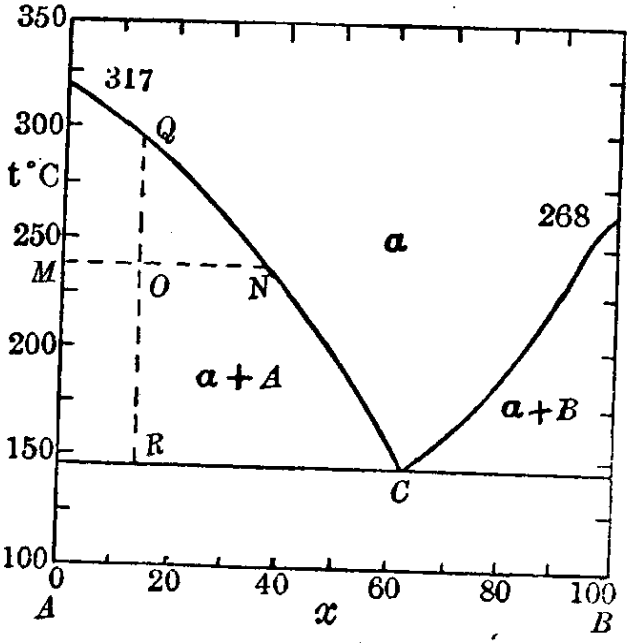

圖 23. 鎘鉍合金相圖。
A鎘(Cd)，B鉍(Bi)，α液。

（三）圖 23 是第三種簡單類型的相圖例子，鎘鉍合金相圖。這一種類型的相圖的特點是：（甲）二元系的兩種組元 A 和 B 只有一相 α 能在一切成分情形下構成，（乙）另外的相是純 A 或是純 B。圖 23 中的 α 相是液相，純 A 和純 B 是固相。液相的凝固曲線有兩條，一條代表液相 α 與固體純 A 的平衡，一條代表液相 α 與固體純 B 的平衡。固體 A 和 B 不能構

成合金，也就是說，不能合起來構成一個單一的固態均勻系。因此，液相 α 只能分別與固體 A 及 B 達到平衡。兩條平衡曲線相交於一點 C，在這一點有三相共存，這三相是液相 α、固體 A 及固體 B。這一點 C 名爲**低共熔點**(eutectic point)，因爲這一點的溫度是液相能够存在的最低溫度。在相圖上有一與 x 坐標軸平行的線經過 C 點，在這一條線以下是兩種固體 A 和 B 同時存在的區域，而這兩種固體的數量沒有任何限制。在這一條線以上，左方是液相 α 與固體 A 共存的區域，在圖上用 $\alpha+A$ 表示，其中液相的質量與純 A 的質量在圖中某一點 O 的比例等於 $MO:ON$(見圖 23)。當液體冷却而凝固時，要經過兩個熔點，一個是液相的凝固曲線上的一點(見圖 23 中的 Q 點)，在這一點固體 A 開始凝固出來；另一個是經過 C 點的橫線上的一點(見圖 23 中的 R 點)，這一點的溫度是低共熔點的溫度，在這一點繼續冷却將使液體完全凝固成爲兩種固體 A 和 B。但是在溫度還沒有低到低共熔點時，凝固出來的固體只有 A 一種，而沒有 B；只有到低共熔點後，B 才凝固出來。同樣的討論適用於液相 α 與固體 B 的平衡情形，這裏就不重複了。

(四)圖 24 是第四種簡單類型的相圖例子，鈣鎂合金相圖。這一種類型的相圖的特點是：(甲)二元系的兩種組元 A 和 B 只有一相 α 能在一切成分情形下構成，(乙)另外的相是純 A 和純 B，此外還有一個化合物 A_mB_n，(丙)化合物 A_mB_n 熔解時不變成分。圖 24 中的 α 相是液相，純 A 和純 B 和化合物 A_mB_n 都是固相。這一種類型的相圖很像是兩個第三種類型的相圖(圖 23)並排在一起一樣。當中一段代表 α 相與化合物平衡的曲線在化合物的成分時有一極大。

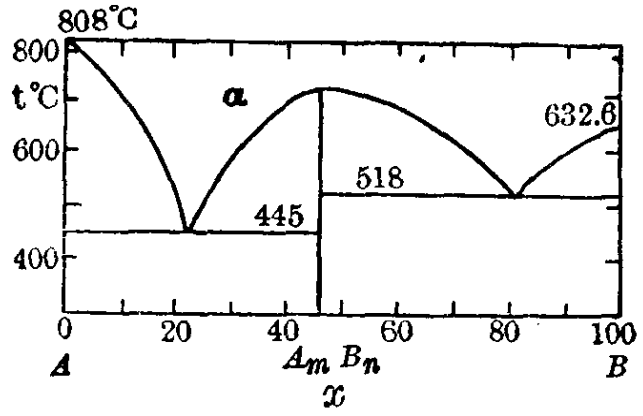

圖 24. 鈣鎂合金相圖。
A 鈣(Ca)，B 鎂(Mg)，α 液，$m=3$，$n=4$。(Ca_3Mg_4)。

(五)圖 25 是第五種簡單類型的相圖例子，鉀鈉合金相圖。這一種類型的相圖的特點是：(甲)二元系的兩種組元 A 和 B 只有一相 α 能在一切成分情形下構成，(乙)另外的相是純 A 和純 B，此外還有一個化合物 A_mB_n，(丙)化合物 A_mB_n 熔解不能完全變爲液相，而最後變爲液體與固體純 B 的混合物，因此液體中含組元 A 的比例比化合物中的比例要高。從 α 的凝固曲線看來，這種相圖與第四種相圖的區別在，α 與純 B 的平衡曲線與 α 與化合物的平衡曲線相交於後者的極大點的左方，使後者的極大點成爲一個亞穩平衡態而不容易觀測到(在圖 25 中用虛線表示)。至於第四種相圖，上面所說的兩條曲線的相交點位於極大點的右方，所以化合物能够完全熔解爲成分相同的液體。圖 25 中的 α 相是液相，純 A 和純 B 和化合物都是固相。

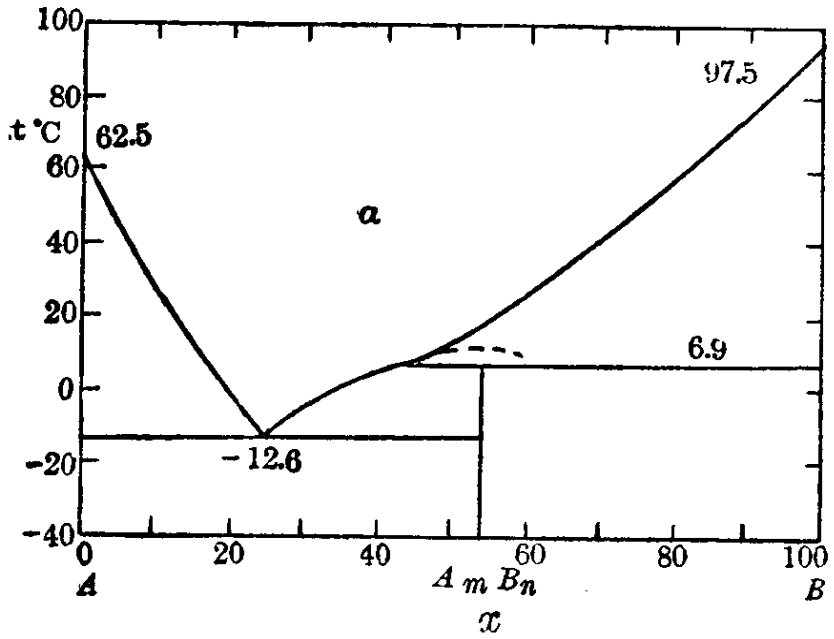

圖 25. 鉀鈉合金相圖。

A鉀(K)，B鈉(Na)，α液，$m=1$, $n=2$(Na_2K)。

(六)圖 26 和圖 27 是第六種簡單類型的相圖例子，鉍鉛合金相圖和汞鎘合金相圖。這一種類型的相圖的特點是：(甲)二元系的兩種組元 A 和 B 只有一相 α 能在一切成分情形下構成，(乙)有兩相 β 和 γ 能在有限成分範圍內存在，β 相的存在範圍爲 $0 \leqslant x \leqslant x'$，$\gamma$ 相的存在範圍爲 $x'' \leqslant x \leqslant 100$，而 $x' < x''$。這兩個圖的分別是，在圖 26 中熔解曲線在 x 接近於 0 時下降，在 x 接近於 1 時上升；在圖 27 中熔解曲線只有上升，沒有下降。這兩個圖中的 α 相都是液相，β 和 γ 兩相都是固相。

除了以上所說的六種簡單類型的相圖以外，還有比較複雜的相圖，這些複雜的相圖可以認爲是六種簡單類型的相圖所組合而成的。圖 28所顯示的黃銅的相圖就是一個比較複雜的相圖的例子，圖中 $\alpha, \beta, \beta', \gamma, \delta, \varepsilon, \eta$ 代表各種成分不同的黃銅，他們都是固相。

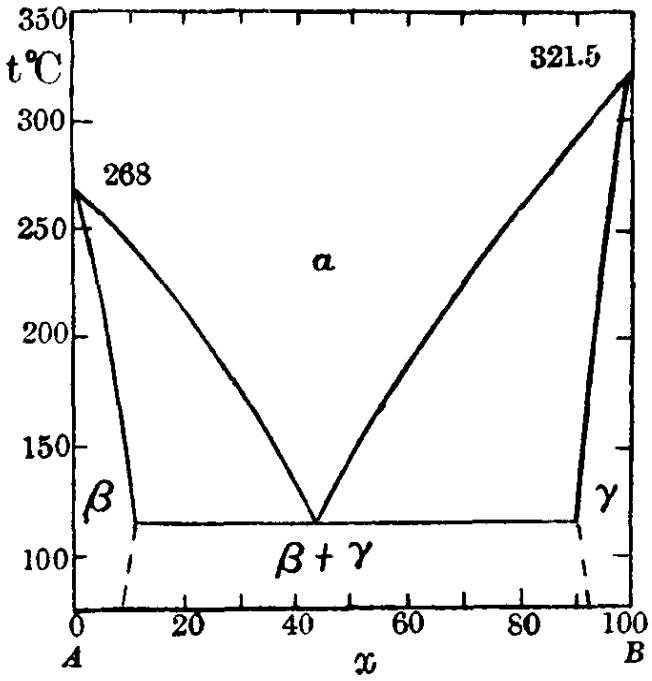

圖 26. 鉍鉛合金相圖。

A鉍(Bi)，B鉛(Pb)；α液；β, γ固。

上面所舉的各種類型的相圖例子，除了關於分餾法的討論外，都是關於二元合金的。明瞭了合金的相圖性質，對於金屬的冶煉與熱處理的實際操作過程有重要的指導意義。蘇聯的金屬學家和化學家庫爾那科夫(Курнаков)研究了物質的其他性質隨成分 x 改變的情形，這些性質包括合金的電導率，硬度等；把這些性質，特別是電導率，隨成分改變的情形作成圖，並把圖形分類以與合金的固溶體（固溶體是指一個單相的固體而包含可變成分說的，如圖 20, 22, 26, 27, 28 中的 β 及 γ 等）及化合物（如圖 24 及 25 中的 $A_m B_n$）的構成相聯繫，因而創立了物理化學的一個新部門，稱爲物理化學分析

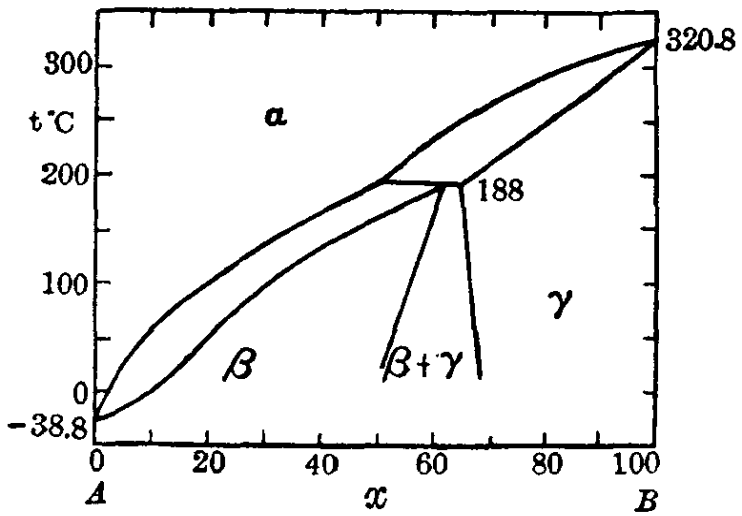

圖 27. 汞鎘合金相圖。

A汞(Hg)，B鎘(Cd)；α液；β, γ固。

法①。

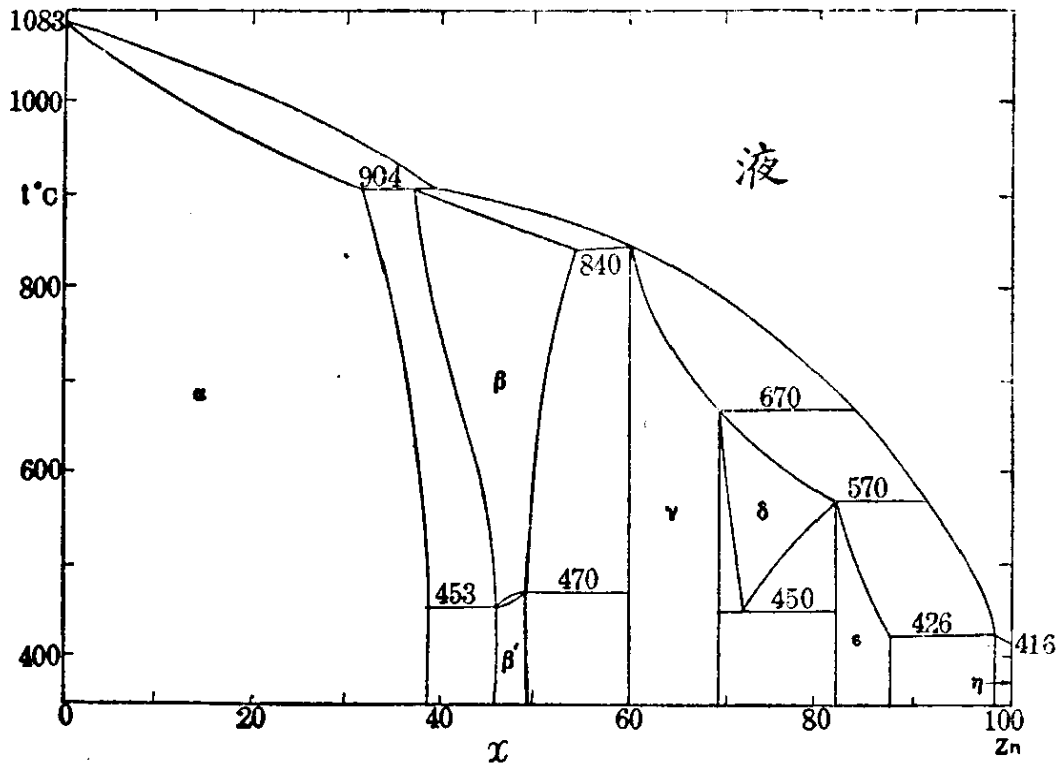

圖 28. 黃銅(銅鋅合金)相圖。

A銅(Cu)，B鋅(Zn)。

*42. 二元系複相平衡的熱力學理論

前一節中對二元系的平衡性質作了一般性的描述。本節中將應用熱力學理論② 去求平衡曲線的斜率與潛熱及體積改變的關係，這些關係相當於單元系的克拉珀龍方程。我們選溫度 T, 壓强 p, 及第二組元 B 的克分子分數 x 爲獨立變數(注意這一節的 x 與前一節圖中的 x 不同)。

先討論兩相 α 和 β 達到平衡。在 α 相中的變數是 T, p, x^{α}, 而兩個組元的化學勢 $\mu_1^{\alpha}, \mu_2^{\alpha}$ 是這三個變數的函數。在 β 相中的變數是 $T, p,$

① 見科學通報，1953，第 4 期，74頁，烏拉佐夫的介紹。又見卡申柯，金屬學原理，上册，108 頁(中譯本)。

② 本節的理論見王竹溪，中國物理學報，7(1948)，153 156。

x^β, 而兩個組元的化學勢 μ_1^β, μ_2^β 是這三個變數的函數。化學平衡條件是

$$\mu_1^\alpha(T, p, x^\alpha)=\mu_1^\beta(T, p, x^\beta),\quad \mu_2^\alpha(T, p, x^\alpha)=\mu_2^\beta(T, p, x^\beta). \tag{1}$$

這兩個方程給四個變數 T, p, x^α, x^β 兩個關係，使得他們之中只有兩個可以獨立地改變。這是符合相律的要求的。假使我們想像由方程(1)把 x^α 和 x^β 解出，使各爲 T, p 的函數，則這兩個函數引導使下列方程

$$x=x^\alpha(T, p),\quad x=x^\beta(T, p) \tag{2}$$

在 (T, p, x) 三維空間中代表兩個曲面。前一節中圖 20 的兩個曲線就是這兩個曲面與平面 $p=p_0$ 的交線。當曲面上的點在曲面上作無窮小的移動時，因爲平衡態仍然保持，得

$$d\mu_1^\alpha=d\mu_1^\beta,\quad d\mu_2^\alpha=d\mu_2^\beta. \tag{3}$$

對於任何一個均勻的二元系說，有

$$d\mu_1=\frac{\partial\mu_1}{\partial T}dT+\frac{\partial\mu_1}{\partial p}dp+\frac{\partial\mu_1}{\partial N_1}dN_1+\frac{\partial\mu_1}{\partial N_2}dN_2, \tag{4}$$

也有關於 μ_2 的同樣微分式，這些式子對於任何相 α, β 等都是適用的，只要把 μ_1 改爲 μ_1^α, N_1和 N_2 改爲 N_1^α 和 N_2^α 就行了。由 μ_1 與吉布斯函數 G 的關係：$\mu_1=\partial G/\partial N_1$, 求得

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial\mu_1}{\partial T}&=\frac{\partial^2 G}{\partial T\,\partial N_1}=-\frac{\partial S}{\partial N_1}=-s_1,\\ \frac{\partial\mu_1}{\partial p}&=\frac{\partial^2 G}{\partial p\,\partial N_1}=+\frac{\partial V}{\partial N_1}=v_1,\end{aligned}\right\} \tag{5}$$

其中 s_1 是第一組元的偏克分子熵，v_1 是第一組元的偏克分子體積。同樣，有 $\partial\mu_2/\partial T=-s_2$, $\partial\mu_2/\partial p=v_2$。

又由 $\mu_1=\partial G/\partial N_1$ 得知 μ_1 是 N_1 和 N_2 的零次齊次函數，也就是說，μ_1 只與 N_1/N_2 有關，這一點已經在方程 (1) 中把 μ_1 作爲 T, p, x 的函數時表現出來了。根據 μ_1 是 N_1 和 N_2 的零次齊次函數這一性質，應用歐勒定理(見 33 節(20)式)，得

$$N_1\frac{\partial\mu_1}{\partial N_1}+N_2\frac{\partial\mu_1}{\partial N_2}=0. \tag{6}$$

同樣有

$$N_1\frac{\partial\mu_2}{\partial N_1}+N_2\frac{\partial\mu_2}{\partial N_2}=0. \tag{7}$$

另外還有一個關係:

$$\frac{\partial\mu_1}{\partial N_2}=\frac{\partial^2 G}{\partial N_1\partial N_2}=\frac{\partial\mu_2}{\partial N_1}.$$

根據這個關係,我們可以引進一個函數 φ,使它滿足:

$$\frac{\partial\mu_1}{\partial N_2}=\frac{\partial\mu_2}{\partial N_1}=-\frac{x(1-x)}{N}\varphi, \tag{8}$$

其中 $N=N_1+N_2$。代入(6)和(7),並記着 $x=N_2/N$,解得

$$\frac{\partial\mu_1}{\partial N_1}=\frac{x^2}{N}\varphi,\quad \frac{\partial\mu_2}{\partial N_2}=\frac{(1-x)^2}{N}\varphi. \tag{9}$$

這兩組公式(8)和(9)把四個偏微商 $\partial\mu_i/\partial N_j$ $(i,j=1,2)$ 用一個函數 φ 表示出來。

把(5),(8),(9)代入(4)式,得

$$d\mu_1=-s_1\,dT+v_1\,dp+\frac{x\varphi}{N}[x\,dN_1-(1-x)\,dN_2].$$

但

$$dx=d\left(\frac{N_2}{N_1+N_2}\right)=\frac{dN_2}{N}-\frac{N_2(dN_1+dN_2)}{N^2}=$$

$$=\frac{N_1\,dN_2-N_2\,dN_1}{N^2}=\frac{1}{N}[(1-x)\,dN_2-x\,dN_1],$$

故

$$d\mu_1=-s_1\,dT+v_1\,dp-x\varphi\,dx. \tag{10}$$

同樣,求得

$$d\mu_2=-s_2\,dT+v_2\,dp+(1-x)\varphi\,dx. \tag{11}$$

這是可以用到任何相的普遍公式,要用到 α 相,就需要把所有出現的變數和函數(除 T 和 p 外)都在右肩上加上 α 標誌。

把(10)和(11)加上 α 和 β 的標誌,代入(3)式,並移項,得

$$\left.\begin{aligned}&(s_1^\alpha-s_1^\beta)\,dT-(v_1^\alpha-v_1^\beta)\,dp+x^\alpha\varphi^\alpha\,dx^\alpha-x^\beta\varphi^\beta\,dx^\beta=0\\&(s_2^\alpha-s_2^\beta)\,dT-(v_2^\alpha-v_2^\beta)\,dp-(1-x^\alpha)\varphi^\alpha\,dx^\alpha+\\&\qquad+(1-x^\beta)\varphi^\beta\,dx^\beta=0\end{aligned}\right\} \tag{12}$$

由此解出 dx^α:

$$(x^\alpha-x^\beta)\varphi^\alpha\,dx^\alpha=-[(1-x^\beta)(s_1^\alpha-s_1^\beta)+x^\beta(s_2^\alpha-s_2^\beta)]\,dT+$$
$$+[(1-x^\beta)(v_1^\alpha-v_1^\beta)+x^\beta(v_2^\alpha-v_2^\beta)]\,dp. \quad (13)$$

在這個方程中把 α 換爲 β, β 換爲 α, 就得到 dx^β 的式子。方程(12)和(13)就是單元系中克拉珀龍方程在二元系中相當的方程。在方程(13)的右方第一項的係數,方括號中的全體相當於潛熱被 T 除,在 α 是液相 β 是固相時是正的。第二項代表體積的改變,一般說來,在 α 是液相 β 是固相時是正的。由於(13)的右方第一項與第二項係數前面的符號不同,說明前一節中所提到的事實,就是 (T,x) 圖中曲線的斜率與 (p,x) 圖中的相反。

在引進平均克分子熵 s 和平均克分子體積 v 之後,方程(13)可以簡化。根據 33 節的公式(27), β 相的平均克分子熵和平均克分子體積是

$$s^\beta=(1-x^\beta)s_1^\beta+x^\beta s_2^\beta, \quad v^\beta=(1-x^\beta)v_1^\beta+x^\beta v_2^\beta. \quad (14)$$

代入(13),得

$$(x^\alpha-x^\beta)\varphi^\alpha\,dx^\alpha=-[(1-x^\beta)s_1^\alpha+x^\beta s_2^\alpha-s^\beta]\,dT+$$
$$+[(1-x^\beta)v_1^\alpha+x^\beta v_2^\alpha-v^\beta]\,dp. \quad (15)$$

現在應用(15)來討論前一節中所講的各種類型的相圖。在討論中我們需要引用平衡穩定理論的結果 $\varphi>0$(見 48 節),因此 φ^α 和 φ^β 都是正的。

第一種類型(圖 20)的特點是公式(15)在 $0\leqslant x\leqslant 1$ 的全部範圍內都適用,而且在這全部範圍內 x^α 與 x^β 沒有相等的時候,那就是說,或者是 $x^\alpha<x^\beta$, 或者是 $x^\alpha>x^\beta$。把 A 和 B 兩組元互換,就可從 $x^\alpha>x^\beta$ 改爲 $x^\alpha<x^\beta$。根據 $\varphi^\alpha>0$ 及(15)式右方兩個方括號都是正的事實,可以看出,在 $x^\alpha<x^\beta$ 的情形下,

$$\frac{\partial x^\alpha}{\partial T}>0, \quad \frac{\partial x^\alpha}{\partial p}<0.$$

這就說明(x^α, T)曲線隨x增加而上升，相應的(x^α, p)曲線則下降。把(15)中的α與β交換，可證明在$x^\alpha<x^\beta$的情形下(因爲$\varphi^\beta>0$)，

$$\frac{\partial x^\beta}{\partial T}>0, \quad \frac{\partial x^\beta}{\partial p}<0.$$

這說明β相的曲線與α相的曲線是同升降的。

第二種類型（圖22）與第一種類型的區別在x^α與x^β有一處相等。從(15)式看出，在$x^\alpha=x^\beta$處，

$$\frac{\partial T}{\partial x^\alpha}=0, \quad \frac{\partial p}{\partial x^\alpha}=0.$$

在(15)式中把α與β交換後，得

$$\frac{\partial T}{\partial x^\beta}=0, \quad \frac{\partial p}{\partial x^\beta}=0.$$

這個結果說明，在$x^\alpha=x^\beta$處，曲線有極大或極小。可以證明，(T, x)圖中的極大相當於(p, x)圖中的極小。

第三種類型的特點是α相與純A或純B平衡，那就是說，β相只有兩種可能，一種可能是純A固體，一種是純B固體。當β相是純A時，$x^\beta=0, s^\beta=s_A, v^\beta=v_A$，由(15)得

$$x^\alpha\varphi^\alpha\,dx^\alpha=-(s_1^\alpha-s_A)\,dT+(v_1^\alpha-v_A)\,dp. \qquad (16)$$

由此可見$\partial x^\alpha/\partial T<0$。這說明圖23中左方曲線下降的性質。

當β相是純B時，$x^\beta=1, s^\beta=s_B, v^\beta=v_B$，由(15)得

$$(1-x^\alpha)\varphi^\alpha\,dx^\alpha=(s_2^\alpha-s_B)\,dT-(v_2^\alpha-v_B)\,dp. \qquad (17)$$

由此可見$\partial x^\alpha/\partial T>0$。這說明圖23中右方曲線上升的性質。

第四種類型的特點是α與三個固相中的一個平衡，這三個是純A，純B，和一個化合物A_mB_n。當β相是純A或純B時，曲線的微分方程是(16)或(17)，與第三種類型相同。當β相是化合物A_mB_n時，我們用一星號來表示，$x^\beta=x^*=n/(m+n), s^\beta=s^*, v^\beta=v^*$。由(15)得

$$(x^\alpha-x^*)\varphi^\alpha\,dx^\alpha=-[(1-x^*)s_1^\alpha+x^*s_2^\alpha-s^*]\,dT+$$
$$+[(1-x^*)v_1^\alpha+x^*v_2^\alpha-v^*]\,dp. \qquad (18)$$

由此可見，當 $x^\alpha < x^*$ 時，$\partial x^\alpha/\partial T > 0$；當 $x^\alpha > x^*$ 時，$\partial x^\alpha/\partial T < 0$；因此，在 $x^\alpha = x^*$ 時，(T, x^α) 曲線有一極大。

第五種類型（圖 25）的理論與第四種類型的一樣，唯一的不同是，在圖 25 中 α 與 B 平衡的曲線和 α 與化合物平衡的曲線相交於極大點的左方，因而使極大點不出現，並且使化合物不能全部熔化爲液態。

第六種類型（圖 26 和圖 27）的理論不需要新的數學公式。更複雜的相圖，如圖 28 所示者，也不需要新的數學公式，公式(15),(16),(17),(18)就可包括一切情形了。

現在討論三相共存的情形。設 α, β, γ 三相同時達到平衡，我們將有三組平衡條件的方程，一組代表 α 相與 β 相的平衡，如(1)中的兩個方程；一組代表 α 相與 γ 相的平衡；最後還有一組代表 β 相與 γ 相的平衡，但是這一組可由前兩組得到，可以不必討論。由 α 相與 β 相的平衡條件可求得(15)式，把(15)式中的 β 改爲 γ 就得到 α 相與 γ 相平衡時的微分關係：

$$(x^\alpha - x^\gamma)\varphi^\alpha\, dx^\alpha = -[(1-x^\gamma)s_1^\alpha + x^\gamma s_2^\alpha - s^\gamma]\, dT + \\ + [(1-x^\gamma)v_1^\alpha + x^\gamma v_2^\alpha - v^\gamma]\, dp. \qquad (19)$$

從(15)和(19)兩式中消去 dx^α，得

$$\begin{vmatrix} 1 & x^\alpha & v^\alpha \\ 1 & x^\beta & v^\beta \\ 1 & x^\gamma & v^\gamma \end{vmatrix} dp = \begin{vmatrix} 1 & x^\alpha & s^\alpha \\ 1 & x^\beta & s^\beta \\ 1 & x^\gamma & s^\gamma \end{vmatrix} dT. \qquad (20)$$

這個方程顯然是克拉珀龍方程在二元系的推廣。這個方程還可以用另外一個方法導出如下。由 35 節的吉布斯關係（27）應用於三相中的每一項，並用各相的總克分子數除，得

$$\left.\begin{aligned} s^\alpha\, dT - v^\alpha\, dp + (1-x^\alpha)\, d\mu_1 + x^\alpha\, d\mu_2 = 0, \\ s^\beta\, dT - v^\beta\, dp + (1-x^\beta)\, d\mu_1 + x^\beta\, d\mu_2 = 0, \\ s^\gamma\, dT - v^\gamma\, dp + (1-x^\gamma)\, d\mu_1 + x^\gamma\, d\mu_2 = 0. \end{aligned}\right\} \qquad (21)$$

從這三個方程中消去 $d\mu_1$ 和 $d\mu_2$，得

$$\begin{vmatrix} s^\alpha\,dT-v^\alpha\,dp & 1-x^\alpha & x^\alpha \\ s^\beta\,dT-v^\beta\,dp & 1-x^\beta & x^\beta \\ s^\gamma\,dT-v^\gamma\,dp & 1-x^\gamma & x^\gamma \end{vmatrix}=0.$$

經過演算即得(20)。

從(15)和(19)兩式中消去 dp, 得

$$\begin{vmatrix} 1 & x^\alpha & v^\alpha \\ 1 & x^\beta & v^\beta \\ 1 & x^\gamma & v^\gamma \end{vmatrix}\varphi^\alpha x^\alpha\,dx^\alpha=\begin{vmatrix} 1 & 0 & v_1^\alpha & s_1^\alpha \\ 1 & x^\alpha & v^\alpha & s^\alpha \\ 1 & x^\beta & v^\beta & s^\beta \\ 1 & x^\gamma & v^\gamma & s^\gamma \end{vmatrix}dT. \qquad (22)$$

這個方程給 x^α 隨溫度的改變率。在這個方程中，若把 α 分別與 β 及 γ 交換，則得 dx^β/dT 和 dx^γ/dT 的式子。

第三種類型中的低共熔點(圖 23)相當於在(20)和(22)中令 $x^\beta=0$, $x^\gamma=1$ 的情形。

*43. 三元系的相圖

三元系是包含有三個獨立組元的體系。三元系的每一相，比如說 α 相，都是由四個獨立的強度量變數來描寫的，這些強度量變數可選爲溫度 T, 壓強 p, 克分子分數 $x_1^\alpha, x_2^\alpha, x_3^\alpha$, 這些受下列關係的限制

$$x_1^\alpha+x_2^\alpha+x_3^\alpha=1. \qquad (1)$$

要把三元系的平衡性質用幾何圖形來表示，一個完全的圖形需要一個四維空間，而這不僅不能在紙上畫出圖形，而且也沒有辦法在思想中構成一個具體的形象。因此，在三元系的平衡問題上要作圖形，只能採取 41 節中的第二種方法，這就是固定四個變數中的兩個，而把其餘兩個作爲平面坐標而作圖。這種圖形相當於地圖上的等高線。當然，我們也可以只固定一個變數，而把其餘三個變數作爲三維空間的坐標而作立體圖形。不過這種立體圖形不好在紙上畫，所以這種方法的實用價值不大。

現在討論平面圖形。通常把化學成分作爲平面坐標，而畫等溫線，代表在固定壓强和溫度時兩相平衡的某一相中化學成分之間的關係。通常把壓强固定在1大氣壓，而在不同的確定的溫度下畫各個不同的等溫線。爲了使三個組元在平面坐標的化學成分中佔同等的地位，平面圖採用等邊三角形。圖 29 中 ABC 爲等邊三角形，每邊的長等於 1，即

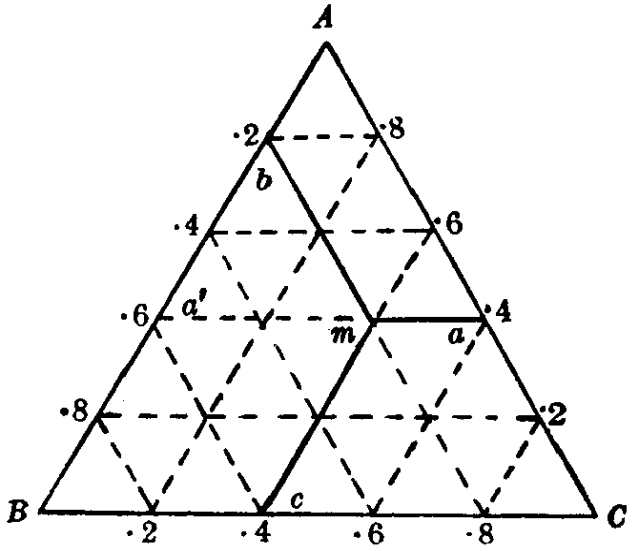

圖 29. 三元系的成分表示法。

$$\overline{AB}=\overline{BC}=\overline{CA}=1.$$

把每邊分爲十等分，順着 ABC 的循環次序標明 ·1, ·2, 等，然後作與各邊平行的線通過這些標數的點，這些線就構成坐標的基線(爲簡單起見圖 29 中各邊只分成五等分)。A 點代表純粹第一組元，B 點代表純粹第二組元，C 點代表純粹第三組元。設有一點 m，位於三角形的裏面。作 ma 線與 BC 邊平行而與 CA 邊相交於 a 點，作 mb 線與 CA 邊平行而與 AB 邊相交與 b 點，作 mc 線與 AB 邊平行而與 BC 邊相交於 c 點。我們令 a 點在 CA 邊上的坐標爲 x_1，即 $\overline{Ca}=x_1$；令 b 點的坐標爲 x_2，即 $\overline{Ab}=x_2$；令 c 點的坐標爲 x_3，即 $\overline{Bc}=x_3$。很容易證明，這樣所定的 x_1, x_2, x_3 滿足(1)式。爲了證明這一點，設 ma 線與 AB 邊相交於 a' 點。顯然有 $\overline{Ca}=\overline{a'B}$, $\overline{Bc}=\overline{mb}$。又由等邊三角形 $ba'm$ 得 $\overline{ba'}=\overline{mb}=\overline{Bc}$。由此得

$$\overline{Ca}+\overline{Ab}+\overline{Bc}=\overline{a'B}+\overline{Ab}+\overline{ba'}=\overline{AB}=1.$$

但 $\overline{Ca}=x_1$, $\overline{Ab}=x_2$, $\overline{Bc}=x_3$, 故(1)式得到證明。當 m 點在三角形的邊上時，只有兩個組元，成爲二元系；當 m 點在三角形的頂點時，就只有一個組元了。

以上解釋了如何在平面上把三元系的成分表示出來。有了這個表示法以後，就可作出等溫線來，代表在固定壓強下在某一溫度時兩相平衡的某一相的成分，這樣就構成了三元系的相圖。

圖 30 是一個三元系的相圖例子[1]。三個組元是 CaF_2, MgF_2, NaF。

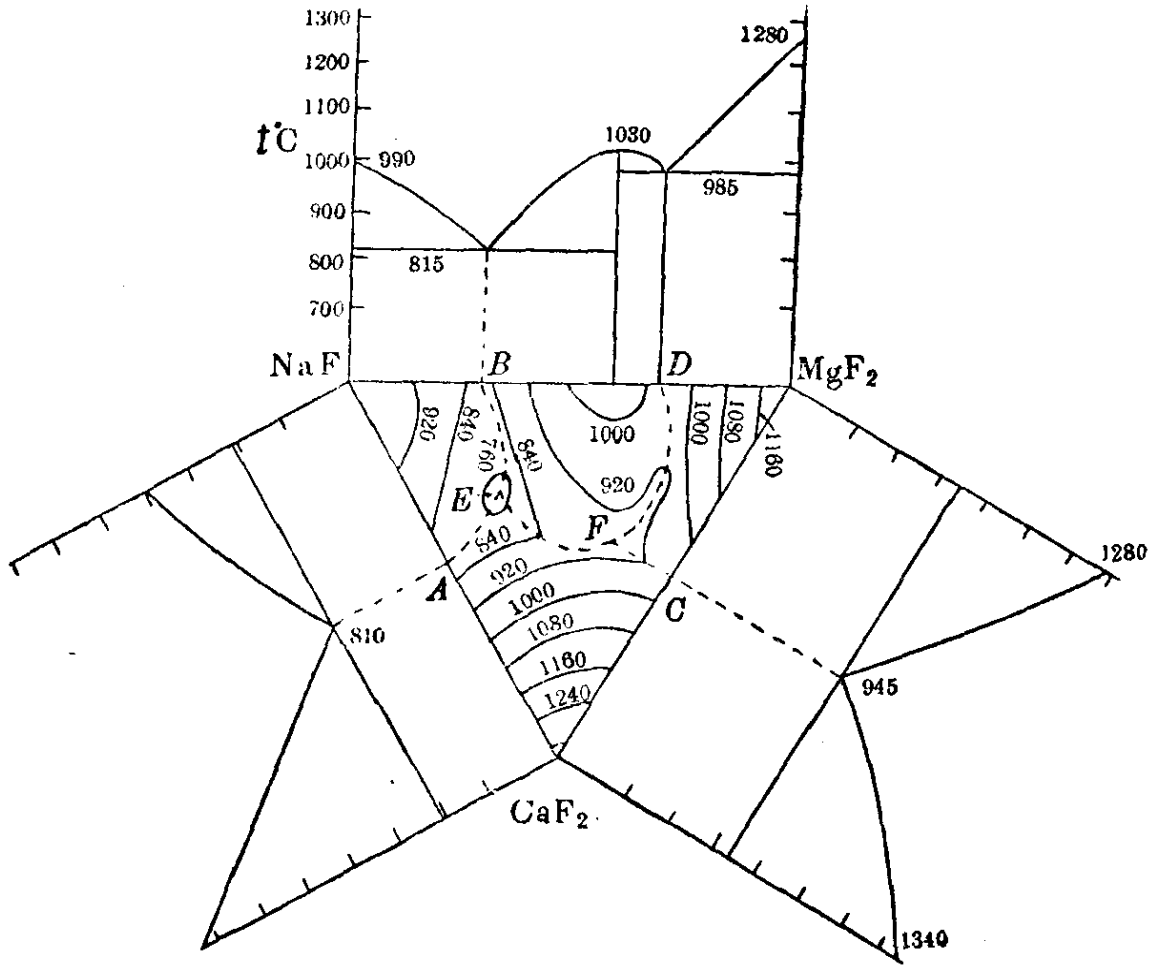

圖 30. 三元系的相圖例子。
（注意圖上的單位是質量分數，不是克分子分數）

在三角形的三邊上都畫有二元系的相圖，這在三元系的相圖上並不是必需的。圖上的一些等溫線代表液相與固相平衡時液相的成分。液相只有一相，固相有四相，即 CaF_2, MgF_2, NaF 和 $MgF_2 \cdot NaF$，但是沒有固溶體。有兩個低共熔點 E 和 F，E 點的溫度約 720°C，F 點的溫度約

① 見 Landolt-Börnstein, *Physikalisch-chemische Tabellen*, III, p. 472。

900°C。圖中 AEB 線好像一個山谷，由 A 和 B 兩端向下到最低點 E，而沿着這條線的溫度比兩旁要低些。同樣，CF 和 DFE 也像山谷。假使把圖上的等溫線當作等高線來想像，那末可以說圖 30 中有四座山，有三個山峯在三角形的三個頂點，有一個山峯在三角形的一邊的中間，每一座山面都代表液相與一個固相平衡。

關於三元系複相平衡的熱力學理論，可以完全包含在下一節的普遍理論中，將不再特別加以討論。

*44. 多元系複相平衡理論

現在我們討論 k 個組元所構成的物體系有 σ 個相同時達到平衡的問題①。平衡條件可以寫成下列形式

$$\mu_i^\alpha=\mu_i \quad (i=1,2,\cdots,k;\ \alpha=1,2,\cdots,\sigma). \tag{1}$$

在這些方程中 μ_i^α 是第 i 個組元在 α 相中的化學勢，它是 $T, p, N_1^\alpha, N_2^\alpha, \cdots, N_k^\alpha$ 的函數；μ_i 是 k 個輔助變數，引進 μ_i 的目的是使方程(1)表現得更對稱些，μ_i 的意義是第 i 個組元的化學勢在各相的共同值。設 $x_i^\alpha=N_i^\alpha/N^\alpha(N^\alpha=\sum_i N_i^\alpha)$ 爲第 i 個組元在 α 相的克分子分數，則對任一固定的 α 有

$$\sum_{i=1}^{k} x_i^\alpha=1, \quad (\alpha=1,2,\cdots,\sigma). \tag{2}$$

這 k 個變數 x_i^α（α 固定，i 由 1 到 k）中只有 $k-1$ 個是獨立的。變數 T, p, x_i^α, μ_i 的總數是 $2+k(\sigma+1)$，方程(1)和(2)的總數是 $(k+1)\sigma$，兩者相減得

$$2+k(\sigma+1)-(k+1)\sigma=k-\sigma+2.$$

這說明可有 $k-\sigma+2$ 個獨立的强度量變數，這與相律符合。

現在討論平衡態的微分關係。由(1)取微分得

① 見王竹溪，中國物理學報 7 (1948), 156－160。

$$d\mu_i = d\mu_i^\alpha = \frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial T} dT + \frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial p} dp + \sum_{j=1}^{k} \frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial N_j^\alpha} dN_j^\alpha. \tag{3}$$

但

$$\mu_i^\alpha = \frac{\partial G^\alpha}{\partial N_i^\alpha}, \tag{4}$$

故

$$\left.\begin{aligned} \frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial T} &= \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial T \partial N_i^\alpha} = -\frac{\partial S^\alpha}{\partial N_i^\alpha} = -s_i^\alpha, \\ \frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial p} &= \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial p \partial N_i^\alpha} = \frac{\partial V^\alpha}{\partial N_i^\alpha} = v_i^\alpha, \end{aligned}\right\} \tag{5}$$

其中 s_i^α 爲 α 相中組元 i 的偏克分子熵，v_i^α 是它的偏克分子體積。又由(4)得

$$\frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial N_j^\alpha} = \frac{\partial^2 G^\alpha}{\partial N_i^\alpha \partial N_j^\alpha} = \frac{\partial \mu_j^\alpha}{\partial N_i^\alpha}. \tag{6}$$

由於 G^α 是廣延量，則 G^α 是 N_i^α 的一次齊次函數，因而 G^α 對 N_i^α 的偏微商將是 N_i^α 的零次齊次函數(讀者可試證明這一點)。既然 μ_i^α 是 N_i^α 的零次齊次函數，則應用歐勒定理(見 33 節(20)式)得

$$\sum_{j=1}^{k} N_j^\alpha \frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial N_j^\alpha} = 0. \tag{7}$$

應用(6)式，這個方程可變爲

$$\sum_{j=1}^{k} N_i^\alpha \frac{\partial \mu_j^\alpha}{\partial N_i^\alpha} = 0. \tag{7'}$$

用 dN_i^α 乘並對 i 加，得

$$\sum_{j=1}^{k} N_j^\alpha d\mu_j^\alpha = 0. \tag{8}$$

其中

$$d\mu_j^\alpha = \sum_{i=1}^{k} \frac{\partial \mu_j^\alpha}{\partial N_i^\alpha} dN_i^\alpha,$$

這是在 T 和 p 不變的情形下 μ_j^α 的微分。這個方程 (8) 名爲吉布斯、杜安(Gibbs–Duhem)關係。這個關係是吉布斯關係 (見 35 節(27)式) 在 T 和 p 不變時的特殊情形。(7′)式可由(8)式得到，而(8)式又可由吉布斯關係得到，因此(7) 式也可由吉布斯關係得到。這是很容易理解的，因爲吉布斯關係就是利用了 G 是廣延量的性質導出的。

爲了使公式中只出現强度量，我們將引進新的變數 ψ_{ij}^α 來替代 $\partial\mu_i^\alpha/\partial N_j^\alpha$，而令

$$\psi_{ij}^\alpha = N^\alpha \frac{\partial \mu_i^\alpha}{\partial N_j^\alpha} \quad \left(N^\alpha = \sum_i N_i^\alpha\right). \tag{9}$$

代入(6)和(7)，得

$$\psi_{ij}^\alpha = \psi_{ji}^\alpha, \quad \sum_j x_j^\alpha \psi_{ji}^\alpha = 0. \tag{10}$$

在(3)式中把 dN_i^α 化爲 $dN_i^\alpha = d(N^\alpha x_i^\alpha) = x_i^\alpha dN^\alpha + N^\alpha dx_i^\alpha$，應用 (5)式及(10)式，得

$$d\mu_i = -s_i^\alpha dT + v_i^\alpha dp + \sum_j \psi_{ij}^\alpha dx_j^\alpha. \tag{11}$$

這就是所尋求的普遍微分方程。此外還必須補一個由 (2) 式求微分而得到的關係:

$$\sum_i dx_i^\alpha = 0. \tag{12}$$

在任何具體問題中都可利用行列式把微分方程(11)和(12)解出爲所需要的微分式子。

先考慮把每一相 α 的微分 dx_i^α 和 dp 解出，用 $d\mu_i$ 和 dT 表示。引進行列式 D^α:

$$D^\alpha = \begin{vmatrix} \psi_{11}^\alpha & \psi_{12}^\alpha & \cdots & \psi_{1k}^\alpha & v_1^\alpha \\ \psi_{21}^\alpha & \psi_{22}^\alpha & \cdots & \psi_{2k}^\alpha & v_2^\alpha \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_{k1}^\alpha & \psi_{k2}^\alpha & \cdots & \psi_{kk}^\alpha & v_k^\alpha \\ 1 & 1 & \cdots & 1 & 0 \end{vmatrix}, \tag{13}$$

並令 $D^\alpha\tau^\alpha_{ij}$ 爲 ψ^α_{ij} 在 D^α 中的餘因子(cofactor)，則(11)和(12) 可解得爲

$$dx^\alpha_i=\sum_{j=1}^{k}(d\mu_j+s^\alpha_j dT)\,\tau^\alpha_{ji}, \tag{14}$$

$$v^\alpha dp=s^\alpha dT+\sum_i x^\alpha_i d\mu_i, \tag{15}$$

其中 v^α 和 s^α 爲 α 相的平均克分子體積和熵，由下式規定

$$v^\alpha=\sum_i x^\alpha_i v^\alpha_i,\quad s^\alpha=\sum_i x^\alpha_i s^\alpha_i. \tag{16}$$

我們可以注意到，(15) 式就是早已知道的吉布斯關係（見 35 節 (27)式)。在目前，得到這個關係的最簡單的方法是用 x^α_i 乘(11)式並對 i 相加。

應當指出，(13)式的 D^α 可以簡化爲下列形式

$$D^\alpha=-v^\alpha\Phi^\alpha, \tag{17}$$

其中

$$\Phi^\alpha=\frac{1}{(x^\alpha_k)^2}\begin{vmatrix}\psi^\alpha_{11}&\cdots&\psi^\alpha_{1,k-1}\\ \cdots&\cdots&\cdots\\ \psi^\alpha_{k-1,1}&\cdots&\psi^\alpha_{k-1,k-1}\end{vmatrix}=\frac{1}{(x^\alpha_1)^2}\begin{vmatrix}\psi^\alpha_{22}&\cdots&\psi^\alpha_{2k}\\ \cdots&\cdots&\cdots\\ \psi^\alpha_{k2}&\cdots&\psi^\alpha_{kk}\end{vmatrix}.$$

在二元系的情形下，$x^\alpha_1=1-x^\alpha$, $x^\alpha_2=x^\alpha$, $\psi^\alpha_{11}=(x^\alpha)^2\varphi^\alpha$, $\psi^\alpha_{12}=-x^\alpha(1-x^\alpha)\varphi^\alpha$, $\psi^\alpha_{22}=(1-x^\alpha)^2\varphi^\alpha$, 由此得 $\Phi^\alpha=\varphi^\alpha$。

方程(14)和(15)給予完全的解，牠們比(11)和(12)更方便，因爲把 dx^α_i 解出來了。再要進一步求(14)和(15)的解，就必須確定共存相的數 σ。當 σ 給定之後，我們可以先解方程(15)，求出那些非獨立的微分來，然後代入(14)，就可求得 dx^α_i。方程(15)中的微分共有 $k+2$ 個，其中有 $k+2-\sigma$ 個是獨立的。究竟選哪些爲獨立的，要看實際情況而定。下面討論幾個簡單情形。

共存相數不能超過 $k+2$。當 $\sigma=k+2$ 時，平衡只能在某一固定點成立，各個變數都有確定的不變的數值，一切微分都等於零。

當 $\sigma=k+1$ 時，只有一個獨立變数，比如說是溫度。在這個情形下，可把一切微分用 dT 表示出來。爲了要得到(15)在 $\sigma=k+1$ 時的解，我們引進一個行列式 Ω:

$$\Omega=\begin{vmatrix} x_1' & x_1'' & \cdots & x_1^{(k+1)} \\ x_2' & x_2'' & \cdots & x_2^{(k+1)} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ x_k' & x_k'' & \cdots & x_k^{(k+1)} \\ v' & v'' & \cdots & v^{(k+1)} \end{vmatrix}, \tag{18}$$

其中 $x_i', x_i'', \cdots, x_i^{(k+1)}$ 代表在 $\alpha=1, 2, \cdots, k+1$ 時的 x_i^α。令 $\Omega\eta_i^\alpha$ 爲 x_i^α 在 Ω 中的餘因子，$\Omega\omega^\alpha$ 爲 v^α 在 Ω 中的餘因子，則由(15)式解得

$$d\mu_i=-\sum_{\alpha=1}^{k+1}\eta_i^\alpha s^\alpha dT, \tag{19}$$

$$dp=\sum_{\alpha=1}^{k+1}\omega^\alpha s^\alpha dT. \tag{20}$$

這兩個方程也可用行列式表示如下:

$$\begin{vmatrix} x_1' & x_1'' & \cdots & x_1^{(k+1)} \\ x_2' & x_2'' & \cdots & x_2^{(k+1)} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ x_k' & x_k'' & \cdots & x_k^{(k+1)} \\ v' & v'' & \cdots & v^{(k+1)} \end{vmatrix} d\mu_i=-\begin{vmatrix} x_1' & x_1'' & \cdots & x_1^{(k+1)} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ s' & s'' & \cdots & s^{(k+1)} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ x_k' & x_k'' & \cdots & x_k^{(k+1)} \\ v' & v'' & \cdots & v^{(k+1)} \end{vmatrix} dT, \tag{19'}$$

$$\begin{vmatrix} x_1' & x_1'' & \cdots & x_1^{(k+1)} \\ x_2' & x_2'' & \cdots & x_2^{(k+1)} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ x_k' & x_k'' & \cdots & x_k^{(k+1)} \\ v' & v'' & \cdots & v^{(k+1)} \end{vmatrix} dp=\begin{vmatrix} x_1' & x_1'' & \cdots & x_1^{(k+1)} \\ x_2' & x_2'' & \cdots & x_2^{(k+1)} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ x_k' & x_k'' & \cdots & x_k^{(k+1)} \\ s' & s'' & \cdots & s^{(k+1)} \end{vmatrix} dT. \tag{20'}$$

在(19')式的右方，s^α 出現於行列式的第 i 行。42節的(20)式是本節

(20′)式的一個特殊情形。方程(20′)是首先由吉布斯得到的。

把(19)式代入(14),得

$$dx_i^\alpha = \sum_j \left(s_j^\alpha - \sum_\beta \eta_j^\beta s^\beta \right) \tau_{j,i}^\alpha dT. \tag{21}$$

經過一番演算,可把(21)式化爲下列形式

$$\Omega D^\alpha x_i^\alpha dx_i^\alpha = \Lambda_i^\alpha v^\alpha dT, \tag{22}$$

其中 Λ_i^α 是 $\psi_{i,i}^\alpha$ 在行列式 Λ^α 中的餘因子,Λ^α是

$$\Lambda^\alpha = \begin{vmatrix} 1\psi_{11}^\alpha & \psi_{12}^\alpha & \cdots & \psi_{1k}^\alpha & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 1\psi_{21}^\alpha & \psi_{22}^\alpha & \cdots & \psi_{2k}^\alpha & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 1\psi_{k1}^\alpha & \psi_{k2}^\alpha & \cdots & \psi_{kk}^\alpha & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 1 & 0 & \cdots 0 & x_1' & x_1'' & \cdots & x_1^{(k+1)} \\ 0 & 0 & 1 & \cdots 0 & x_2' & x_2'' & \cdots & x_2^{(k+1)} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots 1 & x_k' & x_k'' & \cdots & x_k^{(k+1)} \\ 0 & v_1^\alpha & v_2^\alpha & \cdots v_k^\alpha & v' & v'' & \cdots & v^{(k+1)} \\ 0 & s_1^\alpha & s_2^\alpha & \cdots s_k^\alpha & s' & s'' & \cdots & s^{(k+1)} \end{vmatrix}.$$

可以證明,42 節(22)式是本節(22)式在二元系情形下的特殊形式。

當 $\sigma = k$ 時,有兩個獨立變數,比如說是溫度和壓强。引進行列式 Γ:

$$\Gamma = \begin{vmatrix} x_1' & \cdots & x_1^{(k)} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ x_k' & \cdots & x_k^{(k)} \end{vmatrix}, \tag{23}$$

並令 $\Gamma\gamma_i^\alpha$ 爲 x_i^α 在 Γ 中的餘因子,則由(15)式解得

$$d\mu_i = \sum_{\alpha=1}^{k} \gamma_i^\alpha (v^\alpha dp - s^\alpha dT). \tag{24}$$

代入(14),得

$$dx_i^\alpha=\sum_{j,\beta}\gamma_j^\beta v^\beta\tau_{j\,i}^\alpha dp+\sum_j\Big(s_j^\alpha-\sum_\beta\gamma_j^\beta s^\beta\Big)\tau_{j\,i}^\alpha dT. \qquad (25)$$

這兩個方程(24)和(25)也可做照(22)用行列式表達。用 Γ 乘(24)，顯然 dp 和 $-dT$ 的係數是在行列式 Γ 中把第 i 行的 x_i^α 分別換爲 v^α 和 ε^α 後的行列式。至於(25)式則可化爲下列形式

$$\Gamma D^\alpha x_i^\alpha dx_i^\alpha=\Sigma_i^\alpha dT-\Phi_i^\alpha dp, \qquad (26)$$

其中 Σ_i^α 和 Φ_i^α 是 $\psi_{i\,i}^\alpha$ 在行列式 Σ 和 Φ 中的餘因子，Σ 是在 Λ^α 中取消了最後一列和倒數第二行之後的行列式，Φ 是在 Λ^α 中取消了最後一列和最後一行之後的行列式。42 節的(15)式是本節的(25)或(26)在二元系情形下的特殊形式。

在共存相數爲任意一個小於 $k+2$ 的數字的普遍情形下，獨立變數的選擇要看實際的需要來確定，但是總可以用行列式求得所需要的解。

第五章習題

1. 若把 U 作爲獨立變數 $\vartheta, V, N_1, \cdots N_k$ 的函數，證明

$$u_i=\frac{\partial U}{\partial N_i}+v_i\frac{\partial U}{\partial V},$$

其中 u_i 及 v_i 爲偏克分子內能及偏克分子體積。由此導出歐勒定理的結果：

$$\sum_i N_i\frac{\partial U}{\partial N_i}+V\frac{\partial U}{\partial V}=U.$$

2. 假設在加入化學純的組元 i 到一均勻系去時維持均勻系的體積不變，證明能量方程應爲

$$U(\vartheta,V,N_1,\cdots,N_i+N',\cdots,N_k)=U(\vartheta,V,N_1,\cdots,N_i,\cdots,N_k)+U'+\overline{p}V'$$
$$-\int_\vartheta^{\vartheta'}C_v(\vartheta,V,N_1,\cdots,N_i+N',\cdots,N_k)d\vartheta,$$

其中 U' 及 V' 爲純 i 的內能及體積，$\overline{p}$ 爲在過程進行中的一種平均壓強。

3. 證明 μ_i 是 $N_1, N_2, \cdots, N_k$ 的零次齊次函數，並導出

$$\sum_j N_j \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j}\right)_{T,p} = 0 \text{ 及 } \sum_j N_j \left(\frac{\partial \mu_j}{\partial N_i}\right)_{T,p} = 0.$$

4. 應用微分學的方法，根據 H, F, G 的定義(即 $H=U+pV$, $F=U-TS$, $G=U+pV-TS$)，由 $\mu_i=(\partial U/\partial N_i)_{S,V}$ 導出

$$\mu_i=\left(\frac{\partial H}{\partial N_i}\right)_{S,p}=\left(\frac{\partial F}{\partial N_i}\right)_{T,V}=\left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T,p}.$$

5. 證明 $\Xi(=pV)$是對於獨立變數 $T, V, \mu_1, \cdots, \mu_k$ 的特性函數，並求得

$$d\Xi = SdT + pdV + \sum_i N_i d\mu_i.$$

6. 證明 $Z(=pV/T)$是對於獨立變數 $T, V, \zeta_1, \cdots, \zeta_k$ 的特性函數，並求得

$$dZ = \frac{U}{T^2}dT + \frac{p}{T}dV + \sum_i N_i d\zeta_i,$$

其中 $\zeta_i=\mu_i/T$。

7. 證明 TS 是對於獨立變數 $S, p, \mu_1, \cdots, \mu_k$ 的特性函數，並求得

$$d(TS) = TdS + Vdp - \Sigma N_i d\mu_i.$$

8. 求大氣氮氣的表觀分子量，大氣氮氣是一種混合氣體，包含兩種氣體，氮氣和氬氣，他們的質量百分比是 $M_1 : M_2 = 98.826 : 1.674$，他們的分子量是 $m_1^+ = 28.016$，$m_2^+ = 39.944$。

9. 乾燥空氣所含各種氣體的質量百分比爲：(1)氮氣 $M_1=75.526$，(2)氧氣 $M_2=23.140$，(3)氬氣 $M_3=1.286$，(4)二氧化碳 $M_4=0.047$，(5)氖氣 $M_5=0.001$。已知這些氣體的分子量爲 $m^+_1=28.016$，$m^+_2=32$，$m^+_3=39.944$，$m_4^+=44.01$，$m_5^+=20.183$，求空氣的表觀分子量，並求各種氣體在空氣中的體積百分比。

10. 用 38 節的(18)式所給的 F 爲特性函數導出混合理想氣體的物態方程及其他熱力學函數。

11. 范托夫反應匣 39 節的理想氣體的化學平衡條件(2)可以應用范托夫反應匣證明如下(參考 Fermi, *Thermodynamics* (1937), pp.101－106)。范托夫反應匣是一個很大的容器，裝有很大數量的混合氣體，匣的周圍配備有 k 個半透壁，每個半透壁都只讓一種氣體透過。考慮一可逆等溫過程，把反應物氣體通過半透壁用活塞壓進容器中去，然後把生成物通過半透壁從容器中取出來。令在這個可逆等溫過程中外界所作的功等於整個物體系的自由能增加(這個步驟根據 23 節(10)式後面的討論)，就得到化學平衡條件的質量作用律。在計算功的時候需要應用一個實驗定律，即在半透壁的兩邊氣體的分壓相等。設化學反應方程爲

$$\sum_{i=1}^{k}\nu_i A_i=0,$$

並假設前 j 個組元(即 $i=1,2,\cdots,j$)爲反應物,因而 $\nu_i<0(i=1,2,\cdots,j)$;後面 $k-j$ 個組元(即$i>j$)爲生成物,因而 $\nu_i>0(i=j+1,j+2,\cdots,k)$。證明壓縮所有各個 $|\nu_i|=-\nu_i$ 克分子反應物 i ($i\leqslant j$)進入容器的功爲 $W_1=-RT\sum_{i=1}^{j}\nu_i$,而取出各個 ν_i 克分子生成物 i ($i>j$)的功爲 $W_2=-RT\sum_{i>j}\nu_i$。證明物體系的自由能增加完全是由於反應物和生成物的改變,而容器內的自由能不變,並且自由能增加值爲

$$\Delta F=-\sum_i \nu_i RT\left\{\varphi_i-1+\ln\frac{N_i RT}{V}\right\}.$$

由此導出質量作用律。

12. 在一定的溫度與壓強下,某一氣體的密度與空氣密度的比例有一定的數值,名爲此氣體對空氣的比重。今測得在一個大氣壓下,在 26.7°C及 111.3°C 時,四氧化氮(N_2O_4)對空氣的比重各爲 2.65 及 1.65。試應用熱力學公式及 39 節所給的平衡恆量的數值公式,計算在上述二溫度及一個大氣壓下四氧化氮對空氣的比重,看是否與量得的數據相合。(用 $T_0=273.2$,所有的計算用四位對數表)。

13. 計算水蒸氣的分解度在1 大氣壓及下列四個溫度情形下的數值:

$$T=500°\mathrm{K},\ 1000°\mathrm{K},\ 1500°\mathrm{K},\ 3000°\mathrm{K},$$

已知

$$\log K_p=-\frac{24900}{T}+2.335\log T-9.65\times10^{-5}T+1.37\times10^{-7}T^2$$

$$-6.65\times10^{-11}T^3+1.907\times10^{-15}T^5-2.17,$$

其中壓強的單位是大氣壓,$K_p=p_{H_2}^2\,p_{O_2}/p_{H_2O}^2$。

14. 討論 HI 和 I_2 同時分解的問題,假設最初 HI 和 I_2 的克分子數各爲 N_0 及 αN_0。

15. 討論 HI 和 HBr 同時分解的情形,假設他們的克分子數在開始時各爲 N_0 及 αN_0,已知 HBr 的平衡恆量 K' 爲(HI 的平衡恆量見 39 節(13′)式)

$$\log K'=\log\frac{p_{H_2}p_{Br^2}}{p_{HBr}^2}=-\frac{5223}{T}+0.553\log T-2.72.$$

計算當 $\alpha=1$ 時在 $T=273.2°\mathrm{K}$ 及 1000°K 情形下,HI及 HBr各自的分解度,並與 39 節所算得的在 $\alpha=0$ 時的結果比較。

16. 討論在有多餘氫氣情形下 HI 的分解問題(假設 I_2 不分解),令多餘氫氣的克分子數爲 αN_0,其中 N_0 爲 HI 的最初未分解的克分子數。比較 $\alpha=0$ 和 $\alpha=1$ 兩種情形在 $T=$

500°K,1000°K,1500°K 時的分解度。

17. 證明　$\dfrac{d}{dT}\ln K_c=\dfrac{\Delta U}{RT^2}$.

18. 用對平衡恆量求微商法計算下列各化學反應的反應熱(ΔH)隨溫度變化的公式(即求出 ΔH 作爲 T 的函數),並求出在冰點的數值(單位用卡/克分子):

(1) $2NO_2-N_2O_4=0$, (2) $2I-I_2=0$, (3) $H_2+I_2-2HI=0$,

(4) $H_2+Br_2-2HBr=0$, (5) $2H_2+O_2-2H_2O=0$.

19. 把混合非理想氣體的物態方程依壓強的冪級數展開,求各級維里係數與化學成分的關係。

20. 應用上題 19 的結果討論實際混合氣體不遵守分體積定律的情形。

21. 應用題 19 的結果求混合非理想氣體的吉布斯函數 G 作爲 $T, p, N_1, N_2, \cdots$ 的函數。

22. 證　$\left(\dfrac{\partial}{\partial p}\ln p^*\right)_T=\dfrac{v}{RT}$, $\left(\dfrac{\partial}{\partial p}\ln p_i^*\right)_T=\dfrac{v_i}{RT}$,

其中 p_i^* 是易逸度,p^* 是化學純的氣體的易逸度。

23. 求 $\ln p_i^*$ 展開爲 p 的級數形式。[可由 40 節中(14″)式用變數變換法求,或應用題 21 的結果。]

24. 證　$\left(\dfrac{\partial}{\partial T}\ln p_i^*\right)_p=\dfrac{h_i^*-h_i}{RT^2}$, 其中 $h_i^*=\lim\limits_{p\to 0}h_i$.

25. 氣體的活度係數 α_i 的定義是 $\alpha_i=p_i^*/(x_ip)$。求 $\ln\alpha_i$ 展開爲 p 級數的形式。

26. 氣體的活度係數 α_i 的定義是 $\alpha_i=p_i^*V/N_iRT$。求 $\ln\alpha_i$ 展開爲 $1/V$ 級數的形式。

27. 若把二元系的 μ_1 和 μ_2 當作 T, p, x 的函數,證明

$$\frac{\partial\mu_1}{\partial x}=-x\varphi,\quad \frac{\partial\mu_2}{\partial x}=(1-x)\varphi,$$

其中 φ 由下式規定:　$\dfrac{\partial\mu_1}{\partial N_2}=-\dfrac{x(1-x)}{N}\varphi$.

28. 證明二元系的下列各式 ($g=G/N, x=N_2/N$):

(1) $g=(1-x)\mu_1+x\mu_2$, (2) $\dfrac{\partial g}{\partial x}=\mu_2-\mu_1$, (3) $\dfrac{\partial^2 g}{\partial x^2}=\varphi$.

29. 在二元系的兩相 α 及 β 達到平衡時,計算求得 $(\partial^2T/\partial x^2)_\alpha$ 和 $(\partial^2p/\partial x^2)_\alpha$ 的公式,並求在 $x^\alpha=x^\beta$ 是可能時,上面兩個二級偏微商的數值,由此推論 (T,x) 圖中的極大點相當於 (p,x) 圖中的極小點。

30. 用熱力學公式(42 節(15)式)證明柯諾瓦洛夫定律:若增加某一組元的相對數量到液態後,使總蒸氣壓升高,或是在總壓強不變下使沸點降低,則該組元在蒸氣中的相對含量

多於在與蒸氣平衡的液態中的相對含量。

31. 求低共熔點的方程。

32. 若二元系兩相平衡時，一相是氣體，一相是凝聚相，而凝聚相的化學勢爲 $\mu_i=g_i(T,p)+RT\ln x_i$ $(i=1,2)$，求兩相中 x 與 T,p 的關係。

33. 證明二元系在兩相平衡時若 $x^\alpha=x^\beta$，則兩個曲面 $x^\alpha(T,p)$ 和 $x^\beta(T,p)$ 在相接處有一共同的切面：

$$(s^\alpha-s^\beta)(T-T_0)-(v^\alpha-v^\beta)(p-p_0)=0,$$

其中 (T_0,p_0,x_0) 是相切點（此處 $x_0=x^\alpha=x^\beta$）。

34. 討論二元系的三相平衡問題，第一相是液態，是水溶液，它的各種物理量如 s,v,x 等都不加以額外的標記（就是說，不寫成 $s^\alpha,v^\alpha,x^\alpha$，而簡單寫成 s,v,x），而且水是第一個組元；第二相是氣態，是水蒸氣（這在實際問題中只能是近似的，因爲總有少量的第二組元氣體存在），它的各種物理量都加上一撇，如 $s',v',(x'=0)$；第三相是固態，是純的第二組元（這在實際問題中也只能是近似的），它的各種物理量都加上兩撇，如 $s'',v'',(x''=1)$。設 q 爲一個克分子水蒸發而同時有適當數量 c 克分子第二組元凝固而使溶液的成分不變時所吸收的熱量。顯然 $c=x/(1-x)$。設 ρ 爲一個克分子第二組元凝固時所吸收的熱量，這就是第二組元的溶解熱。證明

$$s'-s_1=(q-c\rho)/T,\quad s''-s_2=\rho/T,$$

$$\frac{q}{T}\frac{dT}{dp}=v'+cv''-(1+c)v\cong v'=\frac{RT}{p},$$

$$Tx\varphi\frac{dx}{dT}=-c\rho+\frac{(v''-v_2)cq}{v'+cv''-(1+c)v}\cong-c\rho+\frac{(v''-v_2)cq}{v'}.$$

35. 設在前題 34 中一個克分子水的汽化潛熱爲 λ，而令 $r=\int_0^c\rho dc$，$\lambda_0=\lim_{c\to 0}\lambda$。$r$ 是總溶解熱，是把 c 克分子第二組元緩慢地加入到一個克分子水中所放出的熱量。λ_0 是一個克分子純水的汽化潛熱。證明

$$q=\lambda+c\rho=\lambda_0+r.$$

又若 p_0 爲在同溫度時的純水的飽和蒸氣壓，證明下面的近似公式：

$$r=RT^2\frac{d}{dT}\ln\frac{p}{p_0}.$$

36. 利用下述循環過程，由 $\Sigma\Delta H=0$ 導出前題 35 的結果 $q=\lambda_c+r$：（甲）使一個克分子水蒸發，同時使適當數量（即 c 克分子）第二組元凝固；（乙）等溫壓縮水蒸氣使由壓強 p 增至 p_0，p_0 爲純水的飽和蒸氣壓；（丙）使水蒸氣液化；（丁）使原來凝固的第二組元重新溶解，並使壓強回到 p。[註：(丁)步的 ΔH 只是近似地等於 $-r$。這個計算見 Planck, *Thermodyna-*

mik, §215,普朗克計算 ΔU。]

37. 設 Ψ_{ij} 爲 ψ_{ij} 在行列式 $|\psi_{ij}|$ 中的餘因子。證明 $\psi_{ij}=x_ix_j\Phi$, $\Phi=\sum_{i,j}\Psi_{ij}$, 並由此導出 $D=-v\Phi$ [D 和 Φ 是44節(13)式和(17)式中的 D^α 和 Φ^α 省去了標記 α 的]。

38. 應用行列式簡化法直接證明 $D=-v\Phi$。

39. 設 $D\omega_i$ 爲 v_i 在行列式 D 中的餘因子。證明 $\omega_i=x_i/v$。

40. 證明44節(26)式。

41. 證明 $du_i = Tds_i - pdv_i + \sum_j \psi_{ij}dx_j$。

第六章　平衡的穩定性

*45. 總　論

在26節中我們根據那節所給的平衡判據證明了，一個物體系在達到平衡時，它的溫度、壓强和化學勢必須是均勻的。在36節中又推廣了這個結果到一個包含多種組元的物體系。應當指出，這個結論無論是對於均勻系還是對於複相系說，都是適用的，因爲在兩種情形下都可以把物體系分爲够小的部分，使每一小部分可以認爲有確定的溫度、壓强和化學勢。在26節中曾經提到，這些平衡條件只是平衡的必需條件，他們並不够保證平衡一定實現。理由是，這些平衡條件是由某些熱力學函數的第一級微分等於零得到的，他們只能指出這個熱力學函數在這些條件滿足下是穩定的，而不能斷定這個函數究竟是極大還是極小。在本章中我們將從熱力學函數的第二級微分來研究而得出一些新的平衡條件來。這些條件將叫做平衡的穩定條件。爲了使理論簡化，我們只應用一個平衡判據，這就是26節中最後的能量判據。在本章中我們將只應用能量判據的特殊情形，就是總能量只包含內能一種，而外表幾何位形不變的條件簡化爲體積不變的條件。在這個特殊情形下能量判據可陳述如下：

一物體系在熵和體積不變的情形下，對於各種可能的變動說，平衡態的內能最小。

這個判據在使用上的優點是它所牽涉到的物理量，熵、體積和內能都有相加的性質，就是說，物體系的總熵、總體積和總內能都是各部分的相應的物理量之和。熵判據同樣有這個優點，但是在數學演算上

要麻煩些，因爲T出現在分母。不過熵判據有另外一個優點，是它所需要的內能和體積不變的條件與孤立系的概念相合，在實際上比較容易理解。但是，既然我們已經在26節中證明了這兩個判據的等效性，那末我們就自然要挑選在數學演算上較爲簡單的判據。

在討論能量函數極小的條件時需要兩個數學定理，一是關於恆正二次齊式的，一是關於拉格朗日乘子的。下面討論這兩個問題。

甲、恆正二次齊式

定理 給定二次齊式ξ:

$$\xi=\sum_{i,j=1}^{n}a_{ij}x_ix_j,\quad (a_{ij}=a_{ji}).$$

要ξ是恆正的，就是說，對於任意的正的或負的x_i恆有$\xi\geqslant 0$，而$\xi=0$只有在全體$x_i=0$時才可能，則係數a_{ij}必須而且只須滿足下列條件

$$a_{11}>0,\quad \begin{vmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{vmatrix}>0,\ \cdots,\ \begin{vmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1n} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{n1} & \cdots & a_{nn} \end{vmatrix}>0. \qquad (1)$$

證 首先假設$a_{11}\neq 0$。於是二次齊式可表爲下列形式

$$\xi=\frac{1}{a_{11}}\left(\sum_{i=1}^{n}a_{1i}x_i\right)^2+\frac{1}{a_{11}}\xi_1,$$

$$\xi_1=\sum_{i,j=2}^{n}b_{ij}x_ix_j,\quad b_{ij}=a_{11}a_{ij}-a_{i1}a_{1j}.$$

要使得對於任意的不全等於零的x_i都有$\xi>0$，必需而充足的條件是$a_{11}>0$和對於任意的不全等於零的x_i $(i\geqslant 2)$都有$\xi_1>0$。這樣就把包含n個獨立變數的二次齊式ξ的問題歸到包含$n-1$個獨立變數的二次齊式ξ_1的問題了。因此我們可以用數學歸納法來證明這個定理。假

如條件(1)對於 $n-1$ 個變數是眞的，則 $\varepsilon_1>0$ 的條件是

$$b_{22}>0,\quad \begin{vmatrix} b_{22} & b_{23} \\ b_{32} & b_{33} \end{vmatrix}>0,\ \cdots,\quad \begin{vmatrix} b_{22} & \cdots & b_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ b_{n2} & \cdots & b_{nn} \end{vmatrix}>0. \tag{2}$$

對於一個數 m 滿足條件 $2\leqslant m\leqslant n$ 時，有

$$\begin{vmatrix} b_{22} & \cdots & b_{2m} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ b_{m2} & \cdots & b_{mm} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} a_{11}a_{22}-a_{21}a_{12} & \cdots & a_{11}a_{2m}-a_{21}a_{1m} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{11}a_{m2}-a_{m1}a_{12} & \cdots & a_{11}a_{mm}-a_{m1}a_{1m} \end{vmatrix} =$$

$$= \frac{1}{a_{11}} \begin{vmatrix} a_{11} & 0 & \cdots & 0 \\ a_{21} & a_{11}a_{22}-a_{21}a_{12} & \cdots & a_{11}a_{2m}-a_{21}a_{1m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{m1} & a_{11}a_{m2}-a_{m1}a_{12} & \cdots & a_{11}a_{mm}-a_{m1}a_{1m} \end{vmatrix} =$$

$$= \frac{1}{a_{11}} \begin{vmatrix} a_{11} & a_{11}a_{12} & \cdots & a_{11}a_{1m} \\ a_{21} & a_{11}a_{22} & \cdots & a_{11}a_{2m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{m1} & a_{11}a_{m2} & \cdots & a_{11}a_{mm} \end{vmatrix} = a_{11}^{m-2} \begin{vmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1m} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{m1} & \cdots & a_{mm} \end{vmatrix}.$$

以上計算說明由 $a_{11}>0$ 及(2)就可得到(1)。因此，假如(1)對 $n-1$ 個變數是眞的話，那末它對於 n 個變數也就是眞的。顯然對於 $n=1$ 時(1)是眞的，故(1)對於任何整數 n 都是眞的。

現在定理的證明還沒有完成，因爲還需要討論 $a_{11}\neq 0$ 的假設。假如 $a_{11}=0$，則在 $x_i=0$ $(i>1)$而 x_1 是任意的時將有 $\varepsilon=0$。這是與定理所給的前提，即只有在全部 $x_i=0$ 時才有 $\varepsilon=0$，相矛盾的。因此，必須 $a_{11}\neq 0$。這樣，定理就得到了完全的證明。

假如我們把 x_i 的次序重新安排，比如說，把 x_1 換爲 x_2，把 x_2 換爲 x_1，我們可以從(1)式看出，行列式 $|a_{ij}|$ 的所有主子式都必須是正的。這個結論的一個特殊情形是，對於一切 i 說，都有

$$a_{ii}>0. \tag{3}$$

這些條件(3)雖然也有 n 個，但他們不够決定是否 $\varepsilon>0$，因此他們不能用來代替(1)。

乙、拉格朗日乘子在有附加條件的極大和極小問題上的應用

問題 在有 m 個附加條件下：$\varphi_\nu(x_1,x_2,\cdots,x_n)=0$ $(\nu=1,2,\cdots,m)$，尋求函數 $f(x_1,x_2,\cdots,x_n)$ 是極值的條件。

一個函數的極大值或極小值稱爲它的極值。由於函數 f 的極大就是函數 $-f$ 的極小，我們只需要討論極小就够了。一個函數 $f(x_1,x_2,\cdots,x_n)$ 對某一組數值 $x_i=x_i^0$ 是極小，假如對於任意的正的或負的 δ_i 都有

$$\Delta f=f(x_1^0+\delta_1,\cdots,x_n^0+\delta_n)-f(x_1^0,\cdots,x_n^0)>0. \qquad (4)$$

假如(4)只是在 δ_i 變動於一個小的範圍內時成立，則 f 在 x_i^0 處是一個相對極小；假如 δ_i 的變動範圍沒有限制，則滿足(4)式的 f 在 x_i^0 處是一個絕對極小。凡絕對極小必同時也是相對極小。在全部 x_i 存在的範圍內可能有好幾個相對極小，但是只有其中最小的一個才是絕對極小。下面將只討論相對極小問題，因爲這有普遍的方法。至於絕對極小問題需要在不同情況下應用不同的方法。在 29 節討論范氏氣體性質時曾遇到絕對極小問題。將來在 47 節和 49 節要遇到同類問題。

現在討論相對極小問題，可以假定 δ_i 非常小，並爲簡單起見把 x_i^0 寫成 x_i。假設 f 能展開爲泰勒級數，則

$$\Delta f=f(x_1+\delta_1,\cdots,x_n+\delta_n)-f(x_1,\cdots,x_n)=\delta f+\frac{1}{2}\delta^2 f+\varepsilon,$$

其中 ε 是一數量級爲 δ_i^3 的小量，δf 和 $\delta^2 f$ 爲

$$\delta f=\sum_{i=1}^{n}\frac{\partial f}{\partial x_i}\delta_i,\quad \delta^2 f=\sum_{i,j}\frac{\partial^2 f}{\partial x_i\,\partial x_j}\delta_i\delta_j.$$

我們把附加條件也用泰勒級數展開爲

$$\Delta\varphi_\nu=\delta\varphi_\nu+\frac{1}{2}\delta^2\varphi_\nu+\eta_\nu=0,\quad (\nu=1,2,\cdots,m), \qquad (5)$$

其中 η_ν 的數量級爲 δ_i^3，而

$$\delta\varphi_\nu=\sum_i\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x_i}\delta_i,\quad \delta^2\varphi_\nu=\sum_{i,j}\frac{\partial^2\varphi_\nu}{\partial x_i\,\partial x_j}\delta_i\,\delta_j.$$

現在的問題是在附加條件(5)的情形下求 $\Delta f>0$ 的條件。引進 m 個乘子 λ_ν，乘(5)並加到 Δf 上去。由於 $\Delta\varphi_\nu=0$，有

$$\Delta f+\sum_\nu\lambda_\nu\,\Delta\varphi_\nu>0, \tag{6}$$

其中 δ_i 是任意的正的或負的小數，同時滿足(5)。顯然，(6)式在任意的 λ_ν 的情形下都是眞的，只要 $\Delta f>0$。這些任意的乘子 λ_ν 名爲拉格朗日乘子。

我們已經假定 δ_i 很小，那末(6)式左方的符號應當主要地由 δ_i 的一次項來決定，假如這些項不等於零的話。如果 x_i 的數値不在邊界，則 δ_i 可正可負，那末爲了要保證(6)式左方是正的，必須 δ_i 的一次項等於零。故

$$\delta f+\sum_{\nu=1}^{m}\lambda_\nu\,\delta\varphi_\nu=0,$$

或

$$\sum_i\left\{\frac{\partial f}{\partial x_i}+\sum_\nu\lambda_\nu\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x_i}\right\}\delta_i=0. \tag{7}$$

這些 δ_i 受 m 個條件(5)的限制，因此只有 $n-m$ 個是可以任意變的，比如說是最後的 $n-m$ 個：$\delta_{m+1},\delta_{m+2},\cdots,\delta_n$。現在這些 λ_ν 仍然是任意的，我們可以選擇他們使(7)式中前 m 個係數爲零，即

$$\frac{\partial f}{\partial x_i}+\sum_\nu\lambda_\nu\frac{\partial\varphi_\nu}{\partial x_i}=0\ (i=1,2,\cdots,m). \tag{8}$$

由於 φ_ν 是 m 個獨立的函數，我們可以安排 x_i 的次序使得

$$\frac{\partial(\varphi_1,\cdots,\varphi_m)}{\partial(x_1,\cdots,x_m)}$$

不等於零。在這個情形下就可從(8)式中解出 m 個 λ_ν 來而把 λ_ν 完全

確定。當 λ_ν 如此選定之後，(7)式化爲只含 $\delta_{m+1}, \cdots, \delta_n$ 的線性方程。由於這些 δ_i 是完全任意的，他們的係數必等於零，得

$$\frac{\partial f}{\partial x_i}+\sum_\nu \lambda_\nu \frac{\partial \varphi_\nu}{\partial x_i}=0 \quad (i=m+1, \cdots, n). \tag{8'}$$

方程(8)和(8′)可以從方程(7)中令每一個 δ_i 的係數爲零而得到，這就等於說，用了拉格朗日乘子之後，可以認爲全部 δ_i 都好像是任意的。

方程(8)和(8′)還只是使 f 爲穩定的條件，是極小的必需條件，但還不够決定 f 是否眞正是極小。爲了要判斷 f 究竟是否極小，我們必須回到不等式(6)。現在 δ_i 的一次項已經等於零，(6)式左方的符號主要地由 δ_i 的二次項決定。故

$$\delta^2 f+\sum_\nu \lambda_\nu \delta^2 \varphi_\nu>0, \tag{9}$$

其中 δ_i 是滿足(5)式的任意小量，而 λ_ν 是由(8)式所規定的。假如把(9)式左方中的 δ_i 用獨立的 δ_i 表示出來，就可應用(1)式而求得所需要的條件。但是在以後應用到熱力學的問題中，我們不採取選獨立 δ_i 的辦法，因爲這個辦法比較麻煩。我們在 48 節中將採用一個特殊的方法來求多元系平衡的穩定條件。關於單元系平衡的穩定條件，也需要採取類似的辦法，見 46 節。

*46. 單元系的穩定條件

一個單元系最多只能有三個共存相，因此我們假定所討論的單元系有三相存在：$\alpha=1, 2, 3$。設 s^α 和 v^α 爲 α 相的一個克分子的熵和體積，N^α 爲 α 相的克分子數，則總的熵、體積和克分子數爲

$$S=\sum_\alpha N^\alpha s^\alpha, \quad V=\sum_\alpha N^\alpha v^\alpha, \quad N=\sum_\alpha N^\alpha. \tag{1}$$

設 u^α 爲 α 相的一個克分子的內能，則 u^α 是 s^α 和 v^α 的函數，而總內能

爲

$$U=\sum_{\alpha} N^{\alpha}u^{\alpha}.$$

我們的目的是求在 S, V, N 不變的情形下，U 是極小的條件。

根據 45 節的理論，U 是極小的條件是

$$\delta U-T\,\delta S+p\,\delta V-\mu\,\delta N=0, \tag{2}$$

$$\delta^2U-T\,\delta^2S+p\,\delta^2V-\mu\,\delta^2N>0, \tag{3}$$

其中 T, p, μ 都是拉格朗日乘子，他們的物理意義是溫度，壓强，和化學勢。

由於 u^{α} 是 s^{α} 和 v^{α} 的函數，根據熱力學第二定律有

$$\delta u^{\alpha}=T^{\alpha}\,\delta s^{\alpha}-p^{\alpha}\,\delta v^{\alpha}, \tag{4}$$

其中 T^{α} 和 p^{α} 是 α 相的溫度和壓强。

今 $\delta U=\sum N^{\alpha}\,\delta u^{\alpha}+\sum u^{\alpha}\,\delta N^{\alpha}$, $\delta S=\sum N^{\alpha}\,\delta s^{\alpha}+\sum s^{\alpha}\,\delta N^{\alpha}$, …，

故在應用(4)到(2)之後，得

$$\sum_{\alpha} N^{\alpha}[(T^{\alpha}-T)\,\delta s^{\alpha}-(p^{\alpha}-p)\,\delta v^{\alpha}]+$$

$$+\sum_{\alpha}(u^{\alpha}-Ts^{\alpha}+pv^{\alpha}-\mu)\,\delta N^{\alpha}=0.$$

由此得平衡條件爲(即每個微分的係數都等於零)

$$T^{\alpha}=T,\quad p^{\alpha}=p,\quad u^{\alpha}-Ts^{\alpha}-pv^{\alpha}=\mu,\quad (\alpha=1,2,3). \tag{5}$$

最後一組方程可以寫爲

$$\mu^{\alpha}=\mu. \tag{5'}$$

這些方程就是我們熟悉的熱平衡、力學平衡和相變平衡條件。在 26 節中這些條件是從三個不同的平衡判據導出的，而現在則從單一個平衡判據應用拉格朗日乘子得到。拉格朗日乘子 T, p, μ 的物理意義從(5)和(5')中很明顯地看出。

其次從不等式(3)來研究穩定條件。現在有

$$\delta^2U=\sum N^\alpha\,\delta^2u^\alpha+2\sum\,\delta N^\alpha\,\delta u^\alpha+\sum u^\alpha\,\delta^2N^\alpha,\text{等},$$

又由(4)求微分得

$$\delta^2u^\alpha=T^\alpha\,\delta^2s^\alpha-p^\alpha\,\delta^2v^\alpha+\delta T^\alpha\,\delta s^\alpha-\delta p^\alpha\,\delta v^\alpha,$$

故(3)可化爲

$$\sum N^\alpha[(T^\alpha-T)\,\delta^2s^\alpha-(p^\alpha-p)\,\delta^2v^\alpha]+\sum N^\alpha(\delta T^\alpha\,\delta s^\alpha-\delta p^\alpha\,\delta v^\alpha)+$$
$$+2\sum\,\delta N^\alpha[(T^\alpha-T)\,\delta s^\alpha-(p^\alpha-p)\,\delta v^\alpha]+$$
$$+\sum(u^\alpha-Ts^\alpha+pv^\alpha-\mu)\,\delta^2N^\alpha>0.$$

應用(5)式之後,可簡化爲

$$\sum_\alpha N^\alpha(\delta T^\alpha\,\delta s^\alpha-\delta p^\alpha\,\delta v^\alpha)>0. \tag{6}$$

要進一步研究(6)式，我們將不採取利用(1)而消去非獨立微分的方法,因爲這個方法是很複雜的,而將採取另一步驟。

首先我們從平衡條件(5)看出，平衡態完全由强度量決定，因此假如在改變總的熵、體積和克分子數時,單單只改變了廣延量 N^α, 那末原來的平衡態將依然保持。所以(6)式對任意的正數 N^α 都應該是適合的。這樣就必須(6)式中每一項（指 α 爲一確定値的一項）都不能是負的(見 48 節中更詳細的討論),所以對每一 α 都有

$$\delta T^\alpha\,\delta s^\alpha-\delta p^\alpha\,\delta v^\alpha\geqslant 0. \tag{7}$$

現在(7)式中的變動就是完全任意的了，所以如果我們只考慮(7)式中不等號，就可直接應用 45 節的條件(1)。(7)式中的等號也還是可能的，只是不能使所有各相同時有等號，這是由於(6)式中沒有等號的緣故。關於(7)式中等號的問題研究起來比較麻煩，而且問題也比較特殊,我們不準備討論。

爲簡化以後的討論起見，我們將省去(7)式中的標記 α, 而了解所牽涉到的物理量都是指一個均匀系的，並且我們只討論不等號。因此(7)簡化爲

$$\delta T\,\delta s-\delta p\,\delta v>0. \tag{7'}$$

假如選 T 和 v 爲獨立變數，則

$$\delta s=\frac{\partial s}{\partial T}\,\delta T+\frac{\partial s}{\partial v}\delta v,\quad \delta p=\frac{\partial p}{\partial T}\,\delta T+\frac{\partial p}{\partial v}\,\delta v.$$

代入(7′)，得

$$\frac{\partial s}{\partial T}(\delta T)^2+\left(\frac{\partial s}{\partial v}-\frac{\partial p}{\partial T}\right)\delta T\,\delta v-\frac{\partial p}{\partial v}(\delta v)^2>0.$$

應用麥氏關係(18 節(7)式) $\frac{\partial s}{\partial v}=\frac{\partial p}{\partial T}$，及 (18 節(15) 式) $\frac{\partial s}{\partial T}=\frac{c_v}{T}$，可把不等式化爲

$$\frac{c_v}{T}(\delta T)^2-\frac{\partial p}{\partial v}(\delta v)^2>0. \tag{8}$$

要使(8)式對任意的 δT 和 δv 都適合，必有(因爲 $T>0$)

$$c_v>0,\quad \frac{\partial p}{\partial v}<0. \tag{9}$$

這兩個關係名爲平衡的穩定條件。第一個條件是，定體比熱是正的；第二個條件是，壓縮係數是正的。關於第二個條件，曾經在 29 節從力學的考慮方面討論過。

假如(9)中兩個條件都已經滿足，那末內能一定是極小，而平衡態將是穩定的，或是亞穩的。亞穩態是在有更穩定的平衡態的情形下，也就是說有更小的內能值時，才是可能的。

穩定條件還可表爲其他形式。假如選 s 和 p 爲獨立變數時，(7′)化爲

$$\left(\frac{\partial T}{\partial s}\right)_p(\delta s)^2-\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s(\delta p)^2>0, \tag{10}$$

而穩定條件爲(因爲 $(\partial T/\partial s)_p=T/c_p$)

$$c_p>0,\quad \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_s<0. \tag{11}$$

假如選 T 和 p 爲獨立變數時，(7′)化爲

$$\frac{c_p}{T}(\delta T)^2-2\frac{\partial v}{\partial T}\delta T\,\delta p-\frac{\partial v}{\partial p}(\delta p)^2>0, \tag{12}$$

而穩定條件爲 $$c_p>0,\quad \frac{c_p}{T}\frac{\partial v}{\partial p}+\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)^2<0. \tag{13}$$

*47. 單元系的共存相的個數

當總的熵、體積、和克分子數給定之後，上節中的方程(1)和(5)足够確定未知數 $N^\alpha, s^\alpha, v^\alpha, T, p, \mu$, 而 u^α 則認爲是 s^α 和 v^α 的函數。但是這樣求得的解不是唯一的，因爲共存相的個數可以由 1 到 3 都行。本節的目的是研究各個不同的共存相數的解中，哪一個解相當於穩定平衡，也就是說，哪一個解相當於內能的絕對極小值①。

要使求得的解有實際意義，求得的 N^α 必須不是負的。顯然只有一相的解，從這一點看來，總是可能的。在這個情形下，假如物體系完全處在 α 相，則

$$N^\alpha=N,\quad s^\alpha=S/N=s,\quad v^\alpha=V/N=v. \tag{1}$$

把(1)式中的 s^α 和 v^α 代入平衡條件就定出了 T, p, μ。假如物體系完全處在 β 相，則 $N^\beta, s^\beta, v^\beta$ 將與(1)式所給的相同，但 T, p, μ 的數值將不一樣，因爲 u^β 函數與 u^α 函數不同。

假如有兩相 α 和 β, 則給定條件爲

$$n^\alpha s^\alpha+n^\beta s^\beta=s,\quad n^\alpha v^\alpha+n^\beta v^\beta=v,\quad n^\alpha+n^\beta=1, \tag{2}$$

其中 $n^\alpha=N^\alpha/N, n^\beta=N^\beta/N, s=S/N, v=V/N$。平衡條件爲

$$T^\alpha=T^\beta=T,\quad p^\alpha=p^\beta=p,\quad \mu^\alpha=\mu^\beta=\mu. \tag{3}$$

由(3)式可確定 $s^\alpha, s^\beta, v^\alpha, v^\beta, p, \mu$ 爲單一變數 T 的函數，然後 T 及 n^α, n^β 則由給定條件 (2) 確定。但是只有在所求得的 n^α 和 n^β 不是負數時才是允許的，因此 s 和 v 的數值不能任意地給定。由(2)式看出，s 的數值必須介於 s^α 與 s^β 之間，v 的數值必須介於 v^α 和 v^β 之間。現在，根據(3)，$s^\alpha, s^\beta, v^\alpha, v^\beta$ 都是一個變數 T 的函數，所以 s 和 v 的許可值必在

① 本節的理論是根據普朗克的理論改寫的，見 Planck, *Thermodynamik*, § 193—§ 196。

下列兩曲線之間：

$$s=s^{\alpha},\quad v=v^{\alpha}\ (4a);\quad s=s^{\beta},\quad v=v^{\beta}.\ (4b)$$

這兩個曲線的方程都是參數方程，以 T 爲參數，而曲線是在用 s 和 v 爲坐標的平面上的曲線。圖 31 中的 AK 代表曲線 $(4a)$，BK 代表曲線 $(4b)$。在 AKB 區域內，物體系可有兩相存在，而在這個區域之外就只有一相存在。我們故意把 AK 和 BK 兩個曲線在 K 點接起來，這一點 K 就是 α 相與 β 相轉變的臨界點。當 α 是氣相而 β 是液相時，實際情形正是如此。同樣的考慮也得到了另外幾個曲線 BL, CL', CM, AM'，當 s 和 v 處在 BL 和 CL' 之間時，物體系可有兩相 β 和 γ 存在；當 s 和 v 處在 CM 和 AM' 之間時，物體系可有兩相 γ 和 α 存在。

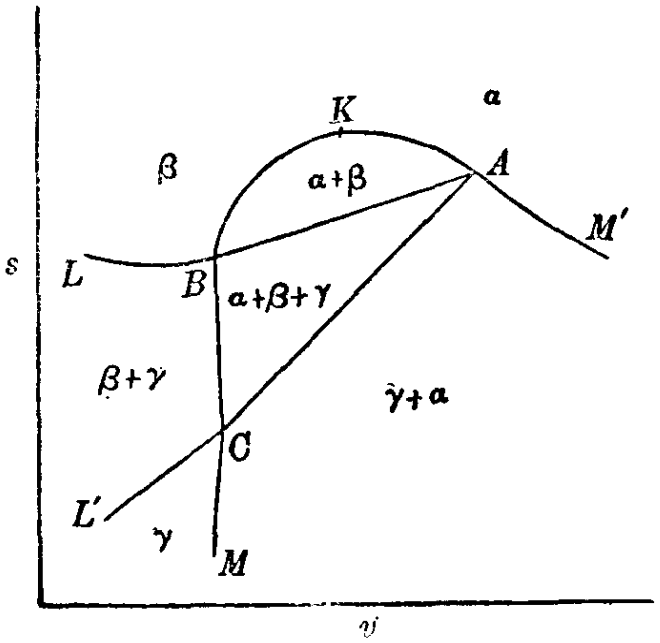

圖 31. 單元系的熵、體積圖。

現在假設物體系有三相 α, β, γ。給定條件及平衡條件各爲

$$n^{\alpha}s^{\alpha}+n^{\beta}s^{\beta}+n^{\gamma}s^{\gamma}=s,\quad n^{\alpha}v^{\alpha}+n^{\beta}v^{\beta}+n^{\gamma}v^{\gamma}=v,$$

$$n^{\alpha}+n^{\beta}+n^{\gamma}=1; \tag{5}$$

$$T^{\alpha}=T^{\beta}=\tau^{\gamma}=T,\quad p^{\alpha}=p^{\beta}=p^{\gamma}=p,\quad \mu^{\alpha}=\mu^{\beta}=\mu^{\gamma}=\mu, \tag{6}$$

其中 $n^{\alpha}=N^{\alpha}/N$, $n^{\beta}=N^{\beta}/N$, $n^{\gamma}=N^{\gamma}/N$, $s=S/N$, $v=V/N$。在(6)中的九個方程把九個變數 $s^{\alpha}, v^{\alpha}, T, p, \mu$ 等的數值完全確定，然後(5)式確定 $n^{\alpha}, n^{\beta}, n^{\gamma}$ 的數值。(5)式可利用行列式解出爲

$$\begin{vmatrix} s & v & 1 \\ s^{\beta} & v^{\beta} & 1 \\ s^{\gamma} & v^{\gamma} & 1 \end{vmatrix}\frac{1}{n^{\alpha}}=\begin{vmatrix} s^{\alpha} & v^{\alpha} & 1 \\ s & v & 1 \\ s^{\gamma} & v^{\gamma} & 1 \end{vmatrix}\frac{1}{n^{\beta}}=\begin{vmatrix} s^{\alpha} & v^{\alpha} & 1 \\ s^{\beta} & v^{\beta} & 1 \\ s & v & 1 \end{vmatrix}\frac{1}{n^{\gamma}}=\begin{vmatrix} s^{\alpha} & v^{\alpha} & 1 \\ s^{\beta} & v^{\beta} & 1 \\ s^{\gamma} & v^{\gamma} & 1 \end{vmatrix}. \tag{7}$$

在最右方的行列式等於三角形 ABC 的面積的二倍，ABC 三點的坐標各爲$(s^\alpha, v^\alpha), (s^\beta, v^\beta), (s^\gamma, v^\gamma)$。當 ABC 的次序是順時針的時，行列式的值是正的，否則是負的。由此從(7)式可以看出，當一點 P 的坐標 s, v 使 n^α 爲正時，必須 P 與 A 處在 BC 線的同一邊。所以，只有在三角形 ABC 裏面的那些點才能使所有 $n^\alpha, n^\beta, n^\gamma$ 同時都是正的。

現在可以看出，整個(s, v)平面分爲七個區域，其中有三個區域只能有一相存在，有另外三個區域能有兩相存在，只有一個區域(在三角形 ABC 內)能有三相共存。相當於一相的解 (1) 在所有七個區域都是可能的；由於 α, β, γ 三個區域是互相隔離的，我們假設這個解在這三個區域是一個統一的解在不同地區的具體表現，這一個統一的解是連續的。相當於兩相的解 (2) 在三角形內也是可能的。我們必須確定在一給定區域內，究竟哪一個解相當於穩定平衡。

設相當於三種解(1), (2), (5)的一個克分子內能分別爲 u_1, u_2, u_3，則

$$u_1 = u^\alpha, \quad u_2 = n^\alpha u^\alpha + n^\beta u^\beta, \quad u_3 = n^\alpha u^\alpha + n^\beta u^\beta + n^\gamma u^\gamma. \tag{8}$$

我們將證明，當 u_1 和 u_2 在某一區域同時是可能的時，u_2 永遠比 u_1 小，因而有兩相共存的解相當於比一相更穩定的平衡。其次將證明，在三角形 ABC 內，三個解雖然都是可能的，但有 $u_1 > u_2 > u_3$，故三相共存的解相當於最穩定的平衡。

讓我們首先來比較 u_1 和 u_2。顯然，u_1 和 u_2 作爲(u, s, v)空間的兩個曲面，只能在邊界線 AK 等上相交。假如能證明在 AK 附近的點有 $u_1 > u_2$，那末由於 u_1 和 u_2 不再相交，在其他地點必然也是 $u_1 > u_2$。因此我們只需要計算在離 AK 無限近的點處 $u_1 - u_2$ 的數值。由於在 AK 上 $u_1 = u_2$，故在$(s^\alpha + \delta s, v^\alpha + \delta v)$點，有

$$u_1 - u_2 = \delta u_1 - \delta u_2 + \frac{1}{2}(\delta^2 u_1 - \delta^2 u_2) + \cdots. \tag{9}$$

先計算第一級微分。可證明

$$\delta u_1 = \delta u^\alpha = T^\alpha \, \delta s - p^\alpha \, \delta v = T_1 \, \delta s - p_1 \, \delta v,$$

其中 T_1 和 p_1 是解(1)的溫度和壓强。現在計算 δu_2。由(2)得

$$\left.\begin{aligned} n^\alpha\,\delta s^\alpha+n^\beta\,\delta s^\beta+s^\alpha\,\delta n^\alpha+s^\beta\,\delta n^\beta&=\delta s,\\ n^\alpha\,\delta v^\alpha+n^\beta\,\delta v^\beta+v^\alpha\,\delta n^\alpha+v^\beta\,\delta n^\beta&=\delta v,\\ \delta n^\alpha+\delta n^\beta&=0.\end{aligned}\right\}\tag{10}$$

假如給(3)式中的 T, p, μ 脚註 2，用 T_2 乘(10)的第一方程，用 $-p_2$ 乘第二方程，用 μ_2 乘第三方程，相加，並用(3)式化簡，得

$$\delta u_2=n^\alpha\,\delta u^\alpha+n^\beta\,\delta u^\beta+u^\alpha\,\delta n^\alpha+u^\beta\,\delta n^\beta=T_2\,\delta s-p_2\,\delta v.\tag{11}$$

與 δu_1 比較，並注意在 AK 上有 $T_1=T_2$, $p_1=p_2$, 看出 $\delta u_1=\delta u_2$。這個結果說明兩個曲面 u_1 和 u_2 在相交線 AK 上相切。

其次計算第二級微分。爲計算簡單起見，選 s 和 v 爲獨立變數，因之 $\delta^2 s=0$, $\delta^2 v=0$。於是得

$$\delta^2 u_1=\delta T_1\,\delta s-\delta p_1\,\delta v.$$

我們將把一切微分通過 δT_1 和 δv 表達出來。因此，對於 u_1 這個解說，有

$$\delta s=\frac{c_v^\alpha}{T}\delta T_1+\frac{\partial p^\alpha}{\partial T^\alpha}\,\delta v,\tag{12}$$

也還有類似的式子 δp_1。代入 $\delta^2 u_1$ (參考前節(8)式)，得

$$\delta^2 u_1=\frac{c_v^\alpha}{T}(\delta T_1)^2-\frac{\partial p^\alpha}{\partial v^\alpha}(\delta v)^2.$$

關於 u_2 的第二級微分，我們由(11)求得

$$\delta^2 u_2=\delta T_2\,\delta s-\delta p_2\,\delta v.$$

我們將把一切微分通過 δT_2 和 δv 表達出來。由(3)的最後方程可求得(這就是克拉珀龍方程)

$$(s^\alpha-s^\beta)\,\delta T_2=(v^\alpha-v^\beta)\,\delta p_2.$$

由(3)得知 $s^\alpha, s^\beta, v^\alpha, v^\beta, T_2, p_2, \mu_2$ 中只有一個是獨立變數，這可選爲 T_2，並令

$$\delta v^\alpha=\omega\,\delta T_2.\tag{13}$$

於是得

$$\delta p_2=\delta p^\alpha=\frac{\partial p^\alpha}{\partial T^\alpha}\,\delta T^\alpha+\frac{\partial p^\alpha}{\partial v^\alpha}\delta v^\alpha=\left(\frac{\partial p^\alpha}{\partial T^\alpha}+\frac{\partial p^\alpha}{\partial v^\alpha}\omega\right)\delta T_2,$$

由此利用克拉珀龍方程得

$$\frac{s^\alpha - s^\beta}{v^\alpha - v^\beta} = \frac{\partial p^\alpha}{\partial T^\alpha} + \frac{\partial p^\alpha}{\partial v^\alpha}\omega. \tag{13'}$$

這是確定 ω 的方程。同樣計算求得

$$\delta s^\alpha = \frac{\partial s^\alpha}{\partial T^\alpha}\,\delta T_2 + \frac{\partial s^\alpha}{\partial v^\alpha}\,\delta v^\alpha = \left(\frac{c_v^\alpha}{T} + \frac{\partial p^\alpha}{\partial T^\alpha}\omega\right)\delta T_2.$$

由於在 AK 上 $n^\alpha = 1, n^\beta = 0$, 故由(10)得

$$\frac{\delta s - \delta s^\alpha}{s^\alpha - s^\beta} = \frac{\delta v - \delta v^\alpha}{v^\alpha - v^\beta} = \delta n^\alpha = -\delta n^\beta. \tag{14}$$

由此求得

$$\delta s - \frac{s^\alpha - s^\beta}{v^\alpha - v^\beta}\delta v = \left(\frac{c_v^\alpha}{T} - \frac{\partial p^\alpha}{\partial v^\alpha}\omega^2\right)\delta T_2, \tag{15}$$

$$\delta^2 u_2 = \left(\frac{c_v^\alpha}{T} - \frac{\partial p^\alpha}{\partial v^\alpha}\omega^2\right)(\delta T_2)^2.$$

由(12)和(15)中消去 δs, 得 δT_1 與 δT_2 的關係爲

$$\delta T_1 = \left(1 - \frac{\omega^2 T}{c_v^\alpha}\frac{\partial p^\alpha}{\partial v^\alpha}\right)\delta T_2 + \frac{\omega T}{c_v^\alpha}\frac{\partial p^\alpha}{\partial v^\alpha}\,\delta v.$$

代入 u_1 的第二級微分, 然後減去 $\delta^2 u_2$, 得

$$\delta^2 u_1 - \delta^2 u_2 = -\frac{\partial p^\alpha}{\partial v^\alpha}\left(1 - \frac{\omega^2 T}{c_v^\alpha}\frac{\partial p^\alpha}{\partial v^\alpha}\right)(\omega\,\delta T_2 - \delta v)^2.$$

由平衡的穩定條件(見上節(9)式)得知這個方程的右方永遠是正的, 因此在 AK 的附近恆有 $u_1 > u_2$。同樣的證明也適用於曲線 $BK, BL,$ 等的附近, 也得到相同的結論 $u_1 > u_2$。由此可得出結論, 凡是 u_2 存在的區域, 都有 $u_1 > u_2$, 因此兩相共存的情形如果是可能時, 總比一相要更穩定。

曲面 u_2 是下列單參數族的直線所構成的:

$$\frac{s - s^\alpha}{s^\alpha - s^\beta} = \frac{v - v^\alpha}{v^\alpha - v^\beta} = \frac{u - u^\alpha}{u^\alpha - u^\beta}. \tag{16}$$

這些方程可以從(2)中消去 n^α 和 n^β 而得到。這條直線把 AK 和 BK 兩個曲線上的相同溫度和壓強的點聯結起來。由(3)式可知這條直線只依賴於一個單一參數 T_2。方程(2)和(8)中的第二個方程是曲面(2)的

參數方程，以 n^α 及 T_2 爲參數。在 T_2 不變時，這些方程也是直線(16)的參數方程，以 n^α 爲參數。可證明 u_2 是可展曲面，也就是說，它是單參數族的平面的包絡面。這個結論可從(16)式改爲下列兩個方程得到

$$u-u^\alpha-T(s-s^\alpha)+p(v-v^\alpha)=0, \tag{17}$$

$$(v^\alpha-v^\beta)(s-s^\alpha)-(s^\alpha-s^\beta)(v-v^\alpha)=0. \tag{18}$$

第一個方程(17)可由(16)或(2)利用(3)而得到，但是爲了簡單起見，用 T 和 p 代替 T_2 和 p_2。第二個方程(18)可由(16)得到。這兩個方程代表兩個單參數族的平面，以 T 爲參數。因爲

$$\delta u^\alpha=T\,\delta s^\alpha-p\,\delta v^\alpha \quad 及 \quad (s^\alpha-s^\beta)\delta T=(v^\alpha-v^\beta)\,\delta p,$$

故(18)式是由(17)式對參數微分而得到的，所以從(17)和(18)消去參數 T 而得到的曲面就是(17)平面族的包絡面。

最後比較 u_2 和 u_3。在三角形 ABC 之內，這兩個解 u_2 和 u_3 都是可能的。我們要證明 $u_2>u_3$，與證明 $u_1>u_2$ 一樣，只需要計算在 AB 邊附近 $\delta u_2-\delta u_3$ 及 $\delta^2u_2-\delta^2u_3$ 就够了。設三相點的 T, p, μ 用一脚註 3 表示，則由於 T_3 等都是常數，得

$$\delta u_3=T_3\delta s-p_3\delta v.$$

在 AB 邊上有 $n'=0$，故由(3)及(6)得 $T_2=T_3$, $p_2=p_3$。故 $\delta u_2=\delta u_3$。今 T_3 及 p_3 均爲常數，故 $\delta^2u_3=0$，而

$$\delta^2u_2-\delta^2u_3=\delta T_2\delta s-\delta p_2\delta v.$$

這個式子的右方可照前法化簡，而把 δp_2, δs^α, δv^α 均用 δT_2 表示出來。引進一量 ω'，其定義爲 $\delta v^\beta=\omega'\delta T_2$，則 δs^β 可表成類似於前所得到的 δs^α 的式子。代入(10)求得

$$\delta s-\frac{s^\alpha-s^\beta}{v^\alpha-v^\beta}\delta v=\eta\delta T_2,$$

其中

$$\eta=n^\alpha\left(\frac{c_v{}^\alpha}{T}-\frac{\partial p^\alpha}{\partial v^\alpha}\omega^2\right)+n^\beta\left(\frac{c_v{}^\beta}{T}-\frac{\partial p^\beta}{\partial v^\beta}\omega'^2\right).$$

於是有

$$\delta^2u_2-\delta^2u_3=\eta(\delta T_2)^2.$$

由穩定條件得知 η 永遠是正的，因此得 $u_2>u_3$。由此得出結論，在三角形 ABC 內三相共存較兩相爲更穩定。

解 u_3 代表一平面通過三點 $(s^\alpha, v^\alpha, u^\alpha)$, $(s^\beta, v^\beta, u^\beta)$, $(s^\gamma, v^\gamma, u^\gamma)$。這個平面的參數方程是(5)及(8)的第三式，以 $n^\alpha, n^\beta, n^\gamma$ 爲參數。這個平面與 u_2 曲面相切的線在 (s, v) 平面上的投影就是三角形 ABC 的三邊。利用(6)消去這些 n^α，得平面方程爲(省去脚註 3)

$$u-Ts+pv=\mu. \tag{19}$$

*48. 多元系的穩定條件

考慮一個普遍的複相系，含有 k 個組元同 σ 個相①。要物體系在平衡態，需要在 S, V, N_i 不變的情形下，U 是極小。S, V, N_i 由下式規定：

$$S=\sum_\alpha S^\alpha,\ V=\sum_\alpha V^\alpha,\ N_i=\sum_\alpha N_i^\alpha,\ (i=1, 2, \cdots, k). \tag{1}$$

根據 45 節的理論，U 是極小的條件是

$$\delta U-T\delta S+p\delta V-\sum\mu_i\delta N_i=0, \tag{2}$$

$$\delta^2U-T\delta^2S+p\delta^2V-\sum\mu_i\delta^2N_i>0, \tag{3}$$

其中 T, p, μ_i 是拉格朗日乘子，等於平衡態的溫度，壓强及化學勢。由 $U=\sum_\alpha U^\alpha$ 得 $\delta U=\sum_\alpha \delta U^\alpha$。但

$$\delta U^\alpha=T^\alpha\delta S^\alpha-p^\alpha\delta V^\alpha+\sum_i\mu_i^\alpha\delta N_i^\alpha. \tag{4}$$

代入(2)式，得

$$\sum_\alpha\{(T^\alpha-T)\,\delta S^\alpha-(p^\alpha-p)\delta V^\alpha\}+\sum_{\alpha,i}(\mu_i^\alpha-\mu_i)\delta N_i^\alpha=0.$$

由此得平衡條件爲

① 本節理論見王竹溪，中國物理學報，7(1943), 144—153。

$$T^\alpha=T,\ p^\alpha=p,\ \mu_i{}^\alpha=\mu_i,\ (i=1,2,\cdots,k;\alpha=1,2,\cdots,\sigma). \qquad (5)$$

這些條件與 26 節和 36 節所得到的相同，但是以前是由幾種不同的平衡判據得到的，而現在則是由單一平衡判據得到的。

現在討論如何由(3)求穩定條件。引進平均克分子變數 $u^\alpha, s^\alpha, v^\alpha$，其定義爲 $u^\alpha=U^\alpha/N^\alpha$，等，其中 $N^\alpha=\sum_i N_i^\alpha$。在(4)式中令 $U^\alpha=N^\alpha u^\alpha$，$S^\alpha=N^\alpha s^\alpha,\cdots$，並應用齊次函數條件：

$$U^\alpha=T^\alpha S^\alpha-p^\alpha V^\alpha+\sum_i \mu_i{}^\alpha N_i{}^\alpha,$$

得

$$\delta u^\alpha=T^\alpha\delta s^\alpha-p^\alpha\delta v^\alpha+\sum_i \mu_i{}^\alpha\delta x_i{}^\alpha, \qquad (6)$$

其中 $x_i{}^\alpha=N_i{}^\alpha/N^\alpha$ 是組元 i 在 α 相的克分子分數。由(6)式得第二級微分爲

$$\delta^2u^\alpha=T^\alpha\delta^2s^\alpha-p^\alpha\delta^2v^\alpha+\sum_i \mu_i^\alpha\delta^2x_i^\alpha+$$

$$+\delta T^\alpha\delta s^\alpha-\delta p^\alpha\delta v^\alpha+\sum\delta\mu_i^\alpha\delta x_i^\alpha. \qquad (7)$$

令

$$\delta^2U=\sum_\alpha\delta^2(N^\alpha u^\alpha)=\sum_\alpha(N^\alpha\delta^2u^\alpha+2\delta N^\alpha\delta u^\alpha+u^\alpha\delta^2N^\alpha),$$

$$\delta^2S=\sum_\alpha(N^\alpha\delta^2s^\alpha+2\delta N^\alpha\delta s^\alpha+s^\alpha\delta^2N^\alpha),\cdots.$$

代入(3)，並應用(5)，(6)，(7)，得

$$\sum_\alpha N^\alpha(\delta T^\alpha\delta s^\alpha-\delta p^\alpha\delta v^\alpha+\sum_i\delta\mu_i^\alpha\delta x_i^\alpha)>0. \qquad (8)$$

現在，和在 46 節一樣，由平衡條件(5)只牽涉到强度量的事實，看出當强度量不變，而在改變條件(1)的數值時只變廣延量 N^α，平衡仍然能保持。因此，條件(8)應對任意的 N^α 都是正確的，所以對於任一相 α 必有

$$\delta T^{\alpha}\delta s^{\alpha}-\delta p^{\alpha}\delta v^{\alpha}+\sum_{i}\delta\mu_{i}^{\alpha}\delta x_{i}^{\alpha}\geqslant 0. \qquad (8')$$

在這個式子中的等號不能同時出現於所有各相。顯然由(8′)馬上可推出(8),所以(8′)是(8)的充足條件(包含有等號不同時出現的條件在內)。要嚴格證明(8′)是(8)的必需條件,我們可以採取下述方法。假如(8′)對於某一相β不眞,我們可以選$N^{\alpha}=0$對$\alpha\neq\beta$和$\alpha\neq\gamma$都適合,就是說只有兩相的N,即N^{β}和N^{γ}不等於零,γ是任一不同於β的相。當所有的N^{α}都不變時,由(1)是常數的條件得

$$N^{\beta}\delta s^{\beta}+N^{\gamma}\delta s^{\gamma}=0,\quad N^{\beta}\delta v^{\beta}+N^{\gamma}\delta v^{\gamma}=0,\quad N^{\beta}\delta x_{i}^{\beta}+N^{\gamma}\delta x_{i}^{\gamma}=0.$$

把(8′)式的左方在$\alpha=\beta$時寫成$(N^{\gamma}\rho)^{2}\xi^{\beta}$,其中$\rho$是無窮小量,$\xi^{\beta}$是$\delta s^{\beta}/N^{\gamma}\rho,\ \delta v^{\beta}/N^{\gamma}\rho,\ \delta x_{i}^{\beta}/N^{\gamma}\rho$的二次齊式。這樣,(8)式的左方就變爲

$$N^{\beta}N^{\gamma}\rho^{2}(N^{\beta}\xi^{\gamma}+N^{\gamma}\xi^{\beta}),$$

其中ξ^{γ}是$\delta s^{\gamma}/N^{\beta}\rho,\ \delta v^{\gamma}/N^{\beta}\rho,\ \delta x_{i}^{\gamma}/N^{\beta}\rho$的二次齊式。假如對於某一組數值$\delta s^{\beta}/N^{\gamma}\rho=-\delta s^{\gamma}/N^{\beta}\rho$,$\delta v^{\beta}/N^{\gamma}\rho=-\delta v^{\gamma}/N^{\beta}\rho$,$\delta x_{i}^{\beta}/N^{\gamma}\rho=-\delta x_{i}^{\gamma}/N^{\beta}\rho$,有$\xi^{\beta}<0$,則有兩種可能:一種是$\xi^{\gamma}>0$,在這種情形下可選$N^{\beta}=-\frac{1}{2}N^{\gamma}\xi^{\beta}/\xi^{\gamma}$使(8)式左方成爲負的。一種是$\xi^{\gamma}\leqslant 0$,在這種情形下,(8)式左方也是負的。因此,假如(8′)不眞,(8)也不能成立。所以(8′)是(8)的必需條件。

在只有一相時上面的論據不能成立。但是當我們注意到在一個均勻系還沒有達到內部平衡時,必須把它分爲許多小部分,使每一小部分可以認爲近似地達到了內部平衡,這些小部分就構成不同的相。這樣看來,上面的論據是普遍適用的。

現在討論如何從(8′)導出穩定條件。我們將僅僅考慮不等號,並且爲簡單起見,省去α標記。因此從下式出發:

$$\delta T\delta s-\delta p\delta v+\sum_{i}\delta\mu_{i}\delta x_{i}>0, \qquad (9)$$

其中各變數都是指均勻系的。我們把$\delta\varepsilon,\ \delta v,\ \delta\mu_{i}$通過$\delta T,\ \delta p,\ \delta x_{i}$表達

出來。由

$$\delta S=\frac{\partial S}{\partial T}\delta T+\frac{\partial S}{\partial p}\delta p+\sum_i\frac{\partial S}{\partial N_i}\delta N_i,$$

應用 $S=Ns$, $N_i=Nx_i$, $\partial S/\partial N_i=s_i$ 及下列各關係

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=\frac{C_p}{T}=\frac{Nc_p}{T},\quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=-N\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

$$s=\sum_i x_i\ s_i,$$

得

$$\delta s=\frac{c_p}{T}\delta T-\frac{\partial v}{\partial T}\delta p+\sum_i s_i\ \delta x_i. \tag{10}$$

同樣由 δV 的式子，應用 $V=Nv$ 等關係，得

$$\delta v=\frac{\partial v}{\partial T}\delta T+\frac{\partial v}{\partial p}\delta p+\sum_i v_i\ \delta x_i. \tag{11}$$

最後有

$$\delta\mu_i=\frac{\partial\mu_i}{\partial T}\delta T+\frac{\partial\mu_i}{\partial p}\delta p+\sum_j\frac{\partial\mu_i}{\partial N_j}\delta N_j.$$

在 44 節中證明了這個式子可以化成下列形式(44 節(11)式)

$$\delta\mu_i=-s_i\delta T+v_i\delta p+\sum_j\psi_{ij}\ \delta x_j, \tag{12}$$

其中 $\psi_{ij}=N\partial\mu_i/\partial N_j$, $(N=\Sigma N_i)$, 滿足下列關係

$$\psi_{ij}=\psi_{ji},\qquad \sum_j x_j\ \psi_{ji}=0. \tag{13}$$

把(10), (11), (12)代入(9)式，得

$$\frac{c_p}{T}(\delta T)^2-2\frac{\partial v}{\partial T}\delta T\ \delta p-\frac{\partial v}{\partial p}(\delta p)^2+\Psi>0, \tag{14}$$

其中

$$\Psi=\sum_{i,j=1}^{k}\psi_{ij}\ \delta x_i\ \delta x_j.$$

由於 δT, δp 與 δx_i 是互相獨立的，(14)可分爲兩部分：

$$\frac{c_p}{T}(\delta T)^2-2\frac{\partial v}{\partial T}\delta T\,\delta p-\frac{\partial v}{\partial p}(\delta p)^2>0, \tag{15}$$

$$\Psi=\sum_{i,j=1}^{k}\psi_{ij}\,\delta x_i\,\delta x_j>0. \tag{16}$$

第一個式子(15)與單元系的公式一樣(見 46 節(12)式)，因此得到同樣的穩定條件(見 46 節(13)式)

$$c_p>0, \qquad \frac{c_p}{T}\frac{\partial v}{\partial p}+\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)^2<0. \tag{17}$$

現在討論第二個式子 (16)。先考慮二元系。在這個情形下有 (見 42 節)

$$\left.\begin{aligned} &x_1=1-x, \quad x_2=x, \quad \psi_{11}=x^2\varphi,\\ &\psi_{12}=\psi_{21}=-x(1-x)\varphi, \quad \psi_{22}=(1-x)^2\varphi. \end{aligned}\right\} \tag{18}$$

代入(16)，得 $$\Psi=\varphi(\delta x)^2>0.$$

由此得 $$\varphi>0. \tag{19}$$

這是二元系比單元系多有的一個穩定條件，這個條件在 42 節討論二元系的相圖時曾經應用過。

現在討論有 k 個組元的普遍情形。在普遍情形下，由於 δx_i 之間有下列關係

$$\sum_i\delta x_i=0, \tag{20}$$

他們之中只有 $k-1$ 個是獨立的，因此在 (16) 式我們不能直接應用 45 節關於恆正二次齊式的定理。但是我們不準備應用(20)式消去 δx_i 中的一個，因爲這樣做會引到很複雜的結果。我們將採用克羅內刻的方法① 來簡化(16)式。由於 ψ_{ij} 要滿足(13)式，故方陣 (ψ_{ij}) 的秩最多是 $k-1$，因而可以應用克羅內刻的方法。這個方法是引進一組新的變數 $\eta_1, \eta_2, \cdots, \eta_{k-1}$，和 η 來代替 δx_i，使得 Ψ 變爲只含有 $k-1$ 個變數 $\eta_1, \cdots,$

① 見 M. Bôcher, *Higher Algebra*, p. 139。

η_{k-1} 的二次齊式。假設 $x_k \neq 0$, 可以令

$$\delta x_k = x_k \eta, \qquad \delta x_i = \eta_i + x_i \eta, \ (i<k). \tag{21}$$

代入(16), 經過演算, 並應用(13)式, 得

$$\Psi = \sum_{i,j=1}^{k-1} \psi_{ij}\, \eta_i\, \eta_j > 0. \tag{22}$$

現在 η_i 都是獨立的了, 可以應用 45 節關於恆正二次齊式的定理, 得

$$\psi_{11}>0, \begin{vmatrix} \psi_{11} & \psi_{12} \\ \psi_{21} & \psi_{22} \end{vmatrix} >0, \cdots, \begin{vmatrix} \psi_{11} & \cdots & \psi_{1,k-1} \\ \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_{k-1,1} & \cdots & \psi_{k-1,k-1} \end{vmatrix} >0. \tag{23}$$

這些條件就是多元系比單元系多有的穩定條件。很顯然, 由於(13)的條件, ψ_{ij} 是線性相關的, 因而有

$$\begin{vmatrix} \psi_{11} \cdots \psi_{1k} \\ \cdots\cdots \\ \psi_{k1} \cdots \psi_{kk} \end{vmatrix} = 0. \tag{24}$$

條件(23)又可寫成下列形式

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1}>0, \frac{\partial(\mu_1, \mu_2)}{\partial(N_1, N_2)}>0, \cdots, \frac{\partial(\mu_1, \cdots, \mu_{k-1})}{\partial(N_1, \cdots, N_{k-1})}>0. \tag{25}$$

顯然任何一個組元都可稱爲第一組元, 那末由 (25) 的第一式就可得到, 對於每一個 i 說都有

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i}\right)_{T, p, N_1, \cdots, N_k} >0, \ (i=1, 2, \cdots, k). \tag{26}$$

但是這些條件, 雖然有 k 個, 却不足以使 $\Psi>0$, 因此他們不能代替(25)而成爲穩定條件。

現在把穩定條件表爲其他形式。引進簡化符號 Ψ_l:

$$\Psi_l = \frac{\partial(\mu_1, \cdots, \mu_l)}{\partial(N_1, \cdots, N_l)}. \tag{27}$$

於是(25)可簡寫爲

$$\Psi_l>0, \ (l=1, 2, \cdots, k-1). \tag{25'}$$

在下列方程中(設 T 和 p 都固定不變)

$$d\mu_i=\sum_{j=1}^{k}\frac{\partial\mu_i}{\partial N_j}dN_j,\quad (i=1,2,\cdots,l),$$

解出 dN_l, 得

$$\Psi_l dN_l=\begin{vmatrix}\frac{\partial\mu_1}{\partial N_1}\cdots\frac{\partial\mu_1}{\partial N_{l-1}} & d\mu_1-\sum_{j>l}\frac{\partial\mu_1}{\partial N_j}dN_j\\ \cdots\cdots & \cdots\cdots\\ \frac{\partial\mu_l}{\partial N_1}\cdots\frac{\partial\mu_l}{\partial N_{l-1}} & d\mu_l-\sum_{j>l}\frac{\partial\mu_l}{\partial N_j}dN_j\end{vmatrix}.$$

把行列式展開以後,可把 $d\mu_l$ 表爲 $d\mu_1,\cdots,d\mu_{l-1},dN_l,dN_{l+1},\cdots,dN_k$ 的線性組合,這樣就可把 μ_l 作爲 $\mu_1,\mu_2,\cdots,\mu_{l-1},N_l,\cdots,N_k$ 的函數。由此得

$$\left(\frac{\partial\mu_l}{\partial N_l}\right)_{\mu_1,\cdots,\mu_{l-1}N_{l+1},\cdots,N_k}=\frac{\Psi_l}{\Psi_{l-1}}.\qquad(28)$$

由此可見條件(25′)可由下列條件來替代:

$$\left(\frac{\partial\mu_l}{\partial N_l}\right)_{T,p,\mu_1,\cdots,\mu_{l-1},N_{l+1},\cdots,N_k}>0,\quad (l=1,2,\cdots,k-1),\qquad(29)$$

其中第一個關係與(25)式的第一個關係完全一樣。

普遍說來,假如有

$$\delta^2 f=\sum_{i,j=1}^{n}a_{ij}\,\delta x_i\,\delta x_j=\sum_i\delta y_i\,\delta x_i>0,\qquad(30)$$

其中 $$y_i=\frac{\partial f}{\partial x_i},\qquad a_{ij}=\frac{\partial^2 f}{\partial x_i\partial x_j}=\frac{\partial y_i}{\partial x_j},$$

則 45 節的條件(1)可以應用上面把(25)變到(29)的演算而化爲

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial x_i}\right)_{y_1,\cdots,y_{i-1},x_{i+1},\cdots,x_n}>0,\quad (i=1,2,\cdots,n).\qquad(31)$$

現在把我們所求得的全部穩定條件,即 46 節(9)式和本節(29)式,寫爲

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N_1,\cdots,N_k}>0,\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T,N_1,\cdots,N_k}<0,$$

$$\left(\frac{\partial \mu_l}{\partial N_l}\right)_{T,p,\mu_1,\cdots,\mu_{l-1},N_{l+1},\cdots,N_k}>0,\ (l=1,2,\cdots,k-1). \quad (32)$$

這些條件可以認爲是由(30)所得到的(31)的形式,因爲(9)可用下式代替:

$$\delta T\,\delta S-\delta p\,\delta V+\sum_i \delta\mu_i\ \delta N_i>0. \quad (33)$$

若在(33)式中令 $S=Ns, V=Nv, N_i=Nx_i$, 並應用吉布斯關係(見35節(27)式,用N除之後的形式)

$$s\delta T-v\delta p+\sum_i x_i\ \delta\mu_i=0, \quad (34)$$

就得到(9)式。(33)式是(30)式的形式, x_i 就是 $S, V, N_1, \cdots$; y_i 就是 $T, -p, \mu_1, \cdots$; f 就是 U。這樣就可明顯地看出(32)正好是(31)在多元系情形下的具體形式。現在,由於平衡態只牽涉到强度量,所以(32)式的最後一式只到 $l=k-1$ 爲止,而當 $l=k$ 時, $(\partial\mu_k/\partial N_k)_{T,p,\mu_1,\cdots,\mu_{k-1}}$ 恆等於零。

吉布斯是第一個人得到這些穩定條件的。他把穩定條件寫成下面的形式[1]:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{V,N_1,\cdots,N_k}>0,\left(\frac{\partial \mu_l}{\partial N_l}\right)_{T,V,\mu_1,\cdots,\mu_{l-1},N_{l+1},\cdots,N_k}>0,$$

$$(l=1,2,\cdots,k). \quad (35)$$

這些條件也可仿照由(30)到(31)的辦法,從(33)得到,只需要把變數的次序改變,把(33)式中第二項 $-\delta p\delta V$ 移到最末項去就行了。在這個情形下,平衡態只牽涉到强度量這一事實表現在相當於(31)中的最後一式 $(\partial p/\partial V)_{T,\mu_1,\cdots,\mu_k}$ 恆等於零。這個結果與上面的 $(\partial\mu_k/\partial N_k)_{T,p,\mu_1,\cdots,\mu_{k-1}}$ 恆等於零是一致的,他們都是吉布斯關係(34)的直

[1] 見 J. W. Gibbs, *Collected Works*, I, p. 110 (Longmans, 1928)。

接結果，因爲 $T, p, \mu_1, \cdots, \mu_k$ 之間有一個關係。

最後應當提到，在混合理想氣體的情形下，(23)和(25)中的行列式都可計算出來。在 38 節(12)式有混合理想氣體的 μ_i:

$$\mu_i = RT\{\varphi_i + \ln(x_i p)\}. \tag{36}$$

於是有

$$\psi_{ij} = N\frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} = -RT, \quad (i \neq j),$$

$$\psi_{ii} = N\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i} = RT\left(\frac{1}{x_i} - 1\right). \tag{37}$$

由此得

$$\Psi_l = (RT/N)^l \left(1 - \sum_{i=1}^{l} x_i\right) \Big/ \prod_{i=1}^{l} x_i. \tag{38}$$

這個結果(38)對於理想溶液也是適用的(理想溶液的 μ_i 見 52 節)。由(38)式看出 $\Psi_l > 0$, 因爲 $1 - \sum_{i=1}^{l} x_i = \sum_{i=l+1}^{k} x_i > 0$。同時也看出 $\Psi_k = 0$。

*49. 多元系的共存相的個數

本節將推廣 47 節的理論到一個有任意多個組元和任意多個共存相的物體系，只要組元數與相數符合相律的要求①。設 k 爲組元數，σ 爲共存相數，給定的條件是

$$S = \sum_{\alpha=1}^{\sigma} N^\alpha s^\alpha, \quad V = \sum_{\alpha} N^\alpha v^\alpha, \quad N_i = \sum_{\alpha} N^\alpha x_i^\alpha \tag{1}$$

都有一定的數值。相律要求 σ 不大於 $k+2$。平衡條件是

$$T^\alpha = T, \quad p^\alpha = p, \quad \mu_i^\alpha = \mu_i, \quad (i = 1, 2, \cdots, k; \ \alpha = 1, 2, \cdots, \sigma). \tag{2}$$

設相當於 σ 相的總內能，即 $U = \sum_{\alpha=1}^{\sigma} N^\alpha u^\alpha$, 是 U_σ。假如有可能在給定

① 本節理論見王竹溪，中國物理學報，7 (1948)，163 –175。

S, V, N_i 後，從(1)和(2)中把 σ 改爲 $\sigma+1$ 也還有解，這樣就將得到不同於 U_σ 的總內能，令它爲 $U_{\sigma+1}$。我們希望證明 $U_{\sigma+1}<U_\sigma$，那就是說，有 $\sigma+1$ 個共存相的解比有 σ 個共存相的解相當於更穩定的平衡。

爲了研究這個問題，我們用 N 除(1)中各量及 U 得$\left(N=\sum_i N_i\right)$:

$$u=U/N,\quad s=S/N,\quad v=V/N,\quad x_i=N_i/N. \tag{3}$$

令 $N^\alpha/N=n^\alpha$，則

$$u=\sum_\alpha n^\alpha u^\alpha,\quad s=\sum n^\alpha s^\alpha,\quad v=\sum n^\alpha v^\alpha,\quad x_i=\sum n^\alpha x_i^\alpha, \tag{4}$$

$$\sum_\alpha n^\alpha=1. \tag{5}$$

對於一組確定的值 $s^\alpha, v^\alpha, x_i^\alpha$ 說，方程(4)是一些參數方程，以 n^α 爲參數，代表 $(\sigma-1)$ 維的超平面，或 $(\sigma-1)$ 維的線性簇，因爲有 $\sigma-1$ 個獨立的 n^α。由(2)得知 s^α, v^α, x_i^α 可以有 $k+2-\sigma$ 個獨立的改變(這就是相律)。所以，當 $s^\alpha, v^\alpha, x_i^\alpha$ 改變時，由(4)所代表的超平面將在以 u, s, v, x_i (注意 $\sum x_i=1$) 爲坐標的 $(k+2)$ 維空間產生一個 $(k+1)$ 維曲面。這個曲面將標明爲 u_σ。這個曲面只存在於有限區域內，在這個區域裏各個 n^α 由 0 變到 1。

假如可能有 $\sigma+1$ 個相，則 $s^\alpha, v^\alpha, x_i^\alpha$ 將只能有 $k+1-\sigma$ 個獨立的改變，因而相應的曲面 $u_{\sigma+1}$ 只能存在於更小的區域內，這個區域是 u_σ 存在的區域的一部分。在這裏我們了解 u_σ 的區域爲在 $\sigma+1$ 相中挑出 σ 個相的各種組合的區域的總和，同時把相當於各種不同組合的 u_σ 作爲一個單一曲面 u_σ 的不同部分。

爲了證明在 $u_{\sigma+1}$ 存在的區域中恆有 $u_\sigma>u_{\sigma+1}$，我們首先注意到在 $u_{\sigma+1}$ 存在的邊界上 u_σ 與 $u_{\sigma+1}$ 相等。這個邊界是 k 維簇所組成的，這個 k 維簇是在 $u_{\sigma+1}$ 上 ($u_{\sigma+1}$ 是 $(k+1)$ 維簇) 在 $\alpha=1, 2, \cdots, \sigma+1$ 中令一個 $n^\alpha=0$。我們已經把不同組合的 u_σ 作爲一個單一曲面的不同部分，

那末 $u_{\sigma+1}$ 就是 u_σ 曲面上沿着 $u_{\sigma+1}$ 的邊界上的共同切面所構成的，因爲這些切面將與 u_σ 曲面在 $\sigma+1$ 個邊界上同時接觸（這是爲什麼叫做共同切面的緣故）。曲面 u_σ 與 $u_{\sigma+1}$ 在邊界之內不再相交，因此假如我們證明了在邊界附近 u_σ 大於 $u_{\sigma+1}$，則在 $u_{\sigma+1}$ 存在的全部區域內 u_σ 將永遠大於 $u_{\sigma+1}$。

爲使討論明確起見，我們將考慮由 $n^{(\sigma+1)}=0$ 所確定的邊界。在邊界上的任何一點，相當 u_σ 的溫度，壓强和化學勢將等於相當於 $u_{\sigma+1}$ 的相應的物理量。設相當於 u_σ，爲(2)所確定的溫度等寫爲 $T_\sigma, p_\sigma, \mu_{i\sigma}$，而相當於 $u_{\sigma+1}$ 的用脚註 $\sigma+1$，則在邊界上有

$$T_\sigma = T_{\sigma+1},\quad p_\sigma = p_{\sigma+1},\quad \mu_{i\sigma} = \mu_{i,\sigma+1}. \tag{6}$$

但是當給定的 s, v, x_i 不在邊界時，他們將不再相等，因此對於離開邊界的微小變動說，應有

$$\delta T_\sigma \neq \delta T_{\sigma+1},\quad \delta p_\sigma \neq \delta p_{\sigma+1},\quad \delta\mu_{i\sigma} \neq \delta\mu_{i,\sigma+1}.$$

爲了證明在邊界附近 $u_\sigma > u_{\sigma+1}$，我們必須證明，對於離開邊界的任意微小變動說有

$$\delta u_\sigma - \delta u_{\sigma+1} + \frac{1}{2}(\delta^2 u_\sigma - \delta^2 u_{\sigma+1}) > 0.$$

今有

$$\delta u_\sigma = \sum_\alpha n^\alpha\, \delta u^\alpha + \sum u^\alpha\, \delta n^\alpha,$$

而 $\delta s, \delta v, \delta x_i$ 也有同樣的公式。應用(2)可求得

$$\delta u_\sigma = T_\sigma\, \delta s - p_\sigma\, \delta v + \sum_i \mu_{i\sigma}\, \delta x_i. \tag{7}$$

同樣有

$$\delta u_{\sigma+1} = T_{\sigma+1}\, \delta s - p_{\sigma+1}\, \delta v + \sum_i \mu_{i,\sigma+1}\, \delta x_i. \tag{8}$$

應用(6)得

$$\delta u_\sigma = \delta u_{\sigma+1}.$$

這說明 u_σ 和 $u_{\sigma+1}$ 兩個曲面在邊界相切。

其次求第二級微分。由(7)得

$$\delta^2 u_\sigma = T_\sigma\,\delta^2 s - p_\sigma\,\delta^2 v + \sum_i{}' \mu_{i\sigma}\,\delta^2 x_i +$$

$$+\delta T_\sigma\,\delta s - \delta p_\sigma\,\delta v + \sum_i \delta\mu_{i\sigma}\,\delta x_i.$$

由(8)可得同樣的 $\delta^2 u_{\sigma+1}$ 的式子。兩者相減得

$$\delta^2 u_\sigma - \delta^2 u_{\sigma+1} = (\delta T_\sigma - \delta T_{\sigma+1})\,\delta s - (\delta p_\sigma - \delta p_{\sigma+1})\,\delta v +$$

$$+\sum_i (\delta\mu_{i\sigma} - \delta\mu_{i,\,\sigma+1})\,\delta x_i. \qquad (9)$$

爲了要證明此式的右方爲正，我們需要把 δT_σ, $\delta T_{\sigma+1}$, δp_σ, $\delta p_{\sigma+1}$ 等用 δs, δv, δx_i 表出。我們將採取下列步驟。第一步把 δx_i^α 用 δT_σ, δp_σ, $\delta\mu_{i\sigma}$ 表出。第二步代入 48 節(10)和(11)把 δs^α 和 δv^α 用 δT_σ, δp_σ, $\delta\mu_{i\sigma}$ 表出。第三步把所求得的 δs^α, δv^α, δx_i^α 代入(4)式的微分。第四步從這些方程解出 δT_σ, δp_σ, $\delta\mu_{i\sigma}$ 用 δs, δv, δx_i 表出。

第一步需要解下列方程(爲簡單起見略去脚註 σ)：

$$\delta\mu_i = -s_i^\alpha\,\delta T + v_i^\alpha\,\delta p + \sum_j \psi_{ij}^\alpha\,\delta x_j^\alpha.$$

以前在 44 節曾經應用行列式 D^α 解出 δx_i^α(見 44 節(14)式)，但是那時所用的行列式不合我們現在的需要。我們現在將應用行列式 χ^α 來解前 $k-1$ 個方程，而把 δx_i^α 用 δT, δp, 和 $\delta\mu_1, \cdots, \delta\mu_{k-1}$ 表出。χ^α 是

$$\chi^\alpha = \begin{vmatrix} \psi_{11}^\alpha & \cdots \psi_{1,\,k-1}^\alpha \\ \psi_{k-1,\,1}^\alpha \cdots & \psi_{k-1,\,k-1}^\alpha \end{vmatrix}.$$

令 $\chi^\alpha\chi_{ij}^\alpha$ 爲 ψ_{ij}^α 在 χ^α 中的餘因子。這樣引進的 χ_{ij}^α 只在 $i,j<k$ 時才有意義。假如 i,j 中有一個是 k, 或兩個都是 k, 則可形式上令 $\chi_{ij}^\alpha = 0$, 作爲定義：

$$\chi_{ik}^\alpha = \chi_{ki}^\alpha = 0, \quad \chi_{kk}^\alpha = 0. \qquad (10)$$

引進 χ_{ij}^α 以後，可以證明 44 節的 τ_{ij}^α 由末行末列展開，能化成下列形式

$$\tau_{ij}^{\alpha}=\chi_{ij}^{\alpha}-x_j^{\alpha}\sum_l\chi_{il}^{\alpha}-\frac{x_i^{\alpha}}{v^{\alpha}}\sum_l\chi_{jl}^{\alpha}v_l^{\alpha}+\frac{x_i^{\alpha}x_j^{\alpha}}{v^{\alpha}}\sum_{l,m}v_l^{\alpha}\chi_{lm}^{\alpha}. \tag{11}$$

應用行列式 χ^{α} 解前 $k-1$ 個方程 $\delta\mu_i$, 得

$$\delta x_i^{\alpha}=\sum_j\chi_{ij}^{\alpha}s_j^{\alpha}\,\delta T-\sum_j\chi_{ij}^{\alpha}v_j^{\alpha}\,\delta p+\sum_j\chi_{ij}^{\alpha}\,\delta\mu_j-x_i^{\alpha}\eta^{\alpha}, \tag{12}$$

其中 $$\eta^{\alpha}=\sum_{l,j}\chi_{lj}^{\alpha}(s_j^{\alpha}\,\delta T-v_j^{\alpha}\,\delta p+\delta\mu_j)=-\delta x_k^{\alpha}/x_k^{\alpha}.$$

第二步把(12)代入 48 節(10)和(11)式,得

$$\delta s^{\alpha}=\left(\frac{c_p^{\alpha}}{T^{\alpha}}+\sum_{i,j}\chi_{ij}^{\alpha}s_i^{\alpha}s_j^{\alpha}\right)\delta T-\left(\frac{\partial v^{\alpha}}{\partial T^{\alpha}}+\sum_{i,j}\chi_{ij}^{\alpha}s_i^{\alpha}v_j^{\alpha}\right)\delta p+$$
$$+\sum_{i,j}\chi_{ij}^{\alpha}s_j^{\alpha}\,\delta\mu_i-s^{\alpha}\eta^{\alpha}, \tag{13}$$

$$\delta v^{\alpha}=\left(\frac{\partial v^{\alpha}}{\partial T^{\alpha}}+\sum_{i,j}\chi_{ij}^{\alpha}s_i^{\alpha}v_j^{\alpha}\right)\delta T-\left(-\frac{\partial v^{\alpha}}{\partial p^{\alpha}}+\sum_{i,j}\chi_{ij}^{\alpha}v_i^{\alpha}v_j^{\alpha}\right)\delta p+$$
$$+\sum_{i,j}\chi_{ij}^{\alpha}v_j^{\alpha}\,\delta\mu_i-v^{\alpha}\eta^{\alpha}. \tag{14}$$

第三步把(12), (13), (14)代入(4)式的微分,得

$$\left.\begin{aligned}
\delta s+\sum_{\alpha}n^{\alpha}s^{\alpha}\eta^{\alpha}&=\sum_{\alpha}n^{\alpha}\left(\frac{c_p^{\alpha}}{T^{\alpha}}+\sum_{i,j}\chi_{ij}^{\alpha}s_i^{\alpha}s_j^{\alpha}\right)\delta T-\\
&-\sum_{\alpha}n^{\alpha}\left(\frac{\partial v^{\alpha}}{\partial T^{\alpha}}+\sum_{i,j}\chi_{ij}^{\alpha}s_i^{\alpha}v_j^{\alpha}\right)\delta p+\\
&+\sum_{\alpha}n^{\alpha}\sum_{i,j}\chi_{ij}^{\alpha}s_j^{\alpha}\,\delta\mu_i+\sum_{\alpha}s^{\alpha}\,\delta n^{\alpha},\\
\delta v+\sum_{\alpha}n^{\alpha}v^{\alpha}\eta^{\alpha}&=\sum_{\alpha}n^{\alpha}\left(\frac{\partial v^{\alpha}}{\partial T^{\alpha}}+\sum_{i,j}\chi_{ij}^{\alpha}s_i^{\alpha}v_j^{\alpha}\right)\delta T-
\end{aligned}\right\}$$

$$
\begin{aligned}
&-\sum_{\alpha} n^{\alpha}\left(-\frac{\partial v^{\alpha}}{\partial p^{\alpha}}+\sum_{i,j}\chi_{ij}^{\alpha}v_i^{\alpha}v_j^{\alpha}\right)\delta p+\\
&+\sum_{\alpha} n^{\alpha}\sum_{i,j}\chi_{ij}^{\alpha}v_j^{\alpha}\,\delta\mu_i+\sum_{\alpha} v^{\alpha}\,\delta n^{\alpha},\\
&\delta x_i+\sum_{\alpha} n^{\alpha}x_i^{\alpha}\eta^{\alpha}=\sum_{\alpha} n^{\alpha}\sum_{j}\chi_{ij}^{\alpha}s_j^{\alpha}\,\delta T-\\
&-\sum_{\alpha} n^{\alpha}\sum_{j}\chi_{ij}^{\alpha}v_j^{\alpha}\,\delta p+\sum_{\alpha} n^{\alpha}\sum_{j}\chi_{ij}^{\alpha}\,\delta\mu_j+\\
&+\sum_{\alpha} x_i^{\alpha}\,\delta n^{\alpha},\\
&\delta x_k+\sum_{\alpha} n^{\alpha}x_k^{\alpha}\eta^{\alpha}=\sum_{\alpha} x_k^{\alpha}\,\delta n^{\alpha}.
\end{aligned}
\qquad (15)
$$

第四步從這些方程解出 δT, δp, $\delta\mu_i$。但這些方程中缺少 $\delta\mu_k$。所以還必須加上吉布斯關係

$$
0=s^{\alpha}\,\delta T-v^{\alpha}\,\delta p+\sum_{i} x_i^{\alpha}\,\delta\mu_i. \qquad (16)
$$

由 $k+2+\sigma$ 個微分 δT, $-\delta p$, $\delta\mu_i$, δn^{α} 在方程 (15) 和 (16) 中的係數所構成的行列式可寫成 $D_{\sigma}=|a_{\nu\rho}|$，其中 ν 和 ρ 的數值爲 $-1, 0, 1, 2, \cdots, k, k+1, \cdots, k+\sigma$，而 $a_{\nu\rho}$ 是對稱的，$a_{\nu\rho}=a_{\rho\nu}$：

$$
\begin{aligned}
a_{-1,-1}&=\sum_{\alpha} n^{\alpha}\left(\frac{c_p^{\alpha}}{T^{\alpha}}+\sum_{i,j}\chi_{ij}^{\alpha}s_i^{\alpha}s_j^{\alpha}\right),\\
a_{-1,0}&=\sum_{\alpha} n^{\alpha}\left(\frac{\partial v^{\alpha}}{\partial T^{\alpha}}+\sum_{i,j}\chi_{ij}^{\alpha}s_i^{\alpha}v_j^{\alpha}\right),\\
a_{-1,i}&=\sum_{\alpha,j} n^{\alpha}\chi_{ij}^{\alpha}s_j^{\alpha}, \qquad a_{-1,k+\alpha}=s^{\alpha},
\end{aligned}
\qquad (17)
$$

$$\left.\begin{aligned} a_{0,0} &= \sum_{\alpha} n^{\alpha}\left(-\frac{\partial v^{\alpha}}{\partial p^{\alpha}} + \sum_{i,j} \chi^{\alpha}_{ij} v^{\alpha}_{i} v^{\alpha}_{j}\right), \\ a_{0,i} &= \sum_{\alpha,j} n^{\alpha} \chi^{\alpha}_{ij} v^{\alpha}_{j}, \quad a_{0,k+\alpha} = v^{\alpha}, \\ a_{i,j} &= \sum_{\alpha} n^{\alpha} \chi^{\alpha}_{ij}, \quad a_{i,k+\alpha} = x^{\alpha}_{i}, \quad a_{k+\alpha,k+\beta} = 0. \end{aligned}\right\}$$

解出 $\delta T, \delta p, \delta \mu_i$，並代入下列形式的公式中：

$$\mathscr{S}\,\delta T - \mathscr{V}\,\delta p + \sum_{i} \mathscr{N}_i\,\delta \mu_i,$$

最後對 $\delta T, \delta p, \delta \mu_i, \eta^{\alpha}$ 加上脚註 σ，得

$$D_{\sigma}\left\{\mathscr{S}\,\delta T_{\sigma} - \mathscr{V}\,\delta p_{\sigma} + \sum_{i} \mathscr{N}_i\,\delta \mu_{i\sigma}\right\} =$$

$$= -\begin{vmatrix} & & \delta s + \sum n^{\alpha} s^{\alpha} \eta^{\alpha}_{\sigma} \\ & & \delta v + \sum n^{\alpha} v^{\alpha} \eta^{\alpha}_{\sigma} \\ & D_{\sigma} & \delta x_1 + \sum n^{\alpha} x^{\alpha}_{1} \eta^{\alpha}_{\sigma} \\ & & \vdots \\ & & \delta x_k + \sum n^{\alpha} x^{\alpha}_{k} \eta^{\alpha}_{\sigma} \\ & & 0 \\ \mathscr{S}\mathscr{V}\mathscr{N}_1 \cdots \mathscr{N}_k 0 \cdots & & 0 \end{vmatrix} = -\begin{vmatrix} & & \delta s \\ & & \delta v \\ & D_{\sigma} & \delta x_1 \\ & & \vdots \\ & & \delta x_k \\ & & 0 \\ \mathscr{S}\mathscr{V}\mathscr{N}_1 \cdots \mathscr{N}_k 0 \cdots & & 0 \end{vmatrix}, \quad (18)$$

因爲含 η^{α}_{σ} 的各項可以用 $n^{\alpha}\eta^{\alpha}_{\sigma}$ 乘 $k+\alpha$ 列，對 α 相加，然後從末列減去。

關於 $u_{\sigma+1}$ 在邊界 $n^{(\sigma+1)}=0$ 的情形，計算方法與 u_{σ} 相同，也得到方程(15)和(16)，不過(16)中多一方程相當於 $\alpha=\sigma+1$，而在(15)中又多了一個微分 $\delta n^{(\sigma+1)}$。爲了要把 $\delta T_{\sigma+1}, \delta p_{\sigma+1}, \delta \mu_{i,\sigma+1}$ 表爲容易與 δT_{σ}, $\delta p_{\sigma}, \delta \mu_{i\sigma}$ 比較的形式，我們將暫不用(16)中最後一個方程。因此得

$$D_{\sigma}\left\{\mathscr{S}\,\delta T_{\sigma+1} - \mathscr{V}\,\delta p_{\sigma+1} + \sum_{i} \mathscr{N}_i\,\delta \mu_{i,\sigma+1}\right\} =$$

$$= -\begin{vmatrix} & & \delta s+\sum n^{\alpha}s^{\alpha}\eta^{\alpha}_{\sigma+1}-s^{(\sigma+1)}\,\delta n^{(\sigma+1)} \\ & D_{\sigma} & \delta v+\sum n^{\alpha}v^{\alpha}\eta^{\alpha}_{\sigma+1}-v^{(\sigma+1)}\,\delta n^{(\sigma+1)} \\ & & \delta x_1+\sum n^{\alpha}x^{\alpha}_1\eta^{\alpha}_{\sigma+1}-x^{(\sigma+1)}_1\,\delta n^{(\sigma+1)} \\ & & \vdots \\ & & \delta x_k+\sum n^{\alpha}x^{\alpha}_k\eta^{\alpha}_{\sigma+1}-x^{(\sigma+1)}_k\,\delta n^{(\sigma+1)} \\ & & 0 \\ & & \vdots \\ \mathscr{S}\mathscr{V}\mathscr{N}_1\cdots\mathscr{N}_k 0 & \cdots & 0 \end{vmatrix} =$$

$$= -\begin{vmatrix} & & \delta s-s^{(\sigma+1)}\,\delta n^{(\sigma+1)} \\ & D_{\sigma} & \delta v-v^{(\sigma+1)}\,\delta n^{(\sigma+1)} \\ & & \delta x_1-x^{(\sigma+1)}_1\,\delta n^{(\sigma+1)} \\ & & \vdots \\ & & \delta x_k-x^{(\sigma+1)}_k\delta n^{(\sigma+1)} \\ & & 0 \\ & & \vdots \\ \mathscr{S}\mathscr{V}\mathscr{N}_1\cdots\mathscr{N}_k 0 & \cdots & 0 \end{vmatrix}. \qquad (19)$$

把(18)和(19)兩式相減，令 $\mathscr{S}$, $\mathscr{V}$, $\mathscr{N}_i$ 等於 δs, δv, δx_i, 代入(9)，得

$$\delta^2 u_{\sigma}-\delta^2 u_{\sigma+1}=-\frac{\delta n^{(\sigma+1)}}{D_{\sigma}}\begin{vmatrix} & & s^{(\sigma+1)} \\ & D_{\sigma} & v^{(\sigma+1)} \\ & & x^{(\sigma+1)}_1 \\ & & \vdots \\ & & x^{(\sigma+1)}_k \\ & & 0 \\ & & \vdots \\ \delta s\,\delta v\,\delta x_1\cdots\delta x_k 0 & \cdots & 0 \end{vmatrix}. \qquad (20)$$

假如在(19)中令 $\mathscr{S}$, $\mathscr{V}$, $\mathscr{N}_i$ 等於 $s^{(\sigma+1)}$, $v^{(\sigma+1)}$, $x^{(\sigma+1)}_i$, 則由(16)式的最後方程得到一個定 $\delta n^{(\sigma+1)}$ 的方程如下：

$$\delta n^{(\sigma+1)}=\frac{1}{D'_{\sigma+1}}\begin{vmatrix} & & \delta s \\ & D_{\sigma} & \delta v \\ & & \delta x_1 \\ & & \vdots \\ & & \delta x_k \\ & & 0 \\ & & \vdots \\ s^{(\sigma+1)}v^{(\sigma+1)}x^{(\sigma+1)}_1\ldots x^{(\sigma+1)}_k 0 & \cdots & 0 \end{vmatrix}, \qquad (21)$$

其中 $D'_{\sigma+1}$ 是一個對稱的行列式，是由 D_σ 加上一行與一列所作成的，其所加的是 $s^{(\sigma+1)}, v^{(\sigma+1)}, x_i^{(\sigma+1)}$。行列式 $D'_{\sigma+1}$ 是在(15)和(16)對 $u_{\sigma+1}$ 的方程的完全行列式，因此(21)式可由(15)和(16)直接解得。行列式 $D'_{\sigma+1}$ 與行列式 $D_{\sigma+1}$ 是不同的，因爲在 $D_{\sigma+1}$ 中 $n^{(\sigma+1)}$ 不等於零，而在 $D'_{\sigma+1}$ 中它等於零。

把(21)式代入(20)，注意 D_σ 是對稱的，得

$$\delta^2 u_\sigma - \delta^2 u_{\sigma+1} = -\frac{1}{D_\sigma D'_{\sigma+1}} \begin{vmatrix} & & s^{(\sigma+1)} \\ & D_\sigma & v^{(\sigma+1)} \\ & & x_1^{(\sigma+1)} \\ & & \vdots \\ & & x_k^{(\sigma+1)} \\ & & 0 \\ & & \vdots \\ \delta s\ \delta v\ \delta x_1 \cdots \delta x_k 0 \cdots & & 0 \end{vmatrix}^2. \tag{22}$$

假如我們能證明 $$D_\sigma D'_{\sigma+1} < 0, \tag{23}$$

則可由(22)得到 $$\delta^2 u_\sigma - \delta^2 u_{\sigma+1} > 0,$$

那末我們就證明了我們的主題，那就是，$u_{\sigma+1}$ 比 u_σ 相當於更穩定的平衡態。下面將進行證明(23)式。

設 $A_{\nu\rho}$ 爲 $a_{\nu\rho}$ 在行列式 D_σ 中的餘因子。今 $a_{\nu\rho}$ 對 ν 和 ρ 是對稱的，所以 $A_{\nu\rho}$ 也是對稱的。把 $D'_{\sigma+1}$ 由末行和末列展開，得

$$\begin{aligned} D'_{\sigma+1} = &-(s^{(\sigma+1)})^2 A_{-1,-1} - (v^{(\sigma+1)})^2 A_{0,0} - \sum_{i,j} x_i^{(\sigma+1)} x_j^{(\sigma+1)} A_{ij} - \\ &- 2s^{(\sigma+1)} v^{(\sigma+1)} A_{-1,0} - 2\sum_i s^{(\sigma+1)} x_i^{(\sigma+1)} A_{-1,i} - \\ &- 2\sum_i v^{(\sigma+1)} x_i^{(\sigma+1)} A_{0,i}. \end{aligned}$$

爲簡化起見，引進下列符號

$$z_{-1} = s^{(\sigma+1)},\quad z_0 = v^{(\sigma+1)},\quad z_i = x_i^{(\sigma+1)},\quad z_{k+\alpha} = 0. \tag{24}$$

應用 $D'_{\sigma+1}$ 的展開式可把(23)表爲

$$D_\sigma \sum_{\nu,\rho=-1}^{k} A_{\nu\rho} z_\nu z_\rho > 0. \tag{25}$$

爲了證明(25),我們作一變換由 z_ν 到 ξ_ν,由下式規定:

$$D_\sigma \xi_\nu = \sum_{\rho=-1}^{k} A_{\nu\rho} z_\rho. \tag{26}$$

這些 ξ_ν 共有 $k+2+\sigma$ 個($\nu=-1, 0, 1, 2, \cdots, k+\sigma$)。反過來,$z_\rho$ 可由 ξ_ν 表達如下:

$$z_\rho = \sum_{\nu=-1}^{k+\sigma} a_{\rho\nu} \xi_\nu. \tag{27}$$

由(17)式的 $a_{\rho\nu}$ 和(26)式的 ξ_ν 可以證明(27)式所定的 z_ρ 在 $\rho>k$ 時等於零。這說明計算中沒有矛盾。應用(26)可把(25)化爲

$$D_\sigma^2 \sum_{\nu=-1}^{k} \xi_\nu z_\nu = D_\sigma^2 \sum_{\nu=-1}^{k} \xi_\nu \sum_{\rho=-1}^{k+\sigma} a_{\nu\rho} \xi_\rho = D_\sigma^2 \sum_{\nu,\rho=-1}^{k} a_{\nu\rho} \xi_\nu \xi_\rho.$$

最後一步演算用了(17)中在 $\nu>k$ 和 $\rho>k$ 時 $a_{\nu\rho}=0$ 的事實,和在 $\rho>k$ 時 $z_\rho = \sum a_{\rho\nu}\xi_\nu = 0$ 的事實。因此,消去一個正的因子 D_σ^2 以後,(25)式變爲

$$\sum_{\nu,\rho=-1}^{k} a_{\nu\rho} \xi_\nu \xi_\rho > 0. \tag{28}$$

把(17)式中的 $a_{\nu\rho}$ 代入,(28)式的左方成爲

$$\sum_\alpha n^\alpha \left(\frac{c_p^\alpha}{T^\alpha} + \sum_{i,j} \chi_{ij}^\alpha s_i^\alpha s_j^\alpha \right) \xi_{-1}^2 + 2 \sum n^\alpha \left(\frac{\partial v^\alpha}{\partial T^\alpha} + \sum \chi_{ij}^\alpha s_i^\alpha v_j^\alpha \right) \xi_{-1}\xi_0 +$$

$$+ \sum n^\alpha \left(-\frac{\partial v^\alpha}{\partial p^\alpha} + \sum \chi_{ij}^\alpha v_i^\alpha v_j^\alpha \right) \xi_0^2 + \sum n^\alpha \chi_{ij}^\alpha \xi_i \xi_j +$$

$$+ \sum n^\alpha \chi_{ij}^\alpha (s_j^\alpha \xi_i + s_i^\alpha \xi_j) \xi_{-1} + \sum n^\alpha \chi_{ij}^\alpha (v_j^\alpha \xi_i + v_i^\alpha \xi_j) \xi_0 =$$

$$=\sum n^{\alpha}\left(\frac{c_p^{\alpha}}{T^{\alpha}}\xi_{-1}^2+2\frac{\partial v^{\alpha}}{\partial T^{\alpha}}\xi_{-1}\xi_0-\frac{\partial v^{\alpha}}{\partial p^{\alpha}}\xi_0^2\right)+$$

$$+\sum n^{\alpha}\chi_{ij}^{\alpha}(\xi_i+s_i^{\alpha}\xi_{-1}+v_i^{\alpha}\xi_0)(\xi_j+s_j^{\alpha}\xi_{-1}+v_j^{\alpha}\xi_0).$$

在第二項中作一類似於(26)的變換由 ξ_i 到 y_i^{α}, 由下式規定:

$$y_i^{\alpha}=\sum_j \chi_{ij}^{\alpha}(\xi_j+s_j^{\alpha}\xi_{-1}+v_j^{\alpha}\xi_0). \tag{29}$$

這樣所規定的 y_i^{α} 在 α 固定下只有 $k-1$ 個,但可令 $y_k^{\alpha}=0$, 則可有 k 個。反過來得

$$\xi_i+s_i^{\alpha}\xi_{-1}+v_i^{\alpha}\xi_0=\sum_{j=1}^{k-1}\psi_{ij}^{\alpha}y_j^{\alpha},\quad (i<k). \tag{30}$$

引進 y_i^{α} 之後,(28)式的左方化爲

$$\sum_{\alpha} n^{\alpha}\left\{\frac{c_p^{\alpha}}{T}\xi_{-1}^2+2\frac{\partial v^{\alpha}}{\partial T^{\alpha}}\xi_{-1}\xi_0-\frac{\partial v^{\alpha}}{\partial p^{\alpha}}\xi_0^2+\sum_{i,j}\psi_{ij}^{\alpha}y_i^{\alpha}y_j^{\alpha}\right\}. \tag{31}$$

根據 48 節(14)式的穩定條件得知(31)式總是正的。

這樣就完成了我們的證明。結果是 $\sigma+1$ 相比 σ 相更穩定。當然 σ 相在 $u_{\sigma+1}$ 的邊界附近是可以作爲亞穩平衡態而出現的。

*50. 勒夏忒列原理

在討論 39 節(24)式時，曾經提到勒夏忒列原理,那裏所討論的是這個原理的特殊例子。這個原理是在1884年由勒夏忒列(Le Chatelier)總結外界對平衡態的影響的各種例子而得到的。在 1887 年布老恩(F. Braun)對這原理作了一些推廣。這原理可陳述如下:

把平衡態的某一因素加以改變之後，將使平衡態向抵消原來因素改變的效果的方向轉移。

這是模仿電磁學的楞次定律而表述的，但是却不如楞次定律那樣明確，並且在實際應用時容易引起混淆。厄普斯坦 (Epstein) 指

出[1]要使原理明確，必須分別爲兩個不同的規則。本節將把這個原理分爲三類來討論[2]。

第一類是關於麥氏關係的，這一類是由於均勻系在平衡態有熱力學函數存在的條件而引起的關於各種變數之間的互相變化的關係。第二類是物體系在平衡態時變數之間的互相變化的關係，特別是在化學反應達到平衡時的情形。這一類是勒夏忒列原理的主要部分，在 39 節已經提到。第三類是比較在不同條件下的同樣變化的大小，例如比較定壓比熱與定體比熱。這一類的結果表達爲不等式，與穩定條件在形式上相似。

應當指出，所有這三類的結論都是依賴於穩定條件的。

第一類 麥氏關係

在 18 節中我們看到，麥氏關係是一個均勻系的 dU 是完整微分的條件，這些條件在有兩個獨立變數時有四個方程。假如有 n 個獨立變數時，總的麥氏關係應該包含有 2^n 組方程，每一組方程有 $\frac{1}{2}n(n-1)$ 個。這是由於 dU 的每一項的獨立變數都有兩種可能的選擇的緣故，例如 $-pdV$ 一項的相關獨立變數可以是 V，也可以是 p。一個均勻系的 dU 的普遍形式可以寫成

$$dU=Y_1dy_1+Y_2dy_2+\cdots+Y_ndy_n. \tag{1}$$

我們可以把 Y_i 叫做廣義力，y_i 叫做廣義坐標。獨立變數可以選作 y_i，也可選作 Y_i。在獨立變數選擇之後，麥氏關係將包含 $\frac{1}{2}n(n-1)$ 個下列形式的方程：

$$\frac{\partial Y_1}{\partial y_2}=\frac{\partial Y_2}{\partial y_1}. \tag{2}$$

現在舉一例來說明勒夏忒列原理。設 $y_1=S$，$y_2=V$，則 $Y_1=T$，

① 見 P. S. Epstein, *Thermodynamics*, Ch. XXI (Wiley, 1937)。

② 本節理論見王竹溪，科學記錄 1 (1946)，364—374。

$Y_2=-p$。方程(2)化爲

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \tag{3}$$

左方可變爲

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\Big/\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V=-\frac{T}{C_v}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T.$$

代入(3)式,得

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\frac{C_v}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \tag{4}$$

假定在體積不變時吸收熱量使壓强增加，則 $(\partial p/\partial S)_V>0$。根據穩定條件有 $C_v>0$，故由 (4) 得 $(\partial S/\partial V)_T>0$。這就是說，在這個假定下，等溫增加體積時必吸收熱量。但等溫增加體積時，根據穩定條件$(\partial p/\partial V)_T<0$，得知壓强必減少。現在吸收熱量，如果體積不變時，將使壓强增加，那就是向着抵消原來減少壓强的方向。如果換一個假定，令 $(\partial p/\partial S)_V<0$，也可得到同樣的結論。

同樣的結論也可由下列麥氏關係得到:

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

作爲第二個例子,討論下列麥氏關係

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S=\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p. \tag{5}$$

假定在壓强不變下吸熱增加溫度使體積膨脹,則 $(\partial V/\partial S)_p>0$。由(5)式看出，在絕熱增加壓强時必使溫度升高，這將產生體積膨脹的效果，如果壓强不變的話，這種效果是與原來增加壓强的步驟相反的。同樣結論也可由下列麥氏關係得到:

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

只要把左方化爲

$$-\frac{C_p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S.$$

上面由四個麥氏關係得到了兩個符合於勒夏忒列原理的推論。假如把變數交換，我們將得到另外兩個與勒夏忒列原理相反的推論如下：

假定等壓吸熱使體積膨脹，則在等溫增加壓强時將放出熱量，這將使體積縮小，如果壓强不變的話。

假定等體積升高溫度時使壓强增加，則在絕熱增加體積時將使溫度降低，這將使壓强減少，假如體積不變的話。

上面第一個推論中體積減少並不反抗壓强增加，第二個推論中壓强減少並不反抗體積增加，因此這兩個結論是不符合勒夏忒列原理的。由此可見，在應用勒夏忒列原理時必須十分小心。最好是在麥氏關係上不用這個原理。

第二類 化學平衡

一個普遍複相化學反應 $\sum_{i,\alpha}\nu_{i\alpha}A_i^\alpha=0$ 的平衡條件是

$$\sum_{i,\alpha}\nu_{i\alpha}\mu_i^\alpha=0. \tag{6}$$

現在問，當 T 和 p 改變時，化學反應要向哪個方向轉移？也就是說，在平衡時，N_i^α 如何隨着 T 和 p 改變？當 T 和 p 改變時，若平衡繼續維持，則(6)式在 $T+dT$ 和 $p+dp$ 時仍然是適合的，因此有

$$\sum_{i,\alpha}\nu_{i\alpha}d\mu_i^\alpha=0. \tag{7}$$

在 44 節曾經得到下列式子(44 節(3)式)

$$d\mu_i^\alpha=-s_i^\alpha dT+v_i^\alpha dp+\sum_j\psi_{ij}^\alpha dN_j^\alpha/N^\alpha. \tag{8}$$

這個式子是把 44 節的(5)和(9)直接代入 44 節的(3)式所得的結果。現在我們要用 N_i^α 爲獨立變數，不用克分子分數 x_i^α。把(8)代入(7)，得

$$-\sum_{i,\alpha}\nu_{i\alpha}s_i^\alpha dT+\sum_{i,\alpha}\nu_{i\alpha}v_i^\alpha dp+\sum_{i,j,\alpha}\psi_{ij}^\alpha\nu_{i\alpha}dN_j^\alpha/N^\alpha=0. \quad (9)$$

爲了給這個方程一個簡單的解釋，我們引進一個新的物理量 ξ，叫做反應度，由下式規定：

$$N_i^\alpha=N_0\nu_{i\alpha}\xi+\bar{N}_i^\alpha, \quad (10)$$

其中 N_0 和 $\bar{N}_i^\alpha$ 中之一是任意的。這是 39 節(19)式的推廣。爲討論簡單起見，可以令 $N_0=1$，這等於對物質的總數量作一適宜選擇。所有的 $\bar{N}_i^\alpha$ 和 N_i^α 都不能是負的，而在化學反應進行時，N_i^α 的改變完全由 ξ 的改變決定，所有的 $\bar{N}_i^\alpha$ 都是常數。當 ξ 增加時，反應在正向進行；當 ξ 減少時，反應在負向進行。

假如有 r 個獨立的化學反應同時進行：

$$\sum_{i,\alpha}\nu_{i\alpha}^{(l)}A_i^\alpha=0, \quad (l=1,2,\cdots,r),$$

則可引進 r 個反應度 $\xi_1,\cdots,\xi_r$，由下式規定：

$$N_i^\alpha=N_{01}\nu_{i\alpha}^{(1)}\xi_1+\cdots+N_{0r}\nu_{i\alpha}^{(r)}\xi_r+\overline{N_i^\alpha}, \quad (11)$$

其中 $N_{01},\cdots,N_{0r},\bar{N}_i^\alpha$ 都是常數，而且都不是負的。N_{0l} 等也可以選擇得與 ξ_l 等有關，不一定選爲常數，看具體情形如何而定。在 39 節我們爲了要使 ξ_1 和 ξ_2 等每個都由 0 變到 1，就必須選 N_{0l} 與 ξ_l 有關。

爲簡單起見，我們只討論一個化學反應的情形，並選 $N_0=1$。於是得 $dN_i^\alpha=\nu_{i\alpha}d\xi$，而(9)式可簡寫爲

$$-\Delta SdT+\Delta Vdp+\psi d\xi=0, \quad (12)$$

其中

$$\Delta S=\sum_{i,\alpha}\nu_{i\alpha}s_i^\alpha, \quad \Delta V=\sum_{i,\alpha}\nu_{i\alpha}v_i^\alpha, \quad \psi=\sum_{i,j,\alpha}\psi_{ij}^\alpha\nu_{i\alpha}\nu_{j\alpha}/N^\alpha. \quad (13)$$

由平衡條件(6)得

$$\sum_{i,\alpha}\nu_{i\alpha}\mu_i^\alpha=\Delta G=\Delta H-T\Delta S=0,$$

故
$$\Delta S=\frac{\Delta H}{T}.$$

ΔH 是定壓反應熱。由(12)式得

$$\psi\left(\frac{\partial\xi}{\partial T}\right)_p=\Delta S=\frac{\Delta H}{T},\qquad \psi\left(\frac{\partial\xi}{\partial p}\right)_T=-\Delta V. \tag{14}$$

根據48節的穩定條件(16)得知 $\psi>0$。由(14)的第一個方程得出結論，升高溫度將使反應向吸熱方向進行(即當 $\Delta H>0$ 時有 $d\xi>0$)。這是符合勒夏忒列原理的。因爲溫度的升高需要有熱量供給，現在反應既然吸收熱量，假如不供給熱量，它的效果將使溫度降低，這是與原來升高溫度相反的。

由(14)的第二個方程得出結論，增加壓强將使反應向體積減少方向進行。這也是符合勒夏忒列原理的。因爲當化學反應在壓强不變下進行使體積減少，與沒有化學反應時體積減少必使壓强增加相比較，可見有化學反應時相對地使壓强減少了，這正好抵消原來增加壓强的效果。

在氣體化學反應情形下有(見39節(25)式)

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\ln K\right)_p=\frac{\Delta H}{RT^2},\quad \left(\frac{\partial}{\partial p}\ln K\right)_T=-\frac{\Delta V}{RT}, \tag{15}$$

其中
$$\ln K=\sum_i \nu_i \ln x_i.$$

比較(14)和(15)，看出 K 的變化方向與 ξ 的相同。實際上，只要用48節(37)式的 ψ_{ij}，並用 $dN_i=\nu_i d\xi$，就可證明(14)式在氣體化學反應情形下引導到(15)式。

由(12)，令 ξ 不變，還可得另一方程如下

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_\xi=\frac{\Delta S}{\Delta V}=\frac{\Delta H}{T\Delta V}. \tag{16}$$

這個方程是克拉珀龍方程的形式。

很有趣味的是這一類化學平衡問題可以在數學形式上化到第一類

麥氏關係去，只要我們引進一個新的變數 Ξ 作爲 ξ 的共軛力，而把 ξ 當作一個坐標。Ξ 的定義是

$$\Xi=\sum_{i,\alpha}\nu_{i\alpha}\mu_i^{\alpha}. \tag{17}$$

在引進這個新的變數之後，內能的全微分化爲

$$dU=TdS-pdV+\Xi d\xi. \tag{18}$$

對於吉布斯函數 $G=U-Ts+pV$ 說，麥氏關係是

$$\left(\frac{\partial S}{\partial\xi}\right)_{T,p}=-\left(\frac{\partial\Xi}{\partial T}\right)_{p,\xi},\quad \left(\frac{\partial V}{\partial\xi}\right)_{T,p}=\left(\frac{\partial\Xi}{\partial p}\right)_{T,\xi}. \tag{19}$$

很容易看出

$$\left(\frac{\partial S}{\partial\xi}\right)_{T,p}=\Delta S=\frac{\Delta H}{T},\quad \left(\frac{\partial V}{\partial\xi}\right)_{T,p}=\Delta V,\quad \left(\frac{\partial\Xi}{\partial\xi}\right)_{T,p}=\psi.$$

由於
$$\left(\frac{\partial\Xi}{\partial T}\right)_{p,\xi}=-\left(\frac{\partial\Xi}{\partial\xi}\right)_{T,p}\left(\frac{\partial\xi}{\partial T}\right)_{p,\Xi}=-\psi\left(\frac{\partial\xi}{\partial T}\right)_{p,\Xi},$$

可以看出，(19) 中第一個方程與 (14) 中第一個方程是一樣的。同樣，(19) 和 (14) 的第二個方程互相是一樣的。現在 Ξ 所具有的常數值是零。

第三類 副"力"的衰減作用

這一類的簡單例子是：定壓比熱大於定體比熱。在體積不變時加熱，主要的"力"是溫度，副"力"是壓强。在體積不變時，壓强改變，因此副"力"發生作用，它的作用是減少熵隨溫度的改變，也就是說，使得定體比熱小於定壓比熱。

另外一個簡單例子是：等溫壓縮係數大於絕熱壓縮係數。在絕熱過程中熵不變而副"力"溫度變，其效果是降低體積隨壓强的變化率。利用公式(見 11 節(22)式)

$$\varkappa/\varkappa_s=C_p/C_v,$$

這兩個例子聯繫起來了。

普遍說來是：力 Y_2 的改變降低坐標 y_1 隨力 Y_1 的變化率。數學公式是

$$\left(\frac{\partial y_1}{\partial Y_1}\right)_{y_2}<\left(\frac{\partial y_1}{\partial Y_1}\right)_{Y_2}. \tag{20}$$

把力與坐標交換之後得：坐標 y_2 的改變降低力 Y_1 隨坐標 y_1 的變化率。數學公式是

$$\left(\frac{\partial Y_1}{\partial y_1}\right)_{Y_2}<\left(\frac{\partial Y_1}{\partial y_1}\right)_{y_2}. \tag{21}$$

現在給(21)一個證明。用變數變換得

$$\left(\frac{\partial Y_1}{\partial y_1}\right)_{Y_2}=\frac{\partial(Y_1,Y_2)}{\partial(y_1,y_2)}\Big/\frac{\partial Y_2}{\partial y_2}=\frac{\partial Y_1}{\partial y_1}-\left(\frac{\partial Y_1}{\partial y_2}\right)^2\Big/\frac{\partial Y_2}{\partial y_2}.$$

由於 $\partial Y_2/\partial y_2>0$ 是穩定條件所要求的，自然(21)得到證明。顯然(20)可同樣證明。

總結以上的討論，在三類的問題中應用勒夏忒列原理都不是十分簡單而明確的，因此最好不用這個原理。

第六章習題

1. 應用變數變換法證明 46 節的三組穩定條件(9),(11),(13)是等效的。

2. 證明：(一) $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_v>0$，(二) $\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_p>0$，

(三) $\left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_T\left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_T<0$，(四) $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_S<0$.

3. 證明在選 s 和 v 爲獨立變數時有

$$\frac{\partial T}{\partial s}(\delta s)^2-2\frac{\partial p}{\partial s}\delta s\,\delta v-\frac{\partial p}{\partial v}(\delta v)^2>0,$$

由此得

$$\frac{\partial T}{\partial s}>0,\qquad \frac{\partial(T,p)}{\partial(s,v)}<0.$$

4. 不採取 46 節由多相的公式(6)到單相的公式(7)的辦法，而直接利用(1)消去非獨立微分的辦法，導出穩定條件。

5. 求 47 節 AK 曲線在 (s,v) 平面上的斜率，即求 ds/dv。

6. 把 47 節的 $\delta^2 u_1 - \delta^2 u_2$ 用 δs 和 δv 表達。

7. 求 47 節中可展曲面 u_2 的脊線(edge of regression)的參數方程。

8. 用一個克分子的變數 u^α, s^α, 等及克分子分數 x_i^α 來導出多元系的複相平衡條件(即 48 節(5)式)。

9. 假設兩相 α 和 β 達到平衡時兩相的性質只有無窮小的差別，分別考慮熱過程，力學過程，及化學過程(指某一種組元的相變過程)，應用過程進行方向受 $T^\alpha > T^\beta$ 等條件的限制這一事實，導出穩定條件: $c_v > 0$, $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T < 0$, $\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i}\right)_{T, p, N_1, \cdots} > 0$。[參閱 Guggenheim, *Modern Thermodynamics* (1934), p. 23.]

10. 用 T, v, x_i 作爲獨立變數求多元系的穩定條件，並證明這些穩定條件與 48 節用 T, p, x_i 爲獨立變數所得到的結果是等效的。

11. 用 s, v, x_i 作爲獨立變數重複前題 10 的計算。

12. 證明理想氣體的穩定條件中行列式 Ψ_i 的數值等於 48 節(38)式所給的。

13. 在化學反應問題中求某一組元的克分子數改變所引起的效果。[參閱 Schottky, Ulich, Wagner: *Thermodynamik* (1929), p. 495.]

14. 當有兩個化學反應同時進行時，如何把 50 節(11)式所引進的反應度具體規定? 以 39 節所討論的特殊例子，HI 和 I_2 同時分解的化學反應，來說明這個問題。[無須討論普遍情形。]

第七章　溶液理論

*51. 溶液的普遍理論

溶液是液態溶體，溶體是一個含有多種組元的均匀系的別名。當溶體是氣相時，通常叫做混合氣體。混合氣體的性質已經在第五章中詳細討論過了。當溶體是固相時，叫做固溶體，通常把金屬固溶體叫合金，把非金屬固溶體叫和晶。本章專討論液態溶體——溶液。

溶體的一般理論已經包含在第五章的普遍理論中了。本章將着重討論一種特殊溶液的性質，所謂稀溶液的性質；但在本節中將討論溶液的一般性質，不限制在稀溶液。本節將着重討論兩相平衡問題，其中一相是溶液，另一相是化學純的物質。這些問題可以歸納爲滲透現象，包括滲透壓，凝固點降低，沸點升高等現象。這些現象的熱力學理論是普朗克[1]所建立的，但是普朗克的理論限制在二元溶液，即只有兩個組元的溶液。本節的理論是普朗克理論的推廣[2]，可適用於多元溶液。

在溶液的理論中最重要的是稀溶液理論。在稀溶液裏數量佔得最多的那種組元叫做溶劑，其他組元叫做溶質。若溶液不稀，就不能分別溶劑與溶質。在下面討論一般的溶液理論時，雖然不能嚴格分別溶劑與溶質，但是使用這兩個名詞也還有方便處，因爲可以把結果與稀溶液的結果比較。

令構成溶劑的組元爲第一組元，並考慮溶液與純物質達到平衡的問題，設這個純物質在溶液中是某一組元 j；$j=1$ 時純物質就是構成溶

---

① 見 Planck, *Thermodynamik*, §§ 223－226。

② 見王竹溪，中國物理學報，7(1948)，161－163。

劑的物質，$j>1$ 時純物質是構成溶質的物質。對純物質的各熱力學變數及函數都加一撇，對溶液相不給任何特別標誌。純物質 j 與溶液達到平衡的問題可分兩種情形討論，一是兩相壓强相等，一是兩相壓强不相等。壓强不相等的情形在純 j 是液體時發生，因爲當純 j 是液體時必須有一半透膜把純 j 與溶液隔開，因而使兩相的壓强不相等。

先討論兩相壓强相等的情形。平衡條件是

$$\mu_j(T, p, N_1, \cdots, N_k)=\mu'(T, p), \tag{1}$$

其中 μ' 是純 j 的化學勢。當平衡態有一微小的改變時有

$$-s_j\,dT+v_j\,dp+\sum_i\frac{\partial\mu_j}{\partial N_i}dN_i=-s'dT+v'dp. \tag{2}$$

我們將只討論純 j 與溶液達到平衡的問題，假設沒有他種物質參加進來，那末將只有 N_j 能改變，其他 N_i 在 $i\neq j$ 時都將固定不變。在這個情形下，(2)式簡化爲

$$(s'-s_j)dT-(v'-v_j)dp+\frac{\partial\mu_j}{\partial N_j}dN_j=0. \tag{3}$$

這個方程的第一項的係數還可用相變熱 λ_j 表示出來，λ_j 與焓的關係是 $\lambda_j=h'-h_j$。方程(1)又可寫爲

$$h_j-Ts_j=h'-Ts',$$

由此得

$$\lambda_j=h'-h_j=T(s'-s_j). \tag{4}$$

現在討論方程(3)。先假設 $j>1$，即純 j 爲溶質。這時方程(3)給溶解度（這由 N_j 的數值決定）隨溫度和壓强變化的情形。由(3)式得

$$\left(\frac{\partial N_j}{\partial T}\right)_p=-\frac{\lambda_j}{T}\Big/\frac{\partial\mu_j}{\partial N_j},\qquad \left(\frac{\partial N_j}{\partial p}\right)_T=(v'-v_j)\Big/\frac{\partial\mu_j}{\partial N_j}. \tag{3'}$$

第一個方程指出，若 $\lambda_j>0$ 時，溫度升高將使溶解度降低，因爲根據穩定條件有 $\partial\mu_j/\partial N_j>0$。$\lambda_j>0$ 表示溶解時放出熱量。若 $\lambda_j<0$ 時，溫度升高將使溶解度增加。類似的結論也可由 (3′) 的第二個方程得出。由(3)還可得另一方程

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{N_j}=\frac{s'-s_j}{v'-v_j}=\frac{\lambda_j}{T(v'-v_j)}. \tag{3''}$$

這個方程給在溶解度不變的情形下平衡壓强隨溫度變化的關係。

在 $j>1$ 的情形下，λ_j 叫做溶解熱，是一克物質 j 溶解後所放出的熱量。若純 j 是氣體時，通常有 $\lambda_j>0$，故氣體的溶解度通常隨溫度升高而減少。若純 j 是固體時，λ_j 大都是負的，因此溶解度隨溫度升高而增加。

其次討論 $j=1$ 的情形。由(3)，令 $j=1$，得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial N_1}\right)_p=-\frac{\partial\mu_1}{\partial N_1}\frac{1}{s'-s_1}=-\frac{\partial\mu_1}{\partial N_1}\frac{T}{\lambda_1}, \tag{5}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial N_1}\right)_T=\frac{\partial\mu_1}{\partial N_1}\frac{1}{v'-v_1}. \tag{6}$$

當純溶劑存在於氣態時，λ_1 是汽化潛熱，$\lambda_1>0$。方程(5)指出，在壓强不變時，沸點隨 N_1 增加而降低。但 N_1 增加將使溶液冲淡。所以在溶液的濃度增加時，N_1 必減少，因而沸點必升高。

當純溶劑存在於液態時，λ_1 是稀化熱，是一個克分子純溶劑加入到大量溶液後所放出的熱量。

當純溶劑存在於固態時，λ_1 是負的，$-\lambda_1$ 是熔解熱。方程 (5) 指出，在壓强不變時，凝固點隨 N_1 增加而升高。也就是說，在溶液的濃度增加時，凝固點必降低。

當純溶劑存在於氣態時，必有 $v'\gg v_1$，由(6)看出，在溫度不變時，當溶液的濃度增加因而使 N_1 減少時，蒸氣壓必降低。

滲透壓——現在討論有半透膜隔開兩相使兩相的壓强不相等的情形。平衡條件(1)要改爲

$$\mu_1(T,p,N_1,N_2,\cdots)=\mu'(T,p'). \tag{7}$$

現在我們只討論溶劑能透過半透膜，而一切溶質都不能透過的情形。在這種情形下，兩相的壓强差，$p-p'$，名爲滲透壓。在(7)中給以微小

變動,得 $$-s_1dT+v_1dp+\frac{\partial\mu_1}{\partial N_1}dN_1=-s'dT+v'dp'. \tag{8}$$

在溫度T和純溶劑的壓强p'不變的情形下,滲透壓隨溶質濃度的改變由下式表達:

$$v_1dp=-\frac{\partial\mu_1}{\partial N_1}dN_1. \tag{9}$$

當溶質濃度增加時,N_1必相對地減少,故由方程(9)得知滲透壓隨溶質濃度增加。但在溶質濃度爲零時,p應與p'相等,卽滲透壓等於零,故在任何不等於零的溶質濃度,滲透壓必是正的。

溶液的化學勢——確定溶液的化學勢的一個方法是測與溶液達到平衡的氣體的分壓。假設氣體可近似地當作混合理想氣體,則氣體的化學勢是(見38節(12)式)

$$\mu_i=RT\{\varphi_i+\ln p_i\}, \tag{10}$$

其中p_i是平衡蒸氣的分壓。根據化學平衡條件,這個化學勢應等於溶液的化學勢。但必須注意,在把(10)作爲溶液的化學勢之後,p_i必須認爲是實測的平衡分壓,它的數值是與溫度T,總壓强p,及溶液的化學成分N_i有關的。至於φ_i則是一個已知的溫度函數,由38節(10)式或(11)式表達。把(10)式代入下列吉布斯、杜安關係(見14節(8)式)

$$\sum_i N_i\,d\mu_i=0,\ (T,p\ \text{不變}), \tag{11}$$

得 $$\sum_i N_i\,d\ln p_i=0,\ (dT=dp=0). \tag{12}$$

方程(12)名爲杜安、馬古斯(Duhem-Margules)關係。

應用(10)式可以把滲透壓表達出來。把(10)式代入(7),得

$$RT(\varphi_1+\ln p_1)=\mu'(T,p'); \tag{13}$$

其中p_1是溶液在T,p時的蒸氣中溶劑的分壓。設p_1°爲純溶劑在T,p時的蒸氣中溶劑的分壓,這時候蒸氣中還有其他氣體以維持純溶劑上的總壓强爲p。注意p_1°大於純溶劑在T時的飽和蒸氣壓p_0。根據

p_1° 的意義得

$$RT(\varphi_1+\ln p_1^\circ)=\mu'(T,p). \tag{14}$$

根據 p_0 的意義得

$$RT(\varphi_1+\ln p_0)=\mu'(T,p_0). \tag{15}$$

從(14)和(15)可看出，p_1° 不等於 p_0。在(13)和(14)中消去 φ_1，得

$$RT\ln(p_1^\circ/p_1)=\mu'(T,p)-\mu'(T,p'). \tag{16}$$

由下列關係

$$\frac{\partial\mu'}{\partial p}=v',$$

應用中值公式，得

$$\mu'(T,p)-\mu'(T,p')=\overline{v'}(p-p'),$$

其中 $\overline{v'}$ 爲 v' 的一種平均值。代入(16)，並令滲透壓 $p-p'$ 爲 P，得

$$P\overline{v'}=RT\ln(p_1^\circ/p_1). \tag{17}$$

*52. 理想溶液

本節討論稀溶液理論，然後引進理想溶液的概念。現在講普朗克的稀溶液的熱力學理論①。

先討論稀溶液的內能。稀溶液的特點是 N_1 特別大，其他 $N_i(i>1)$ 都比 N_1 小得多。由於內能 U 是廣延量，U/N_1 將只是 $N_i/N_1(i>1)$ 的函數。現在既然 $N_i/N_1\ll1$，我們可以假定 U/N_1 可按 N_i/N_1 的冪級數展開，而只保留到一次項爲止，所有的高次項都省略。這樣就得到

$$\frac{U}{N_1}=u_1+\frac{N_2}{N_1}u_2+\frac{N_3}{N_1}u_3+\cdots+\frac{N_k}{N_1}u_k,$$

其中 $u_1, u_2, \cdots$ 是 T 和 p 的函數，與 N_i 無關。用 N_1 乘，得

$$U=\sum_{i=1}^{k}N_iu_i. \tag{1}$$

從這個式子可看出，u_i 的物理意義是偏克分子內能。由於(1)式是近似

① 見 Planck, *Thermodynamik*, §§ 249–254。

的，嚴格說來，u_i 是偏克分子內能在無限稀時的極限值。

同樣可得到

$$V=\sum_{i=1}^{k}N_i v_i, \tag{2}$$

其中 v_i 是偏克分子體積，是 T 和 p 的函數，與 N_i 無關。

有了內能和體積函數以後，就可應用熱力學第二定律的基本微分方程求熵。假設所有 N_i 都固定不變，則有

$$TdS=dU+pdV=\sum_i N_i(du_i+pdv_i).$$

這個微分方程的解是

$$S=\sum_i N_i s_i^*+C, \tag{3}$$

其中 s_i^* 是下列微分方程的解：

$$Tds_i^*=du_i+pdv_i, \tag{4}$$

而 C 是一個未定的 N_i 等的函數。由(4)求出的解 s_i^* 是 T 和 p 的函數，與 N_i 無關。因爲 dS 對任何 N_i 數值說都是完整微分，所以 ds_i^* 是完整微分，因而(4)式是有解的。現在的問題是如何確定 C 與 N_i 的關係。爲了這個目的，普朗克假想溫度變得很高，同時壓强變得很低，使溶液變成混合理想氣體，並且假想在改變的過程中溶液的性質是連續改變的。由液體連續變爲氣體可以採取繞過臨界點的方法，也可假想經過不穩定的平衡態(見 29 節)。在這個改變過程中 N_i 都是不變的，因此 C 也不變。假如在理想氣體狀態的 C 已知，則溶液的 C 也就知道了。但是在混合理想氣體的情形，我們知道(見 38 節(20)式)

$$C=-R\sum_i N_i \ln x_i, \tag{5}$$

其中 $x_i=N_i/N$，$(N=\Sigma N_i)$，是組元 i 的克分子分數。所以溶液的 C 也應當是這樣。對於 C 可以有與混合氣體相同的解釋，這是不可逆的

擴散過程所引起的熵增加值。把(5)代入(3),得溶液的熵爲

$$S=\sum_i N_i(s_i^*-R\ln x_i). \tag{6}$$

由(1),(2)和(6)求得溶液的吉布斯函數爲

$$G=\sum_i N_i(g_i+RT\ln x_i), \tag{7}$$

其中 $$g_i=u_i-Ts_i^*+pv_i.$$

由(7)可求出溶液的化學勢爲(記着 $\mu_i=\partial G/\partial N_i$)

$$\mu_i=g_i+RT\ln x_i. \tag{8}$$

反過來,假如已知化學勢由(8)式確定,則可求得吉布斯函數 $G=\sum_i N_i\mu_i$,然後把 G 作爲在以 $T, p, N_1, N_2, \cdots, N_k$ 爲獨立變數時的特性函數,由 G 對 T 和 p 求偏微商就可求出溶液的熵和物態方程,又可求出內能(見22節(13)和(14)兩式)。因此(8)或(7)確定了溶液的全部平衡性質。

一個溶液,它的化學勢的函數形式是(8)的,叫做理想溶液。根據上面所講的普朗克的理論,理想溶液是稀溶液在無限稀時的極限情形。實際上,對於一般非電解質溶液說,當 $x_i<0.01$,$(i>1)$,就可認爲是理想溶液。對於電解質溶液說,特別是强電解質,有時在 $x_i>10^{-6}$,$(i>1)$,就不能作爲理想溶液處理了(見後54和55節)。但是也有一些溶液,例如溴苯和氯苯混合所成的溶液,在任何濃度都是理想溶液。

理想溶液的一個重要性質是混合性,這就是:同一溶劑的兩個理想溶液在温度和壓强不變的情形下混合時沒有體積的改變也不吸收或放出熱量。這是方程(1)和(2)的必然結果,可由(1)和(2)證明如下。設兩個理想溶液的克分子數各爲 N_i' 及 N_i'',則混合後的克分子數爲 $N_i'+N_i''$。假如這兩個溶液的體積各爲 V' 及 V'',他們的內能各爲 U' 及 U'',則根據(1)和(2),這些都是 N_i 的線性函數,因此混合後的體積和內能應是 $V=V'+V''$ 和 $U=U'+U''$。這就說明混合後沒有體積的改

變，也不吸收或放出熱量。由此可見，理想溶液的稀化熱等於零。

應用(8)式可得到蒸氣分壓與溶液的克分子分數的關係。令(8)式等於前節(10)式，得

$$RT(\varphi_i+\ln p_i)=g_i+RT\ln x_i.$$

由此得

$$p_i=k_i x_i, \tag{9}$$

其中 k_i 叫做亨利係數，是溫度和壓強的函數，由下式規定

$$RT\ln k_i=g_i-RT\varphi_i. \tag{10}$$

(9)式對於溶質說 ($i>1$) 表示亨利定律，這個定律說，在一定的溫度和壓強下，溶質的蒸氣分壓與它在溶液中的克分子分數成正比。這是亨利(Henry)在 1803 年發現的實驗定律。

對於溶劑說($i=1$)，(9)表示溶劑的蒸氣分壓與溶劑的克分子分數成正比，這名爲喇烏耳定律，是喇烏耳 (Raoult) 在 1886 年所發現的實驗定律。設 p_1° 爲純溶劑在 T, p 時的蒸氣分壓，則在此時有 $x_i=0$，$x_1=1$，故由(9)得

$$p_1^\circ=k_1. \tag{11}$$

引進 p_1° 之後，喇烏耳定律可表爲

$$(p_1^\circ-p_1)/p_1^\circ=x_2+x_3+\cdots. \tag{12}$$

這說明溶液的溶劑蒸氣壓的降低與各溶質的克分子分數之和成正比。

在理論上可從亨利定律導出喇烏耳定律。因爲假如亨利定律是眞的，則把(9)式中的 $p_i(i>1)$ 代入前節(12)式杜安、馬古斯關係，得

$$N_1 d\ln p_1+\sum_{i>1}N_i d\ln(k_i x_i)=0,\quad (dT=dp=0).$$

由於 k_i 只與 T 和 p 有關，在 T 和 p 不變時得

$$\sum_{i>1}N_i d\ln(k_i x_i)=\sum_{i>1}N_i d\ln x_i=\sum_{i>1}\frac{N_i}{x_i}dx_i=N\sum_{i>1}dx_i=-Ndx_1.$$

代入上式，得

$$d\ln p_1=\frac{Ndx_1}{N_1}=\frac{dx_1}{x_1}.$$

由此求積分即得喇烏耳定律。由此可見，有了亨利定律之後，可導出喇烏耳定律，然後把這兩個定律的公式(9)代入前節(10)式，即得溶液的化學勢如本節的(8)式。因此，亨利定律就完全決定了理想溶液的性質。

把喇烏耳定律代入前節（17）式關於滲透壓的公式，得理想溶液的滲透壓 P 爲

$$P\overline{v'}=RT\ln(k_1/p_1)=RT\ln(1/x_1). \tag{13}$$

對於非常稀的溶液說，有

$$\ln(1/x_1)=-\ln(1-x_2-x_3-\cdots)\cong x_2+x_3+\cdots\cong\sum_{i>1}N_i/N_1.$$

同時 $\overline{v'}\cong v_1\cong V/N_1$。代入(13)，得非常稀的溶液的滲透壓爲

$$PV=\sum_{i>1}N_iRT. \tag{14}$$

這個方程是范托夫最初由分子學說導出的。這個方程的形式與混合理想氣體的物態方程形式一樣，溶質就好像理想氣體一樣，各自貢獻分壓到總的滲透壓。這個方程在電解質的理論的發展上起過重要的作用。

*53. 理想溶液的化學反應

考慮幾個不同的理想溶液在一起發生化學反應，這些不同的溶液是些不同的相。設 α 相溶液的化學勢爲

$$\mu_i^\alpha=g_i^\alpha+RT\ln x_i^\alpha. \tag{1}$$

設這些溶液全在同一溫度和壓强之下，並假設有一化學反應進行，由下列方程代表

$$\sum_{i,\alpha}\nu_{i\alpha}A_i^\alpha=0. \tag{2}$$

平衡條件是

$$\sum_{i,\alpha}\nu_{i\alpha}\mu_i^\alpha=0. \tag{3}$$

把(1)式的化學勢代入，經過演算，得

$$\prod_{i,\alpha}(x_i^\alpha)^{\nu_{i\alpha}}=K, \tag{4}$$

其中K名爲平衡恆量，是T和p的函數，由下式規定

$$\ln K=-\sum_{i,\alpha}\nu_{i\alpha}\,g_i^\alpha/RT. \tag{5}$$

方程(4)表達溶液的質量作用律，它的形式與理想氣體的相同。

上面說的理想溶液的化學反應可以包括混合理想氣體在內，因爲混合理想氣體的化學勢也是(1)式那種形式，不過$g_i=RT(\varphi_i+\ln p)$而已。所以混合理想氣體在熱力學的性質上也可以認爲是一種理想溶液。這樣看來，亨利定律和喇烏耳定律(見上節(9)式)都可以認爲是公式(4)的特殊情形，適用於特殊的化學反應——相變：$A_i'-A_i=0$，其中A_i是溶液的組元i，A_i'是氣相的組元i。

平衡恆量隨溫度和壓强而變的改變率可從(5)式求微分得到：

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\ln K\right)_p=\frac{\Delta H}{RT^2}, \tag{6}$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial p}\ln K\right)_T=-\frac{\Delta V}{RT}, \tag{7}$$

其中$\Delta H=\sum_{i,\alpha}\nu_{i\alpha}h_i^\alpha$是反應熱，$\Delta V=\sum_{i,\alpha}\nu_{i\alpha}\,v_i^\alpha$是體積的改變。

現在把上面的普遍理論應用到51節所講的特殊化學反應，即溶液與純物質j之間的相變。先討論$j=1$的情形。應用溶液的化學勢公式，求得

$$\frac{\partial\mu_1}{\partial N_1}=RT\frac{\partial}{\partial N_1}\ln x_1=RT\frac{\partial}{\partial N_1}\ln\frac{N_1}{N}=RT\left(\frac{1}{N_1}-\frac{1}{N}\right)=$$

$$=\frac{RT}{N_1N}\sum_{i>1}N_i.$$

代入51節(5)式和(6)式，得

$$N_1\left(\frac{\partial T'}{\partial N_1}\right)_p=-\frac{RT'^2}{N\lambda_1}\sum_{i>1}N_i,\quad N_1\left(\frac{\partial p}{\partial N_1}\right)_T=\frac{RT}{N(v'-v_1)}\sum_{i>1}N_i. \tag{8}$$

這兩個方程表達平衡溫度和壓强隨溶液濃度的改變率。

在很稀的溶液情形下，通常引用克分子溶度來表達溶液的濃度，溶質 i 的克分子溶度 m_i 是在一千克溶劑中組元 i 的克分子數。設 m_1 爲一千克溶劑的克分子數，$m_1^\dagger$ 爲溶劑的分子量，則 $m_1=1000/m_1^\dagger$。對於水溶劑說，$m_1^\dagger=18.016$，故 $m_1=55.51$。顯然 $m_i/m_1=N_i/N_1$。令 m 爲總克分子溶度：

$$m=\sum_{i>1} m_i=\sum_{i>1} N_i m_1/N_1. \tag{9}$$

把(8)式中變數 N_1 利用 (9) 式換爲變數 m，注意在(8)式中 N_i 是不變的($i>1$)，得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial m}\right)_p=\frac{RT^2}{(m_1+m)\lambda_1},\quad \left(\frac{\partial p}{\partial m}\right)_T=-\frac{RT}{(m_1+m)(v'-v_1)}. \tag{10}$$

在稀溶液的情形下，$m\ll m_1$，(10)式右方的 m_1+m 可用 m_1 代替，得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial m}\right)_p=\frac{RT^2}{m_1\lambda_1},\qquad \left(\frac{\partial p}{\partial m}\right)_T=-\frac{RT}{m_1(v'-v_1)}. \tag{11}$$

這兩個方程是由范托夫最初由分子學說得到的。

現在應用(11)式來討論水溶液的凝固點降低現象。水在 0°C 及一個大氣壓時，$m_1\lambda_1=-79.72\times10^3$ 卡，$T=273.16$，代入(11)式的第一個方程，得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial m}\right)_p=-1.860.$$

這是理論上求得的凝固點在增加一個克分子溶度時應當降低的度數，這個結果與實驗觀測的相符。在 0°C 及一個大氣壓下溶解在水中的空氣的總克分子溶度爲 $m=0.00130$，得冰點降低數爲 $0.00130\times1.860=0.00242°$。這個結果在 27 節討論水的三相點時曾經用過。

其次應用(11)式來討論水溶液的沸點升高現象。水在 100°C 及一個大氣壓時，$m_1\lambda_1=539.14\times10^3$ 卡，$T=373.16$，代入(11)式的第一個方程，得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial m}\right)_p=0.513.$$

這是理論上求得的沸點在增加一個克分子溶度時應當升高的度數，這個結果與實驗觀測的相符。

應用(11)式的第二個方程到蒸氣壓降低現象時，可假設蒸氣是理想氣體，得 $v'=RT/p$, 並略去 v_1, 化方程爲

$$\left(\frac{\partial p}{\partial m}\right)_T=-\frac{p}{m_1}. \tag{12}$$

設 p_0 爲 p 在 $m=0$ 時的極限值，則當 m 很小時，(12)式給出

$$\frac{p_0-p}{p_0}=\frac{m}{m_1}. \tag{13}$$

這是喇烏耳定律的另一種形式(比較上節(12)式)。

現在討論 $j>1$ 的情形。在 51 節方程 (3) 之中最末一項在理想溶液時可寫爲

$$\frac{\partial \mu_j}{\partial N_j}dN_j=RT\frac{\partial}{\partial N_j}(\ln x_j)dN_j=RT\,d\ln x_j.$$

因此由 51 節(3)式得下列兩個方程

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\ln x_j\right)_p=-\frac{\lambda_j}{RT^2},\qquad \left(\frac{\partial}{\partial p}\ln x_j\right)_T=\frac{v'-v_j}{RT}, \tag{14}$$

其中 $\lambda_j=T(s'-s_j)$ 是溶解熱。由克分子溶度的定義可以看出

$$x_j=\frac{N_j}{N}=\frac{m_j}{m_1+m}, \tag{15}$$

其中 $m=\sum_{i>1}m_i$。在很稀的溶液情形下，$m\ll m_1$, 可近似地令 $x_j=m_j/m_1$。

由於 m_1 是常數，在很稀的溶液時(14)化爲

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\ln m_j\right)_p=-\frac{\lambda_j}{RT^2},\qquad \left(\frac{\partial}{\partial p}\ln m_j\right)_T=\frac{v'-v_j}{RT}. \tag{16}$$

這兩個方程給克分子溶度隨溫度和壓强而改變的改變率。

再討論一種特殊的化學反應例子——相變。設某一組元 i 由 α 相到 β 相:

$$A_i^\beta-A_i^\alpha=0.$$

平衡條件爲 $$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta.$$

把(1)式代入，經過演算，得

$$x_i^\beta / x_i^\alpha = l_i, (i>1), \tag{17}$$

其中 l_i 爲 T 和 p 的函數，由下式規定

$$RT \ln l_i = g_i^\alpha - g_i^\beta; \tag{18}$$

l_i 名爲溶質 i 在兩個溶液 α 和 β 中的分配係數。方程(17)確定溶質 i 在兩個溶液 α 和 β 的克分子分數的比例在溫度和壓强固定時是常數，這叫做能斯脫(Nernst)分配定律。

現在討論理想溶液的單相化學反應。我們只討論兩個簡單的例子。第一個例子是水的分解，水分子 H_2O 分解爲陽離子 H^+ 和陰離子 OH^-。化學反應爲

$$H^+ + OH^- - H_2O = 0.$$

設 H_2O, H^+, OH^- 的克分子數分別爲 N_1, N_2, N_3；克分子分數分別爲 x_1, x_2, x_3。平衡條件(4)簡化爲

$$x_2 x_3 / x_1 = K. \tag{19}$$

設 ξ 爲水分子的分解度，設 $N_0 = M/m_1^+$ 是水在不分解時總克分子數，

則 $N_1 = N_0(1-\xi)$, $N_2 = N_3 = N_0\xi$, $x_1 = \dfrac{1-\xi}{1+\xi}$, $x_2 = x_3 = \dfrac{\xi}{1+\xi}$

代入(19)，得 $$\frac{\xi^2}{1-\xi^2} = K. \tag{20}$$

由水的電導率可測定分解度，測得的 ξ 數值在 18°C 爲 14.3×10^{-10}。由於 ξ 的數值很小，(20)式可簡化爲

$$\xi = \sqrt{K}. \tag{20'}$$

平衡恆量 K 隨溫度改變的關係可由(6)式求積分而得，(6)式中的反應熱 ΔH 可利用赫斯定律由酸與鹼的中和熱求得如下：

$$\Delta H = (H^+, Cl^-, aq) + (Na^+, OH^-, aq) - (Na^+, Cl^-, aq).$$

結果是①

① 見 Planck, *Thermodynamik*, § 260。

$$\Delta H = 27857 - 48.5T \text{ 卡}。$$

代入(6)式，求積分，並用在 18°C 時的 ξ 數值定積分常數，得

$$\log \xi = \frac{1}{2}\log K = -\frac{3045}{T} - 12.21 \log T + 31.698,$$

其中 log 是常用對數 $\log_{10}$。由這個公式所求出的在各個溫度的分解度與由電導率所測定的相合。

第二個例子是四氧化氮 (N_2O_4) 在有機溶液裏分解爲二氧化氮 (NO_2)：

$$2NO_2 - N_2O_4 = 0.$$

設 N_2 和 N_3 分別爲 N_2O_4 和 NO_2 的克分子數，設 N_0 爲 N_2O_4 不分解時應有的克分子數，ξ 爲 N_2O_4 的分解度，則

$$N_2 = N_0(1-\xi), \quad N_3 = 2N_0\xi.$$

設 N_1 爲溶劑的克分子數，令 $c = N_0/N_1$，則得

$$N = N_1 + N_2 + N_3 = N_1[1 + c(1+\xi)].$$

由此求得

$$x_1 = \frac{1}{1+c(1+\xi)}, \quad x_2 = \frac{c(1-\xi)}{1+c(1+\xi)}, \quad x_3 = \frac{2c\xi}{1+c(1+\xi)}.$$

代入平衡條件(4)，得

$$K = \frac{x_3^2}{x_2} = \frac{4c\xi^2}{(1-\xi)[1+c(1+\xi)]}. \tag{21}$$

從這個式子看出，分解度與溶液的濃度 c 有關。由(21)式可解出 c，得

$$\frac{K}{4c} = \frac{1}{1-\xi} - \left(1+\frac{K}{4}\right)(1+\xi). \tag{22}$$

對 ξ 求微商，令 T 和 p 不變，故 K 也不變，得

$$\frac{K}{4c^2}\frac{\partial c}{\partial \xi} = 1 + \frac{K}{4} - \frac{1}{(1-\xi)^2}. \tag{23}$$

引進一輔助量 ξ_0，令

$$1 + \frac{K}{4} = \frac{1}{(1-\xi_0)^2}.$$

則(22)式的右方爲

$$\frac{1}{1-\xi}-\frac{1+\xi}{(1-\xi_0)^2}=\frac{\xi^2-\xi_0^2-2\xi_0(1-\xi_0)}{(1-\xi)(1-\xi_0)^2}.$$

今(22)式的左方是正的，故必有 $\xi>\xi_0$。由於 $\xi>\xi_0$，(23)式指明 $\partial c/\partial\xi<0$，就是說，越是稀的溶液，分解度越高。當 $c\to 0$ 時得 $\xi\to 1$。這是一種普遍的情形。

*54. 電解質

電解質是導電的溶液。酸類，鹼類和鹽類的水溶液都是電解質，他們的導電性是由於溶質分子在水中分解爲陰陽離子的緣故。每個離子所帶的電荷等於離子的價乘電子的電荷。

根據 1832 年法拉第(Faraday)所發現的電解定律，在 1880 年亥姆霍茲提出離子的假說，以後阿倫尼斯(Arrhenius)根據范托夫的稀溶液理論證明了離子的存在。法拉第的電解定律可用下列數學公式表達

$$M=\frac{m^+I}{z\mathscr{F}}, \tag{1}$$

其中 M 是在單位時間內所分解出的或澱積的質量，m^+ 是它的分子量，I 是電流强度，z 是化學價(離子的價)，$\mathscr{F}$ 是法拉第常數。$m^+/z\mathscr{F}$ 叫做電化當量。銀的電化當量是 0.00111800 克，它的原子量是 $m^+=107.880$，$z=1$，故 $\mathscr{F}$ 是 96494 庫侖。

根據范托夫的稀溶液理論，滲透壓和凝固點降低的公式(見 52 節(14)式及 53 節(11)式)指明這個效應與溶質的克分子數成正比。阿倫尼斯假設一個克分子溶質分解爲 ν 個克分子，若分解度爲 ξ，則分解後的溶質總克分子數應等於分解前的克分子數乘以下列因子

$$1-\xi+\nu\xi=1+(\nu-1)\xi. \tag{2}$$

這叫做范托夫因子。在 ν 的數值已知之後，比較實驗觀測的滲透現象(包括凝固點降低)與公式(2)，即可求得分解度 ξ。關於 ν 的數值的例子是：KCl 的 ν 爲 2，H_2SO_4 的 ν 爲 3，$La(NO_3)_3$ 的 ν 爲 4；總之，ν 的數值可以從離子的價來確定。

另一個測定分解度的方法是量溶液的電導率。由於導電性是離子所產生的，所以溶液的電導率應近似地與分解度成正比。設 Λ 爲一個克分子溶質所有的電導率，Λ_0 爲 Λ 在無窮稀溶液的極限值，則由於 ξ 的極限值是 1，得

$$\xi=\Lambda/\Lambda_0. \tag{3}$$

這個公式只有在溶液很稀時，離子相互間的作用可以忽略的情形下，才是適用的。

實驗證明，由(2)和(3)兩式所測定的分解度相符合。

通常把電解質分爲强弱兩類。凡分解度接近於 1 的叫做**强電解質**，凡分解度接近於零的叫做**弱電解質**。在本節中只着重討論弱電解質，在下節中再討論强電解質。

爲簡單起見，只討論一種溶質的情形。設溶質 A 分解爲 ν_+ 個陽離子 A^+，ν_- 個陰離子 A^-：

$$\nu_+A^+ + \nu_-A^- - A = 0.$$

設 x_2, x_+, x_- 分別爲 A, A^+, A^- 的克分子分數，則平衡條件爲

$$x_+^{\nu_+}x_-^{\nu_-}/x_2 = K. \tag{4}$$

設 N_1 爲溶劑的克分子數，N_0 爲溶質未分解時的克分子數，$c=N_0/N_1$。設 ξ 爲分解度，N_2, N_+, N_- 分別爲 A, A_+, A_- 的克分子數，則 $N_2=N_0(1-\xi)$，$N_+=N_0\nu_+\xi$，$N_-=N_0\nu_-\xi$，$N=N_1+N_2+N_++N_-=N_1[1+c(1-\xi+\nu\xi)]$，其中 $\nu=\nu_++\nu_-$。由此求出 x_2, x_+, x_-，代入(4)，得

$$\frac{c^{\nu-1}\xi^{\nu}}{(1-\xi)[1+c(1-\xi+\nu\xi)]^{\nu-1}} = \frac{K}{(\nu_+)^{\nu_+}(\nu_-)^{\nu_-}}. \tag{5}$$

在很稀的溶液情形下，在分母中的 c 可略去，得

$$\frac{c^{\nu-1}\xi^{\nu}}{1-\xi} = \frac{K}{\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-}}. \tag{5'}$$

令 m 爲克分子溶度，則 $c=m/m_1$。代入(5')，並用(3)，得

$$\frac{m^{\nu-1}\Lambda^{\nu}}{\Lambda_0^{\nu-1}(\Lambda_0-\Lambda)} = \frac{m_1^{\nu-1}K}{\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-}} = K_m. \tag{6}$$

這個公式表達奧斯特瓦耳德稀溶律。

現在討論幾個弱電解質的例子。

醋酸在水中的分解。化學反應是

$$H^+ + CH_3COO^- - CH_3COOH = 0.$$

現在 $\nu_+ = \nu_- = 1$, 故(6)式化爲

$$\frac{m\Lambda^2}{\Lambda_0(\Lambda_0 - \Lambda)} = K_m. \qquad (7)$$

當 m 在 10^{-4} 到 1 之間，這個公式與實驗結果符合，並求出在 18°C 時 $K_m = 1.52 \times 10^{-5}$, 在 25°C 時 $K_m = 1.80 \times 10^{-5}$。在 18°C 時，$\Lambda_0 = 349.5$ (厘米)^2/歐姆，而當 m 由 10^{-4} 變到 1 時，$\xi = \Lambda/\Lambda_0$ 由 0.321 到 0.0038。在 25°C 時，$\Lambda_0 = 392$(厘米)^2/歐姆，而當 m 由 10^{-4} 變到 1 時，ξ 由 0.344 到 0.0042。

氨在水中的分解。化學反應是

$$NH_4^+ + OH^- - NH_4OH = 0.$$

現在(7)式仍然可用。在 18°C 時求得 $\Lambda_0 = 238.4$ (厘米)^2/歐姆，$K_m = 1.51 \times 10^{-5}$。當 m 由 10^{-4} 變到 1 時，理論公式 (7) 與實驗符合，而 $\xi = \Lambda/\Lambda_0$ 由 0.320 到 0.0039。

碳酸在水中的分解。二氧化碳溶解在水中時成爲碳酸，化學反應是

$$\text{(i)} \qquad H_2CO_3 - CO_2 - H_2O = 0.$$

碳酸的分解是

$$\text{(ii)} \qquad H^+ + HCO_3^- - H_2CO_3 = 0.$$

在溶液非常稀的情形下，HCO_3^- 還要再分解：

$$\text{(iii)} \qquad H^+ + CO_3^{--} - HCO_3^- = 0.$$

第一個反應 (i) 不能由范托夫方程確定反應程度，因爲 CO_2 和 H_2CO_3 的總克分子數等於最初溶解的 CO_2 的克分子數。第二個反應(ii)的分解度可從電導率求出。在 25°C 時，由(7)式求得 K_m 爲 3.50×10^{-7}。當

CO_2 的 $m=0.007$ 時，$\xi=0.0070$；當 $m=0.03$ 時，$\xi=0.0034$。這兩個 m 的數值低於在 25°C 和一個大氣壓下 CO_2 的溶解度 $m=0.0338$。第三個反應 (iii) 不容易測定。路易斯和蘭多耳[1] 由間接法求得在 25°C 時 $K_m=5.4\times10^{-11}$。由此可見，反應(iii)的分解是非常小的，可以忽略。由於反應 (ii) 的分解度也很小，所以亨利定律可以適用於二氧化碳溶解於水中的現象。

分解對於溶解度的影響。 純溶質 A 與溶液達到平衡的條件是

$$x_A=K', \tag{8}$$

其中 x_A 是在溶液中沒有分解的 A 的克分子分數，而 K' 是溫度和壓強的函數。假如有一部分 A 分子分解爲 ν_+ 個陽離子和 ν_- 個陰離子，則應滿足平衡條件(4)(其中 $x_2=x_A$)。由(4)和(8)消去 $x_A(=x_2)$，得

$$x_+^{\nu_+}x_-^{\nu_-}=KK'. \tag{9}$$

引進克分子溶度 $m_A=m_1N_2/N_1$，$m_+=m_1N_+/N_1$，$m_-=m_1N_-/N_1$，$m=m_1N_0/N_1=m_1c$，其中 N_0 是假設 A 不分解而求得的 A 溶解的克分子數。這些 m 之間的關係是

$$m_A=m(1-\xi),\quad m_\pm=m\nu_\pm\xi.$$

在 $c\ll1$ 時，(8)和(9)可化爲

$$m_A=m(1-\xi)=K'm_1=K'_m, \tag{10}$$

$$m_+^{\nu_+}m_-^{\nu_-}=KK'm_1^\nu=P, \tag{11}$$

或

$$m^\nu\xi^\nu=P/(\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-})=P_\xi. \tag{11'}$$

方程(10)指出，溶解度 m 在分解後增加了。方程(11)中的 P 名爲溶度乘積，P_ξ 也叫做溶度乘積。由 (10) 及 (11′) 可確定溶解度 m 及分解度 ξ。

---

① G. N. Lewis and M. Randall, *Thermodynamics* (NewYork, 1923), p.312, p.578。

*55. 強電解質

把上節阿倫尼斯的理論應用到強電解質，用上節的公式(2)和(3)所定的分解度都接近於1，而且是互相符合的，但是質量作用律的理論與實驗結果不符合。就一種溶質的分解來討論，上節的質量作用律公式(6)是(注意 $\xi=\Lambda/\Lambda_0$)

$$\frac{m^{\nu-1}\xi^{\nu}}{1-\xi}=K_m. \tag{1}$$

在 $\xi\fallingdotseq 1$ 的情形下，(1)式近似地化爲

$$1-\xi=m^{\nu-1}/K_m. \tag{2}$$

在研究質量作用律時，引進滲透係數比較方便，這是別魯姆(Bjerrum)引進的。滲透係數是實際觀測的滲透壓或凝固點降低值與理論上無限稀的溶液在完全分解的情形下的數值的比。設滲透係數爲 g，則上節公式(2)的范托夫因子應等於 νg，故

$$\nu g=1+(\nu-1)\xi,$$

由此得

$$\nu(1-g)=(\nu-1)(1-\xi). \tag{3}$$

代入(2)式，得

$$1-g=\frac{\nu-1}{\nu K_m}m^{\nu-1}. \tag{4}$$

這是非常稀的理想溶液的質量作用律用滲透係數表達的公式。這個公式用到強電解質，與實驗不合。

路易斯和林哈爾(Linhart)由凝結點降低值的數據所得的經驗公式是

$$1-g=B\ m^{A}, \tag{5}$$

其中 A 和 B 是常數。對於一價的離子說，$A=\frac{1}{2}$；對於較高價的離子說，A 的數值略小些，最小的數值是 $A=0.364$。比較(4)與(5)，看出 m 的指數大不同，在(4)式中 m 的指數是 $\nu-1$，這比 A 大的多。例如，對一價的離子說，像 NaCl 分解爲 Na^+ 及 Cl^-，有 $\nu_+=\nu_-=1$，$\nu=2$，$\nu-1=1$。因此，理論的公式(4)與實際結果(5)不相符。

這種理論與實驗不符合的情形在與更準確的公式(1)比較時同樣地表示得很明顯。下面的數據顯示在18°C時，NaCl的分解度ξ和平衡恆量K_m。ξ是由凝固點降低值所定的，K_m是由(1)計算得的。

m	0	10^{-4}	2×10^{-4}	5×10^{-4}	10^{-3}	2×10^{-3}	5×10^{-3}	10^{-2}	2×10^{-2}	5×10^{-2}	10^{-1}
ξ	1	.9921	.9895	.9836	.9772	.9686	.9523	.9355	.9141	.8784	.8444
K_m		.0123	.0185	.0294	.0419	.0598	.0952	.1358	.1947	.3173	.4584

從表上數據看出K_m不是常數，因此質量作用律不適用。

在電導率的測量數值上也表現有同樣的理論與實驗不合的情形。根據理論，$\xi=\Lambda/\Lambda_0$，則由(2)式得Λ爲$m^{\nu-1}$的線性函數。但科耳老士(Kohlrausch)在1900年求得的經驗公式是

$$\Lambda=\Lambda_0-a\,m^{\frac{1}{2}}. \tag{6}$$

這個結果與(2)式不合。

上面所說的理論與實驗不符合的原因是在强電解質的情形下，由於分解度高，陰陽離子的靜電作用力很强，使得理想溶液定律不能遵守。在1923年德拜和許克耳[①]用統計物理方法得到了成功的理論，下面將引用這個理論的結果。

根據德拜和許克耳的理論，當分解是完全的時，溶液的吉布斯函數爲

$$G=\sum_i N_i(g_i+RT\ln x_i)-\frac{kTV}{12\pi}\varkappa^3, \tag{7}$$

其中前一項是理想溶液的吉布斯函數，後一項是由於離子的靜電作用所引起的改正項。k是玻耳茲曼常數，

$$k=\frac{R}{N_0}=1.3804\times10^{-16}\text{ 爾格/度},$$

① P. Debye und E. Hückel, *Phys. Zeit.* 24 (1923), 185, 305。

N_0 是阿氏數 ($N_0=6.023\times10^{23}$), V 是體積, κ 由下式規定

$$\kappa^2=\frac{4\pi N_0^2}{DRTV}\sum_i N_i\ e_i^2, \tag{8}$$

D 是溶液的電容率, N_i 是第 i 種離子的克分子數, e_i 是一個離子 i 所帶的電荷。設 z_i 爲離子 i 的離子價, 陽離子的 z_i 是正的, 陰離子的 z_i 是負的, 則

$$N_0e_i=z_i\mathscr{F},$$

其中 $\mathscr{F}$ 是法拉第常數($\mathscr{F}=96494$ 庫侖)。代入(8), 得

$$\kappa^2=\frac{4\pi\mathscr{F}^2}{DRTV}\sum_i N_i\ z_i^2. \tag{9}$$

令溶劑爲 $i=1$, 由於溶劑不是離子, 故 $z_1=0$。

由(7)式求微商, 得溶液的化學勢爲

$$\mu_i=g_i+RT\ \ln\ x_i+\frac{kTv_i}{24\pi}\kappa^3-\frac{\mathscr{F}^2z_i^2}{2N_0D}\kappa, \tag{10}$$

其中 v_i 是偏克分子體積。在求微商時, 我們假設電容率 D 與 N_i 無關, 這在稀溶液的情形下是對的。對於溶劑說, $i=1$, $z_1=0$, (10)式給

$$\mu_1=g_1+RT\ \ln\ x_1+\frac{kTv_1}{24\pi}\kappa^3. \tag{11}$$

對於離子說, $i>1$, (10)式的末項較前一項大得多, 因爲兩項的比例的大小決定於

$$\frac{DRTv_i\kappa^2}{4\pi\mathscr{F}^2z_i^2}=\frac{\sum_j N_jz_j^2v_i}{Vz_i^2}=\frac{\sum N_jz_j^2v_i}{\sum N_jv_jz_i^2}.$$

在分數的分子中沒有 N_1, 在分母中有 N_1, 由於 $N_i/N_1\ll1$, 故(10)式的末項較前一項大得多。因此在 $i>1$ 時有

$$\mu_i=g_i+RT\ln x_i-\frac{\mathscr{F}^2z_i^2}{2N_0D}\kappa. \tag{12}$$

討論一個特殊化學反應如(1)式所代表的, 假設溶質 A 已經完全分

解爲 ν_+ 個陽離子和 ν_- 個陰離子，則

$$N_+ = N_1\nu_+ m/m_1, \quad N_- = N_1\nu_- m/m_1,$$

$$\sum_i N_i z_i^2 = N_+ z_+^2 + N_- z_-^2 = N_1(\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2)m/m_1.$$

路易斯和蘭多耳引進離子强度 J：

$$J = \frac{1}{2}(\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2)m. \tag{13}$$

用 $N_1 v_1$ 代替 V，得（$\mathscr{F}$ 用靜電單位）

$$\varkappa = \mathscr{F}\left(\frac{4\pi}{RTm_1 v_1}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{2J}{DT}\right)^{\frac{1}{2}} = 3.556\times 10^9\left(\frac{1000}{m_1 v_1}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{2J}{DT}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{14}$$

$\varkappa$ 的量綱是長度的倒數，單位是（厘米）$^{-1}$。在水的情形下，

$$1/\varkappa = 2.812\times 10^{-10}(DT/2J)^{\frac{1}{2}} \text{厘米}。$$

在 0°C 時，$D=88.2$，得 $\quad 1/\varkappa = 4.365\times 10^{-8}(2J)^{-\frac{1}{2}}$ 厘米。

在 18°C 時，$D=81.3$，得 $\quad 1/\varkappa = 4.326\times 10^{-8}(2J)^{-\frac{1}{2}}$ 厘米。

現在應用德拜和許克耳的理論公式（11）來討論凝固點降低問題。首先我們求凝固點降低的普遍公式。由 51 節的普遍公式(5)，對 N_1 求積分，由無限稀的狀態（$N_1=\infty$）到實際濃度，得凝固點的改變爲

$$\Delta T = \int_\infty^{N_1}\left(\frac{\partial T}{\partial N_1}\right)_p dN_1 = -\int_\infty^{N_1}\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1}\frac{T}{\lambda_1}dN_1.$$

在濃度不高時，T 和 λ_1 的改變都很小，可以提出積分號外，故

$$\Delta T = -\frac{T}{\lambda_1}\int_\infty^{N_1}\frac{\partial \mu_1}{\partial N_1}dN_1 = -\frac{T}{\lambda_1}(\mu_1 - \mu_{10}),$$

其中 μ_{10} 爲 μ_1 在無限稀時的極限值。根據 52 節的理論，在無限稀時，μ_1 應趨於 g_1，故 $\mu_{10}=g_1$。因此得

$$\Delta T = -\frac{T}{\lambda_1}(\mu_1 - g_1). \tag{15}$$

這是凝固點降低的普遍公式。

對於理想溶液說，應用 52 節的公式(8)中的化學勢到(15)，得

$$\Delta T = -\frac{RT^2}{\lambda_1}\ln\ x_1. \tag{16}$$

假如溶液很稀，則根據 52 節(14)的證明，有

$$\ln\frac{1}{x_1} = \frac{1}{N_1}\sum_{i>1} N_i = \frac{1}{m_1}\sum_{i>1} m_i. \tag{17}$$

在我們現在所討論的特殊反應(1)的情形下，假如已完全分解，則$\sum_{i>1} m_i = \nu m$，而(17)式化爲

$$\ln\frac{1}{x_1} = \frac{\nu m}{m_1}. \tag{17'}$$

代入(16)，得

$$\Delta T = \frac{\nu m R T^2}{m_1 \lambda_1}. \tag{18}$$

這就是 53 節(11)中第一個方程的另一種表達形式。

根據滲透係數 g 的定義，實際凝固點降低的數值應等於 g 乘(18)，即

$$\Delta T = \frac{\nu m R T^2}{m_1 \lambda_1} g. \tag{19}$$

令(15)與(19)相等，就得到理論上定 g 的公式：

$$\mu_1 - g_1 = -\frac{\nu m}{m_1} RTg. \tag{20}$$

把理論上的化學勢公式(11)代入(20)，得

$$\ln x_1 + \frac{v_1 \varkappa^3}{24\pi N_0} = -\frac{\nu m}{m_1} g. \tag{21}$$

把(17')的 x_1 代入，得

$$1 - g = \frac{m_1 v_1 \varkappa^3}{24\pi N_0 \nu m}. \tag{22}$$

用(14)式的 $\varkappa$ 代入，得

$$1 - g = B m^{\frac{1}{2}}, \tag{23}$$

其中
$$B=\frac{\pi^{\frac{1}{2}}\mathscr{F}^3}{3N_0(10R)^{\frac{3}{2}}\nu}\left(\frac{1000}{m_1v_1}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{2J}{DTm}\right)^{\frac{3}{2}}=$$
$$=9.903\times10^5\frac{1}{\nu}\left(\frac{1000}{m_1v_1}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\frac{2J}{DTm}\right)^{\frac{3}{2}}. \qquad (24)$$

理論公式(23)與經驗公式(5)在 $A=\frac{1}{2}$ 時相符合，而且係數 B 的數值兩者也是符合的。對於水說，在 0°C 及 18°C 時，(24)所給 B 值是 0.2648 及 0.2722乘以 $\nu^{\frac{1}{2}}(2J/\nu m)^{\frac{3}{2}}$。

第七章習題

1. 證明 51 節的普遍公式(5)和(6)在二元溶液的情形下爲
$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p=\frac{T\varphi x}{\lambda_1},\qquad \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T=-\frac{\varphi x}{v'-v_1}.$$

2. 證明 51 節的普遍公式(3′)在二元溶液的情形下爲
$$\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_p=-\frac{T\varphi(1-x)}{\lambda_2},\qquad \left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_T=\frac{\varphi(1-x)}{v'-v_2}.$$

3. 證明 51 節關於滲透壓的公式(9)在二元溶液的情形下爲
$$\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)_{T,p'}=\frac{\varphi x}{v_1}.$$

4. 設 λ_1 爲稀化熱，λ_1' 爲溶劑在溶液狀態下的蒸發熱，λ_0 爲純溶劑的汽化熱，三者都指同一溫度。證明 $\lambda_1=\lambda_1'-\lambda_0$ 並導出基爾霍夫公式
$$\lambda_1=RT^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\ln\frac{p}{p_0}\right)_{N_1},$$
其中 p 和 p_0 是溶劑在溶液狀態下和純時的蒸氣壓，而對 T 的微商是在濃度不變的情形下計算的。

5. 利用下列循環過程，計算每一步的功與熱量，導出 51 節的滲透壓公式(17)：

（甲）一定數量的溶劑由溶液中蒸發出來；

（乙）等溫壓縮蒸氣由壓強 p 到 p_0；

（丙）使蒸氣凝結爲純溶劑；

（丁）令純溶劑通過半透膜回到溶液中去。

6．從理論上說明一個完全化學純的物質是不可能得到的，一個完全的半透膜是不可能存在的。[參閱 Planck, *Thermodynamik*, § 259。]

7．證明亨利係數 k_i 滿足下列偏微分方程

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\ln k_i\right)_p=\frac{\lambda_i}{RT^2},\qquad \left(\frac{\partial}{\partial p}\ln k_i\right)_T=\frac{v_i}{RT},$$

其中 $\lambda_i=h_i'-h_i$ 是組元 i 由溶液到蒸氣的蒸發熱。

8．本生吸收係數 α 是表示氣體溶解度的一個數量，它是當氣體的分壓在一個大氣壓時溶解在 1（厘米）^{3} 溶劑中的氣體的體積，這個體積必須化爲在標準溫度(0°C)和氣壓下(1 大氣壓)用(厘米)^3 爲單位所表示的數值。已知氮氣和氧氣在 0°C 時溶解在水中的本生吸收係數各爲 $\alpha_{N_2}=0.02354,\quad \alpha_{O_2}=0.04889,$

若空氣中氮氣與氧氣的分壓之比爲 79:21，求空氣的本生吸收係數。[答：$\alpha=0.02886$.]

9．根據上題本生吸收係數 α 的定義，證明 α 與亨利係數 k 及克分子溶度 m 的關係各爲（假設是稀溶液）

$$k=\frac{760\times 22.414 m_1\rho_1}{\alpha},\qquad m=\frac{pm_0}{760}=\frac{p}{760}\cdot\frac{\alpha}{22.414\rho_1},$$

其中 ρ_1 是溶劑的密度，$m_1=10^3/m_1^\dagger$ 是 1000 克溶劑的克分子數，p 是氣體的分壓，m_0 是 m 在氣體的分壓爲 1 大氣壓時的數值，k 和 p 的單位都是毫米汞。把所求得的公式應用到上題，求出氮氣和氧氣的亨利係數和克分子溶度，及空氣的克分子溶度(指在 0°C 時水中)。

10．給定在 0°C 時水中的本生吸收係數爲

$$\alpha_{N_2}=0.02320,\quad \alpha_{O_2}=0.04891,\quad \alpha_A=0.05784,\quad \alpha_{CO_2}=1.7114,$$

同時給乾燥空氣中所含各種氣體的體積百分比爲

$$N_2\text{: }78.095,\quad O_2\text{: }20.939,\quad A\text{: }0.935,\quad CO_2\text{: }0.031.$$

求各種氣體的亨利係數，並求在一個大氣壓下空氣中含有飽和水蒸氣時各種氣體及空氣的克分子溶度，已知純水在 0°C 時的蒸氣壓爲 4.579 毫米汞。[注意應先證明在題目所給的條件下水蒸氣的分壓是 4.583 毫米汞。]

[答數：順序爲 $k\times10^{-7}$:4.077, 1.9336, 1.635, .05526; $m\times10^5$:80.32, 45.41, 2.40, 2.35。空氣的 α, k 和 m 各爲 0.02925, 3.233×10^7, 0.0013048.]

11．大氣氮氣是氮氣和氫氣的混合物，混合的體積百分比是：氮爲 98.8%，氫爲 1.2%。應用上題 10 所給氮氣和氫氣溶解在水中在 0°C 時的本生吸收係數，求大氣氮氣的本生吸收係數和亨利係數。

12．液體的體積隨壓強的改變可以近似地用線性關係表達：

$$v'(p)=v'(p')\{1-\kappa(p-p')\},$$

其中 κ 爲壓縮係數，取在 p' 時的數值。應用這個關係證明 52 節的滲透壓公式(13)或 51 節

公式(17)中的 $\overline{v'}$ 等於

$$\overline{v'}=v'\left(1-\frac{1}{2}\kappa P\right),$$

其中 P 爲滲透壓，v' 爲 $v'(p')$ 的簡寫。

13. 應用理想稀溶液的滲透壓公式(52 節(14)式)計算下面各溶液的滲透壓，單位用大氣壓（M 指溶解於 1000 克水中的質量，$m^\dagger$ 是分子量，溫度爲 0°C）：（甲）退熱藥（antipyrine, $C_{11}H_{12}N_2O$, $m^\dagger=188.11$），$M=10$ 克；（乙）糖精（saccharin, $C_7H_5NO_3S$, $m^\dagger=183.11$），$M=2$ 克；（丙）葡萄糖（glucose, $C_6H_{12}O_6$, $m^\dagger=180.09$），$M=100$ 克。

14. 應用理想溶液的滲透壓公式(52 節(13)式)計算蔗糖（sucrose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, $m^\dagger=342.17$）溶解在水中的滲透壓，單位用大氣壓，溫度爲 0°C，並假設一個蔗糖分子溶解後與 5 個水分子結合成爲一個分子，得公式

$$P=-2865\log x_1,\quad \frac{1}{x_1}=1+\frac{m}{55.51-5m},$$

其中 m 爲蔗糖的克分子溶度。應用這個公式計算下面三種溶度時的滲透壓，M 指溶解於 1000 克水中的質量：（甲）$M=250$ 克，（乙）$M=500$ 克，（丙）$M=1000$ 克。

15. 由下列觀測的沸點升高數據計算溶劑的汽化潛熱：

溶劑	沸點 °K	沸點升高①
乙醇 C_2H_5OH	351.6°K	1.17
乙醚 $(C_2H_5)_2O$	307.6	2.18
苯 C_6H_6	353.35	2.62
丙酮 C_3H_6O	329.2	1.76
醋酸 CH_3COOH	391.2	3.11

16. 由下列觀測的相當於溶解於 1000 克溶劑中 M 克溶質所引起的沸點升高數據，計算溶質的分子量（利用上題 15 所給的數據）：

溶劑	溶　質	M克	沸點升高
乙醇	碘(I_2)	25.4	0.121
苯	碘	12.7	0.132
丙酮	$HgCl_2$	54.3	0.362
醋酸	苦酸 $C_6H_2(NO_2)_3OH$	11.45	0.155

① 沸點升高數值指一個克分子溶度所引起的。

17. 由下列觀測的相當於溶解於1000克溶劑中1克溶質所引起的蒸氣壓降低數據，計算溶質的分子量：

溶劑	溶　　質	溫度 °C	$10^4(p_0-p)/p_0$
水	甘露蜜醇 $C_6H_8(OH)_6$	20°C	0.978
水	甘油 $C_3H_5(OH)_3$	0°	1.935
溴(Br_2)	碘化溴 BrI		8.70
苯	萘 $C_{10}H_8$		4.92

18. 證明理想溶液的化學反應 $\sum_{i,\alpha}\nu_{i\alpha}A_i^\alpha=0$ 有下列公式：

$$\sum_{i,\alpha}\nu_{i\alpha}\left(\frac{\partial}{\partial T}\ln x_i^\alpha\right)_p=\frac{\Delta H}{RT^2},\quad \sum_{i,\alpha}\nu_{i\alpha}\left(\frac{\partial}{\partial p}\ln x_i^\alpha\right)_T=-\frac{\Delta V}{RT}.$$

在引進反應度 ξ 後(見50節(10)式)，證明 ξ 隨溫度和壓強的改變率由下列方程確定：

$$\left\{\sum_{i,\alpha}\frac{\nu_{i\alpha}^2}{N_i^\alpha}-\sum_\alpha\frac{\left(\sum_i\nu_{i\alpha}\right)^2}{N^\alpha}\right\}\frac{\partial\xi}{\partial T}=\frac{\Delta H}{RT^2},$$

$$\left\{\sum_{i,\alpha}\frac{\nu_{i\alpha}^2}{N_i^\alpha}-\sum_\alpha\frac{\left(\sum_i\nu_{i\alpha}\right)^2}{N^\alpha}\right\}\frac{\partial\xi}{\partial p}=-\frac{\Delta V}{RT}.$$

並證明曲括號中的量是正的，因而說明勒夏忒列原理。

19. 證明53節(18)式的分配係數 l_i 滿足下列關係：

$$l_i=\frac{k_i^\alpha}{k_i^\beta},\quad \frac{\partial}{\partial T}\ln l_i=\frac{\lambda_i}{RT^2},\quad \frac{\partial}{\partial p}\ln l_i=\frac{v_i^\alpha-v_i^\beta}{RT},$$

其中 k_i^α 是 α 溶液的亨利係數，$\lambda_i=k_i^\beta-k_i^\alpha$。

20. 若組元 i 的分子量在兩個溶液中不相等，一個是 m_i^α，一個是 m_i^β，則能斯脫分配定律應改爲

$$(x_i^\beta)^{1/m_i^\beta}/(x_i^\alpha)^{1/m_i^\alpha}=l_i,$$

並求 l_i 與 g_i^α 和 g_i^β 的關係。假如 β 相是氣態，證明亨利定律應改爲

$$p_i{}^{m_i^\alpha/m_i^\beta}=k_ix_i^\beta,$$

並求出 k_i 的公式。

21. 討論一個溶質 A_2 在理想溶液中分解的問題，假設的方程是

$$\sum_{i>1}\nu_i A_i=0,$$

其中 $\nu_2<0$，而 $\nu_i>0,(i>2)$。令 $\nu=\sum_{i>1}\nu_i$，$c=N_0/N_1$，N_0 是 A_2 不分解時所應有的克分子數。證明質量作用律的公式是

$$\frac{c^{\nu}\xi^{\nu-\nu_2}(1-\xi)^{\nu_2}}{[1+c(\nu\xi-\nu_2)]^{\nu}}=K,$$

其中 ξ 是分解度。證明當濃度 c 減低時，ξ 增加，最後在 $c\to 0$ 時，$\xi\to 1$。

22. 在研究非理想溶液的性質時，路易斯在 1901 年引進活度及活度係數的概念。組元 i 在溶液中的活度 a_i 和活度係數 α_i 的定義是：

$$\mu_i=g_i+RT\ln a_i,\quad a_i=\alpha_i x_i,$$

其中 g_i 與理想溶液的 g_i 一樣。根據活度的定義證明

$$P\bar{v}=-RT\ln a_1$$

及

$$\Delta T=-\frac{RT^2}{\lambda_1}\ln a_1.$$

23. 證明非理想溶液的質量作用律和亨利定律爲

$$\prod_{i,\alpha}a_i^{\nu_{i\alpha}}=K.\quad 及\quad p_i=k_i a_i.$$

24. 討論強電解質分解問題，假設溶質 A_2 分解爲

$$\nu_+A^+ +\nu_-A^- -A_2=0.$$

引進離子的平均活度 a，由下式規定($\nu=\nu_+ +\nu_-$)：

$$a^{\nu}=a_+^{\nu_+}a_-^{\nu_-}$$

其中 a_+ 爲 A^+ 的活度，a_- 爲 A^- 的活度。設 $c=N_0/N_1=m/m_1$ 爲濃度。引進平均活度係數 α：

$$\alpha=\frac{a}{c(\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-})^{1/\nu}}$$

由吉布斯、杜安關係證明

$$\ln\alpha=-\int_0^m\left(\frac{m_1}{\nu m}d\ln a_1+\frac{dm}{m}\right).$$

根據 a_1 的定義證明 $m_1\ln a_1=-\nu m g$，其中 g 是滲透係數。應用滲透係數的經驗公式（55 節(5)式）證明

$$\ln\alpha=-\left(1+\frac{1}{A}\right)BmA=-\left(1+\frac{1}{A}\right)(1-g).$$

第八章　熱力學第三定律

56. 熱力學第三定律

熱力學第三定律是由低溫現象的研究而得到的一個普遍定律。它的主要內容是能氏定理和絕對零度不能達到原理。1906 年能斯脫從研究各種化學反應在低溫的性質中得到一個結果，我們叫它作能氏定理，它的內容是：

凝聚系的熵在可逆等溫過程中的改變隨絕對溫度趨於零，即

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

其中$(\Delta S)_T$指一個可逆等溫過程中熵的改變。

到 1912 年能斯脫根據他的定理推出一個原理，名爲絕對零度不能達到原理，這個原理是：

不可能用有限的手續使一個物體冷到絕對溫度的零度。

我們將採取絕對零度不能達到原理爲熱力學第三定律的標準說法，而由此導出能氏定理①。這樣，熱力學第三定律的說法就與熱力學第一定律和第二定律的說法採取了同樣的形式，都是說有某種事情做不到。但是在實際意義上，第三定律與第一第二兩定律却很不同：頭兩個定律明白告訴我們，必須完全放棄那種企圖製造第一種永動機和第二種永動機的夢想；但是第三定律却不阻止人們去想法儘可能地接近絕對零度。當然，溫度越低，降低溫度的工作就越困難。但是，只要溫度不是絕對零度，總是有可能使它再降低的。現在我們能够達到的最

① 參閱 Fowler and Guggenheim, *Statistical Thermodynamics* (1939), p. 223–7。

低溫度是 0.005°K。沒有任何理由說，這就是我們所能達到的最低溫度了。在技術進一步發展下，應當有可能使溫度再低一些，使它更接近於絕對零度。

顯然，絕對零度不能達到原理不可能直接由實驗證明，它的正確性是由它的一切推論都與實際觀測相合而得到保證。它的各種推論的核心是能氏定理。下面說明如何從絕對零度不能達到原理導出能氏定理。

爲了要證明能氏定理，我們先求出熵的一個普遍公式。由（見 18 節(15)式）

$$C_v=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v,$$

求積分，得

$$S=S_0+\int_{T_0}^{T}C_v\frac{dT}{T}, \tag{1}$$

其中 S_0 是 S 在某一標準溫度 T_0 時的數值，S_0 是 V 的函數，在取積分時必須維持 V 不變。

下面我們將要證明的能氏定理是一個普遍的定理，適用於任何等溫過程。因此，除了變數 T 和 V 之外，還要考慮其他變數，如電磁變數和其他幾何變數等，並且應當不限制在均勻系。這樣，就需要把熵的公式(1)推廣到包括複相系和其他變數的普遍情形。今假定，在考慮了這些因素之後，準靜態過程中做功的公式是

$$\sum_l Y_l\,dy_l,$$

並令 C_y 爲 $y_1, y_2, \cdots$ 等不變時的熱容量，則

$$C_y=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_y. \tag{2}$$

求積分，得

$$S=S_0+\int_{T_0}^{T}C_y\frac{dT}{T}, \tag{3}$$

其中 S_0 是 S 在某一標準溫度 T_0 時的數值，S_0 是 $y_1, y_2, \cdots$ 等的函數，在取積分時必須維持 $y_1, y_2, \cdots$ 等不變。

由(1)式及(3)式可以看出，假如當 $T\to 0$ 時，C_y 不趨於零，則當積分的上限 T 趨於零時，積分將變爲負的無窮大，因之熵將不會趨於一個有限數值。在這個情形下，顯然能氏定理是沒有意義的，因爲這個定理牽涉到熵在溫度趨於絕對零度時的變化問題。因此，在 C_y 不隨 T 趨於零的情形下，證明能氏定理是不可能的。在這裏發生一個問題，在上述情形下，絕對零度不能達到原理是否還有意義呢？下面我們要證明，在這個情形下，根據熱力學第二定律可以證明絕對零度不能達到，因之不能有一個獨立的絕對零度不能達到原理，也就不會有獨立於熱力學第一和第二定律之外的所謂熱力學第三定律。但是我們也要證明，在 C_y 隨 T 趨於零的情形下，能氏定理可以從絕對零度不能達到原理導出，而且這個原理是獨立於熱力學第一和第二定律之外的另一新的定律，因之可名爲熱力學第三定律。

現在我們來討論絕對零度不能達到的問題。首先我們必須考慮利用一個過程使物體的溫度降低。這個過程可以是多種多樣的，但是眞正有效的只能是絕熱過程。假如不是絕熱過程，比如說是等溫過程，那末顯然不能使溫度降低，當然無須討論。假如不是等溫過程，而是能使物體降低溫度的過程，那末就只有兩種情形了：一種是絕熱的，一種是不絕熱的。在不絕熱的過程中，如果物體在降低溫度的同時還要吸收熱量，那顯然是效率很低的。最好當然是在降低溫度時又放出熱量，但是這必須外界的溫度比物體的溫度低才有可能。現在我們的問題是如何使我們的物體溫度最低，它將要比它的周圍一切物體都要更冷些，那末我們就不可能找到一個能讓它放熱的過程。因此，在我們現在所要討論的問題中，最有效的產生低溫的過程是絕熱過程。下面我們就只討論絕熱過程了。

現在討論一個絕熱過程，使物體的溫度由 T' 降到 T''，同時 y_i 等的

數值由 y_i' 到 y_i''，相應的 S, S_0 由 S', S_0' 到 S'', S_0''，而 C_y 由 C_y' 到 C_y''。由(3)得

$$S''-S'=S_0''-S_0'+\int_{T_0}^{T''}C_y''\frac{dT}{T}-\int_{T_0}^{T'}C_y'\frac{dT}{T}. \tag{4}$$

依照熱力學第二定律，在絕熱過程後熵不減少，故

$$S''-S'\geqslant 0. \tag{5}$$

反過來，如果(5)式不能成立，而有

$$S''-S'<0, \tag{6}$$

則 T'' 就不可能達到。

假設

$$\lim_{T\to 0}C_y=C>0, \tag{7}$$

則當 $T''\to 0$ 時有

$$\int_{T_0}^{T''}C_y''\frac{dT}{T}\longrightarrow-\infty.$$

代入(4)式，注意(4)式中其他各項的數值都是有限的，得

$$S''-S'\longrightarrow-\infty.$$

這個結果與(5)式違背，因此絕對零度不能達到。這樣就證明了，當 C_y 不隨 T 趨於零時，由熱力學第二定律即可斷定絕對零度不能達到。在證明中我們應用了平衡的穩定條件：在 $T>0$ 時 $C_y>0$（參閱 46 節和 48 節）。

現在假設 $\lim\limits_{T\to 0}C_y=0$。這個假設與實驗測得的固體比熱的性質是相合的。比熱在 $T\to 0$ 時趨於零的事實不能用經典統計力學解釋，到量子論建立以後才得到理論的解釋。量子統計理論得到關於固體的熱容量 C_v 在最低溫度時的性質是：

（甲）金屬固體 $\quad C_v=AT$,

（乙）非金屬固體 $\quad C_v=BT^3$.

這個結果與實驗測得的完全符合。至於氣體和液體的比熱，實驗觀測的

結果並沒有趨於零的跡象。這是由於觀測的溫度不够低，或是由於在溫度很低時氣體和液體都變爲固體了。量子統計理論證明，一切物質，包括氣體和液體在內，當溫度趨於絕對零度時，它的比熱一定趨於零。所以我們認爲 C_v 隨 T 趨於零是一個自然界的規律。

既然 $C_v\to 0$，那末可選(1)和(3)式中的積分下限 $T_0=0$ 而使公式簡化：

$$S=S_0+\int_0^T C_v\frac{dT}{T}. \tag{8}$$

這時候(4)式化爲

$$S''-S'=S_0''-S_0'+\int_0^{T''} C_v''\frac{dT}{T}-\int_0^{T'} C_v'\frac{dT}{T}.$$

令 $T''=0$ 並簡寫 $\Delta S_0=S_0''-S_0'$，得

$$S''-S'=\Delta S_0-\int_0^{T'} C_v'\frac{dT}{T}.$$

要 $T''=0$ 不能達到，必須(6)式成立，故

$$\Delta S_0-\int_0^{T'} C_v'\frac{dT}{T}<0. \tag{9}$$

(9) 式是根據熱力學第二定律而得到的絕對零度不能達到的條件。在(9)式中 T' 的數值是一個任意的正數，又根據平衡的穩定條件 $C_v'>0$，所以要使得(9)式滿足，必須

$$\Delta S_0=S_0''-S_0'\leqslant 0. \tag{10}$$

這就是說，單從熱力學第二定律不能作結論說，絕對零度不能達到；而要想得到這個結論，還必須外加一個條件(10)。這個條件可以換一個寫法爲

$$\lim_{T\to 0}(\Delta S)_T\leqslant 0, \tag{11}$$

其中$(\Delta S)_T$爲等溫過程中熵的改變。公式(11)的證明如下:

假設有一個等溫過程從初態T, y_l'到終態T, y_l'',而溫度維持爲T不變。由(8)式得

$$(\Delta S)_T = S_0'' - S_0' + \int_0^T (C_y'' - C_y')\frac{dT}{T}.$$

令$T \to 0$得

$$\lim_{T\to 0} (\Delta S)_T = S_0'' - S_0' = \Delta S_0.$$

代入(10)式即得(11)。

從上面的證明可以看出，絕對零度不能達到原理是獨立於熱力學第二定律的。至於它不能從熱力學第一定律推導出來，那是顯然的。上面由絕對零度不能達到原理推導出一個結果(11)，這個結果與能氏定理還有一點不同，因爲能氏定理只有等於零的關係，沒有小於零的關係。這個差別是由於在(11)式中還沒有用到可逆過程這一條件的緣故。下面講如何由可逆過程的條件得到能氏定理①。

在一個無窮小的可逆過程中熵的改變dS是

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_y dT + \sum_l \left(\frac{\partial S}{\partial y_l}\right)_T dy_l. \qquad (12)$$

設$(\Delta S)_T$爲一微小的可逆等溫過程中熵的改變，Δy_l爲y_l在這一過程中相應的改變,則根據(12)得

$$(\Delta S)_T = \sum_l \left(\frac{\partial S}{\partial y_l}\right)_T \Delta y_l. \qquad (13)$$

設$(\Delta T)_S$爲一微小的可逆絕熱過程中溫度的改變，Δy_l爲y_l在這一過程中相應的改變,則由於$(\partial S/\partial T)_y = C_y/T$,在(12)中令$dS=0$得

① 對於不可逆過程說應由(11)得$\lim_{T\to 0}(\Delta S)_T < 0$。這個結果是與觀測的相符合的，見 Fowler and Guggenheim, *Statistical Thermodynamics* (1939), pp. 217–223, 227–229。

$$(\Delta T)_S=-\frac{T}{C_y}\sum_l\left(\frac{\partial S}{\partial y_l}\right)_T\Delta y_l. \tag{14}$$

現在假設這兩種過程的 Δy_l 是一樣的。在(13)和(14)中消去 Δy_l, 得

$$(\Delta T)_S=-\frac{T}{C_y}(\Delta S)_T. \tag{15}$$

要使得絕對零度不能用絕熱過程達到，必須(14)式右方 Δy_l 的係數在 $T\to 0$ 時趨於零。因爲假如不然，在 $T\to 0$ 時，Δy_l 的係數趨於一個不等於零的常數(或趨於 $AT^a, a<1$)，那末，由於 Δy_l 是任意的，我們就可以適當選擇 Δy_l 的大小和符號，使 $(\Delta T)_S<-T$, 只要 T 够小，就可達到絕對零度。因此，要使得絕對零度不能達到，必需而充足的條件是(14)式的右方，或(15)式的右方，在 $T\to 0$ 時趨於零，並且要至少與 T 趨於零一樣快。但是由於 C_y 隨 T 趨於零，故(15)式右方的第一個因子 T/C_y 在 $T\to 0$ 時不趨於零，或至少不如 T 趨於零那樣快，而必須第二個因子趨於零，即

$$\lim_{T\to 0}(\Delta S)_T=0. \tag{16}$$

這就是能氏定理。這樣我們就完成了由絕對零度不能達到原理導出能氏定理的任務。

能斯脫在討論絕對零度不能達到問題時利用了可逆卡諾循環及熱力學第二定律的開氏說法①。設可逆卡諾循環在兩個溫度 T_1 和 T_2 之間進行，在 T_1 所吸收的熱量爲 Q_1, 在 T_2 所放出的熱量爲 Q_2。根據開耳芬的絕對溫標的定義有

$$Q_2/Q_1=T_2/T_1.$$

今若 $T_2=0$, 則必有 $Q_2=0$。那末卡諾循環所作的功就是完全由在 T_1 的單一熱源所吸收的熱量 Q_1 轉化來的。這違背了熱力學第二定律的開氏說法，因而這個循環是不可能的。但是這個循環與一般卡諾循環不

① 見 W.Nernst, *Sitz. Ber. Berlin* (1912), p.134; 又 W.Nernst, *The New Heat Theorem* (Methuen, 1926), p.87。

同的地方就在 $T_2=0$, 所以這個循環的不可能就是絕對零度不能達到。依照這個說法,絕對零度不能達到應該是熱力學第二定律的推論,而不能是一個獨立定律。這與我們前面所得到的結論不合。這個原因是,熱力學第二定律是建築在 $T>0$ 時各種事實上的,至於在 $T\to 0$ 的極限時,熱力學第二定律的各種結論是否都正確,那就不能肯定。所以,能斯脫利用卡諾循環的證明只是說明了熱力學第三定律與第二定律沒有矛盾,而不能說,熱力學第二定律的開氏說法已經包含了 $T=0$ 的極限情形在內。

57. 熵的數值

上節中所用的熵的公式是

$$S=S_0+\int_0^T C_y\frac{dT}{T}, \tag{1}$$

其中 S_0 是 $y_1, y_2, \cdots$ 等的函數。根據能氏定理有 $\Delta S_0=0$, 即

$$S_0''=S_0', \tag{2}$$

其中一撇和兩撇代表 S_0 在兩組數值 y_i' 和 y_i'' 時的數值。在能氏定理中,對於這兩組數值並未加以任何限制,因此由(2)式可以得到下面的結論:**熵常數 S_0 是一個絕對常數,與態的變數 y_i 無關**。根據熱力學第二定律,熵常數是可以任意選擇的。現在 S_0 既然是一個絕對常數,當我們選定了數值之後,它的數值將永遠維持不變。很顯然最簡單的選擇是

$$S_0=0. \tag{3}$$

代入(1)式,得

$$S=\int_0^T C_y\frac{dT}{T}. \tag{4}$$

這個公式把熵的數值完全確定,不含有任意的常數。這是熱力學第三定律的一個重要結果。反過來,由(3)式或(4)式很顯然可得到能氏定

理。

在熱力學第二定律引進熵函數後，要確定它的數值需要兩種實驗數據，一是熱容量，一是物態方程(見 22 節)。現在有了熱力學第三定律之後，只需要熱容量這一種實驗數據，就可完全確定熵函數了。注意在(4)式右方的積分下限必須是 0，而在取積分時必須維持 y_i 等不變。

在選擇熵常數爲零之後，熵的數值中就不包含任意常數了，因此就叫做**絕對熵**，絕對熵的概念是普朗克在 1911 年提出的①。絕對熵的說法可代替能氏定理，而比能氏定理更簡單。但是不要忘記了，根據熱力學第二定律所給熵的定義，熵常數的選擇是任意的。

公式(4)的一個特殊情形是

$$S=\int_0^T C_v\frac{dT}{T}. \tag{5}$$

這個積分是在體積 V 不變的條件下求積的。注意積分號內的微分不是完整微分，所以在積分中 V 不變的條件必須保持。假如要改爲 p 不變的條件，那就必須改變積分號內的 C_v 爲 C_p。因爲用 T 和 p 爲獨立變數時有

$$T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=C_p.$$

在 p 不變的條件下求積分得

$$S=\int_0^T C_p\frac{dT}{T}. \tag{6}$$

公式(6)適用於固體，但不適用於液體和氣體，因爲在一定的壓强下，液體和氣體只能存在於較高的溫度範圍內，不能接近絕對零度。設在一定的壓强 p 下由固體轉變到液體的溫度是 T'，相變潛熱是 $\lambda'=T'(s'-s)$，s' 是一個克分子液體的熵。在 $T>T'$ 時，液體的熵是

① 見 Planck, *Thermodynamik*, § 282; 或 *Phys. Zeit.* 12(1911), 681; 13(1912), 165。

$$s'=s'(T')+\int_{T'}^{T}c'_p\frac{dT}{T},\tag{7}$$

其中 C'_p 是液體的定壓比熱。但由

$$\frac{\lambda'}{T'}=s'(T')-s(T')\tag{8}$$

及

$$s(T')=\int_{0}^{T'}c_p\frac{dT}{T}\tag{9}$$

得

$$s'=\frac{\lambda'}{T'}+\int_{0}^{T'}c_p\frac{dT}{T}+\int_{T'}^{T}c'_p\frac{dT}{T}.\tag{10}$$

這是液體的熵的公式。

設在一定的壓强 p 下由液體轉變到氣體的溫度是 T''，相變潛熱是 $\lambda''=T''(s''-s')$，s'' 是一個克分子氣體的熵。在 $T>T''$ 時，氣體的熵是

$$s''=s''(T'')+\int_{T''}^{T}c''_p\frac{dT}{T},\tag{11}$$

其中 c''_p 是氣體的定壓比熱。但是由於氣體的熵隨壓强的變化較大，這個公式在實用上是很不方便的。在實際問題中確定氣體的熵所採用的方法是假設氣體是理想氣體而用蒸氣壓常數來確定氣體的熵常數。理想氣體的熵是(見 22 節(40)式)

$$s''=c^0_p\ln T+\int_{0}^{T}(c''_p-c^0_p)\frac{dT}{T}-R\ln p+s''_0,\tag{12}$$

其中 $c^0_p=\lim\limits_{T\to 0}c''_p$。式中的熵常數 s''_0 可由蒸氣壓常數來確定。根據 28 節蒸汽壓常數 i 的公式(9)，應用到晶體，注意晶體的熵常數爲零及比熱隨 T 趨於零，得

$$i=(s_0''-c_p^2)/R. \tag{13}$$

用這個公式由實測的蒸氣壓常數 i 確定熵常數 s_0''。

現在我們應用熵的公式來討論在溫度趨於絕對零度時物體的一些性質。應用麥氏關係(見 18 節(7)式)

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

從(5)式得

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\int_0^T\left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T\frac{dT}{T}. \tag{14}$$

在 $T\to 0$ 時,右方積分趨於零,故

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=0. \tag{15}$$

這就是說,壓强係數隨 T 趨於零。

同樣,應用麥氏關係(見 18 節(8)式)

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

到(6)式,得

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=-\int_0^T\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T\frac{dT}{T}. \tag{16}$$

令 $T\to 0$ 得

$$\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=0. \tag{17}$$

這就是說,膨脹係數隨 T 趨於零。

根據熱力學公式(見 18 節(16)式)

$$c_p=c_v+T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

得知當 $T\to 0$ 時,如果 c_v 趨於零, c_p 也必趨於零。這個結果是與(6)式右方積分收斂條件符合的。

58. 化學親合勢

在 26 節我們曾經證明，如果一物體尚未達到平衡時，在等溫等壓過程中，它的吉布斯函數一定減少。根據這個結果，我們可以用吉布斯函數的減少作爲過程趨向的標誌。假如這個過程是化學反應，那末吉布斯函數的減少就相當於化學親合勢。我們把化學親合勢的概念推廣到一切等溫等壓過程，而令等溫等壓過程的化學親合勢 A 的定義爲

$$A = -\Delta G, \tag{1}$$

其中 ΔG 是等溫等壓過程中吉布斯函數的改變。

假如我們討論的不是等溫等壓過程，而是等溫等體積過程，那末化學親合勢應當是自由能的減少。下面爲了討論明確起見，並且也由於等溫等壓過程較爲常用，我們將只討論等溫等壓過程。

用符號 Δ 代表在等溫等壓過程中熱力學函數的改變。由熱力學公式(見 22 節(15)式)

$$H = G - T\frac{\partial G}{\partial T}, \tag{2}$$

得

$$\Delta H = \Delta G - T\frac{\partial}{\partial T}\Delta G. \tag{3}$$

設令

$$Q = -\Delta H, \tag{4}$$

則(3)式化爲

$$Q = A - T\frac{\partial A}{\partial T}. \tag{5}$$

(4)式中所引進的 Q 是等溫等壓過程中所放出的熱，習慣上常常把 Q 叫做反應熱，因爲 $Q>0$ 是較常見的緣故。(在 34 節中把 ΔH 叫做反應熱。)

又由熱力學公式(見 22 節(13)式)

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T},$$

得

$$\Delta S = -\frac{\partial}{\partial T}\Delta G = \frac{\partial A}{\partial T}. \tag{6}$$

根據能氏定理，當 $T\to 0$ 時，$\Delta S\to\Delta S_0=0$，故

$$\lim_{T\to 0}\frac{\partial A}{\partial T}=\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_0=0. \tag{7}$$

設當 $T\to 0$ 時，$Q\to Q_0$，$A\to A_0$，則由(5)式得

$$Q_0=A_0. \tag{8}$$

此式說明在 $T\to 0$ 時，反應熱與親合勢相等。

(5)式可寫爲

$$\frac{\partial A}{\partial T}=\frac{A-Q}{T}.$$

當 $T\to 0$ 時，左方趨於$(\partial A/\partial T)_0$，右方是不定式 0/0。應用微分學求不定式的公式

$$\lim_{x\to 0}\frac{\varphi(x)}{\psi(x)}=\lim_{x\to 0}\frac{\varphi'(x)}{\psi'(x)},$$

令 $x=T$，$\varphi=A-Q$，$\psi=T$，得

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_0=\lim_{T\to 0}\frac{A-Q}{T}=\lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial A}{\partial T}-\frac{\partial Q}{\partial T}\right)=\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_0-\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_0.$$

故

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_0=0. \tag{9}$$

與(7)式比較，得

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_0=\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_0. \tag{10}$$

以 T 爲橫坐標，以 Q 及 A 爲縱坐標作圖，圖中 Q 曲線與 A 曲線在 $T=0$，$Q=Q_0$ 處相交而且相切：相交的條件是(8)式，相切的條件是(10)式；而且在相切點的切線是與 T 軸平行的，如(7)式及(9)式所示。由於 A 曲線與 Q 曲線相切的緣故，在通常的溫度範圍內，Q 的數值與 A 的數值往往相差不大。這個事實引導湯姆生(Thomsen)和伯特洛(Berthelot)得出錯誤的結論，以爲化學反應是向放熱的方向進行的。實際上，根據

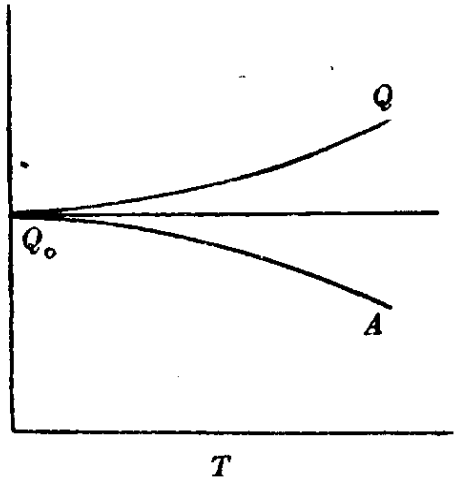

圖 32. 化學親合勢與反應熱相切圖。

熱力學第二定律所推導出的平衡判據，化學反應進行的方向是吉布斯函數減少的方向，也就是親合勢大於零的方向，而不是 $Q>0$ 的方向。能斯脫根據 A 與 Q 相差很小的事實提出相切條件(10)的假設，因而得到能氏定理(7)。

(5)式又可寫爲

$$Q=-T^2\frac{\partial}{\partial T}\frac{A}{T}.$$

求積分得

$$\frac{A}{T}=-\int\frac{Q}{T^2}dT.$$

用 $Q=Q_0+Q-Q_0$ 代入，經過演算，得

$$\frac{A}{T}=\frac{Q_0}{T}-\int_0^T\frac{Q-Q_0}{T^2}dT+C,$$

其中 C 是積分常數。令 $T\to 0$, 得

$$C=\lim_{T\to 0}\frac{A-Q_0}{T}=\lim_{T\to 0}\frac{\partial A}{\partial T}=\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_0=0.$$

故

$$A=Q_0-T\int_0^T\frac{Q-Q_0}{T^2}dT. \tag{11}$$

注意在(11)式右方的積分中必須保持壓强不變。

用同樣的方法求(2)式的積分，並令 $S_0=0$, 得

$$G=H_0-T\int_0^T\frac{H-H_0}{T^2}dT, \tag{12}$$

其中 H_0 爲 $T\to 0$ 時 H 的極限值。顯然，由(12)式，運用符號 Δ, 就可得到(11)式。

現在舉一例說明(11)式的應用。固體琉璜由單斜晶型變到正交晶型所放出的熱量可以近似地用下列公式表達①

① 這是舊的數據，見 Nernst, *The New Heat Theorem*, (London 1926), p.106。較新的數據參閱 E. D. Eastman and W. C. McGavock, *J. Am. Chem. Soc.* 59(1937), 2554。

0091630

$$Q=1.57+1.15\times10^{-5}\,T^2 \text{ 卡/克。}$$

代入(11)式求積分,得

$$A=1.57-1.15\times10^{-5}\,T^2 \text{ 卡/克。}$$

由此式得到使 $A=0$ 的溫度爲 $T=\sqrt{1.57/1.15\times10^{-5}}=370$。這說明在一個大氣壓下,$T<370$ 時只有正交晶型能存在,$T>370$ 時只有單斜晶型能存在,而兩種晶型在 $T=370$ 時達到平衡。這個結果與實測的相合,實驗所測得的兩種晶型在一個大氣壓下達到平衡的溫度是 95.4°C,即 368.6°K。

上面關於 Q 的經驗表達式在低溫時是不正確的。因爲由 $Q=-\Delta H$ 得

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_p=-\frac{\partial}{\partial T}\Delta H=-\Delta C_p. \tag{13}$$

求積分,得

$$Q=Q_0-\int_0^T\Delta C_p dT. \tag{14}$$

在低溫時非金屬的 ΔC_p 與 T^3 成正比:

$$\Delta C_p=\alpha T^3,$$

代入(14),求積分,得

$$Q=Q_0-\frac{1}{4}\alpha T^4. \tag{15}$$

再代入(11)式,求積分,得

$$A=Q_0+\frac{1}{12}\alpha T^4. \tag{16}$$

這兩個式子(15)和(16)在很低溫度時是正確的,但不能應用於較高溫度。

本節中最重要的公式是(11)和(14)。假如 C_p 或 ΔC_p 的數據已經由實驗測定,並且在某一溫度的反應熱也已測定,則(14)式可由積分確定在任何溫度的反應熱;然後代入(11),求積分,即可確定在任何溫度的親合勢。根據親合勢是正還是負,就可確定過程的方向。

59. 化學常數

在 39 節證明了氣體化學反應 $\sum_l \nu_l A_l = 0$ 的平衡條件，即質量作用律，是

$$\prod_l p_l^{\nu_l} = K_p$$

並求得(36 節(9)式及(28)式)

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\sum \nu_l c_{pl}^0}{R} \ln T + \int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T \sum \nu_l (c_{pl} - c_{pl}^0) dT + I,$$

其中

$$I = \sum \nu_l (s_{l0} - c_{pl}^0)/R. \tag{1}$$

在 28 節求得蒸氣壓方程爲(28 節(8)式及(15)式)

$$\ln p = -\frac{\lambda_0}{RT} + \frac{c_p^0 - c_p'^0}{R} \ln T + \int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T (c_p - c_p' - c_p^0 + c_p'^0) dT + i,$$

其中

$$i = (s_0 - s_0' - c_p^0 + c_p'^0)/R.$$

今應用蒸氣壓方程到固體的蒸氣壓，則 $c_p'^0 = 0$，而組元 l 的蒸氣壓常數 i_l 化爲

$$i_l = (s_{l0} - s_{l0}' - c_{pl}^0)/R, \tag{2}$$

其中 s_{l0} 爲純組元 l 在氣相的熵常數，c_{pl}^0 爲氣相定壓比熱在 $T \to 0$ 時的極限值，s_{l0}' 爲在固相的熵常數。依照 57 節的討論，有 $s_{l0}' = 0$。

從(1)和(2)兩式中消去 s_{l0}，得

$$I = \sum \nu_l i_l + \Delta S_0'/R, \tag{3}$$

其中 $\Delta S_0' = \sum \nu_l s_{l0}'$ 是在固體化學反應中熵的改變在 $T \to 0$ 時的極限值。根據能氏定理，$\Delta S_0' = 0$，故(3)式簡化爲

$$I = \sum_l \nu_l i_l. \tag{4}$$

這個結果顯然可更簡單地由 57 節的絕對熵的理論(即 $s'_0=0$)得到。公式(4)是熱力學第三定律的一個重要結果。應用(4)式，可由測得的蒸氣壓常數 i_l 計算得平衡恆量的常數 I, 因而可完全確定平衡恆量。所以,根據熱力學第三定律,不必作任何實驗,只要有比熱和蒸氣壓常數,及在某一溫度的反應熱，就可從理論上把平衡恆量完全確定。這個結果的實際意義是,在理論上可預測化學反應進行的情況。由於公式(4)的重要性,能斯脫把蒸氣壓常數 i_l 叫做化學常數。

60. 得到低溫的方法

利用絕熱過程得到低溫的方法較重要的有四種①：

(甲)絕熱膨脹,(乙)節流過程(焦耳、湯姆孫效應),(丙)液體在減壓下沸騰,(丁)絕熱去磁。

在應用甲法時必須使氣體壓縮至高壓狀態,然後膨脹作功而冷却。若使冷却的氣體再回到壓縮器受壓，這個過程就可循環進行。克洛德(Claude)在 1909 年利用這個方法使冷却後的氣體在回到壓縮器的過程中冷却高壓的氣體而使液化,這樣就得到了液體空氣。卡皮查(Капица)在 1934 年利用同類的方法得到液體氦和液體氫。

在應用乙法時必須使氣體的溫度在轉換溫度以下。這個方法與甲法不同的主要點在乙法是不可逆過程，氣體在節流過程中不對外界作有用的功。這個方法,自從林德在 1895 年利用了產生液體空氣以後,已經成爲製造液體空氣的標準方法了。杜瓦(Dewar)在 1898 年使氫氣先冷至液體空氣溫度(約 70°K)，然後經過節流過程以降低溫度,經過循環冷却，逐次使溫度更低，最後得到液體氫。卡末林、昂尼斯在 1908年利用同類的方法,在使用液體氫的預冷之下,使氦氣液化。

---

① 詳細內容可參考 M. N. Saha and B. N. Srivastava, *A Treatise on Heat*, 2nd ed.(1935), Ch. VI, pp. 275–311; Ruhemann, *Low Temperature Physics* (Cambridge, 1937)。

在應用丙法時必須液體的沸點是很低的。在沒有達到這樣低的沸點以前，先使用高壓把氣體液化。要使等溫壓縮能使氣體液化，必須溫度在氣體的臨界溫度以下。卡末林、昂尼斯根據丙法的原理用級聯辦法，逐級用不同的氣體液化使溫度降低，最後使氧氣及空氣液化。他在第一級加壓强到幾個大氣壓把氯甲烷（CH_3Cl）在室溫液化，然後令氯甲烷在低壓下沸騰而達到$-90°C$。第二級使氯甲烷把乙烯（C_2H_4）冷却，然後加壓使乙烯液化，而乙烯在低壓沸騰可達到$-160°C$。第三級使乙烯把氧氣冷却，再加壓使氧氣液化，然後使液體氧在低壓下沸騰可達到$-217°C$。用這個方法所能達到的最低溫度就是這樣了，所以不能用它把氫氣和氦氣液化。但是當氫氣和氦氣由甲乙兩法液化以後再在低壓沸騰，又可達到更低的溫度。

丁法是1926年德拜所提出的，是在$1°K$以下降低溫度的最有效的方法。這個方法的理論已經在19節中講了。

第八章習題

1. 設內能U可用T的冪級數表示：

$$U=\alpha+aT+bT^2+cT^3+\cdots,$$

其中α, a, b, c都是V的函數。由此導出下列各式：

$$F=\alpha+(a-\beta)T-aT\ln T-bT^2-\frac{1}{2}cT^3-\cdots,$$

$$S=\beta+a\ln T+2bT+\frac{3}{2}cT^2+\cdots,$$

$$C_v=a+2bT+3cT^2+\cdots,$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s=-\frac{T\beta'+a'T\ln T+2b'T^2+\frac{3}{2}cT^3+\cdots}{a+2bT+3cT^2+\cdots},$$

其中一撇代表對V的微商。由此證明，當$\alpha=0$時，若絕對零度不能用絕熱膨脹或壓縮達到，必須$\beta'=0$。這就是說，β是一絕對常數，與V無關。

2. 由公式

$$S=\int_0^T C_v\frac{dT}{T}$$

把積分路線由 V 不變改爲 p 不變，導出

$$S=\int_0^T C_p\frac{dT}{T}.$$

3. 證明 Q 與 A 兩曲線在 $T=0$ 的附近位於公共切線不同的兩邊。數學上說來，要證明在 $T=0$ 的附近有

$$\frac{\partial Q}{\partial T}\sim -b\frac{\partial A}{\partial T},$$

其中 b 爲一正數。求在金屬固體及非金屬固體情形下 b 的數值。

4. 求在等溫等體積過程的親合勢 $A=-\Delta F$ 的各種性質，包括 58 節的各種方程。

5. 用下列循環中 $\Sigma\Delta S=0$ 的條件導出 $I=\Sigma\nu_l i_l$:

(甲)使氣體反應物冷至 0°K，在冷却過程中全部凝聚。

(乙)使化學反應在 0°K 進行完畢，反應物全變爲生成物。

(丙)使生成物熱至原來反應物的溫度及總壓強，生成物完全變爲氣體。

(丁)使化學反應在溫度及壓強不變下反向進行完畢，生成物全還原爲反應物。

注意在上述循環過程中，甲步在原則上是不可能的。如何才能解決這個問題？

6. 在有凝聚相與氣體保持平衡時，設組元 $1,2,\cdots,j$ 沒有凝聚相在場，組元 $j+1$, $j+2,\cdots,k$ 有凝聚相在場，則平衡條件是(見 39 節(42)式)

$$\prod_{l=1}^{j} p_l^{\nu_l}=k_p'.$$

證明

$$\frac{d}{dT}\ln K_p'=\frac{\Delta H'}{RT^2},$$

其中

$$\Delta H'=\Delta H-\sum_{l>j}\nu_l\lambda_l=\sum_{l=1}^{j}\nu_l h_l+\sum_{l>j}\nu_l h_l,$$

h_l' 爲一個克分子的純 l 在凝聚相的焓，$\lambda_l=h_l-h_l'$ 是潛熱。

證明

$$\ln K_p'=-\frac{\Delta H_0'}{RT}+\frac{1}{R}\sum_{l\leqslant j}\nu_l c_{pl}^0\ln T+\int_0^T\frac{dT}{RT^2}\int_0^T\Big[\sum_{l\leqslant j}\nu_l(c_{pl}-c_{pl}^0)+\sum_{l>j}\nu_l c_{pl}\Big]dT+I',$$

及

$$I'=\sum_{l\leqslant j}\nu_l i_l$$

第九章　重力場及彈性固體

*61. 重力場的熱力學

吉布斯[1]曾經全面地討論過重力場的熱力學，這裏只作簡單的陳述。考慮在重力場中的流體(氣體或液體)。即使在平衡態時，流體內部各處的性質不是完全相同的。因此我們把流體分爲許多小的部分，把每一小部分作爲在平衡態的均勻系。設這一小部分的質量爲 DM，內能爲 DU，熵爲 DS，體積爲 DV，所含第 i 種組元的克分子數爲 DN_i，則根據熱力學第二定律有

$$dDU = TdDS - pdDV + \sum \mu_i dDN_i, \qquad (1)$$

其中 T 爲溫度，p 爲壓强，μ_i 爲化學勢，這些都與所考慮的小部分的地點有關。

設 $\varphi(x, y, z)$ 爲單位質量在重力場中的勢能，φDM 爲所考慮的小塊流體的勢能，x, y, z 是這一小塊的坐標。這一小塊的總能量 DE 將是(不計動能)

$$DE = DU + \varphi DM.$$

對流體所佔據的全部空間求積分，得流體的總能量 E 爲

$$E = \int DU + \int \varphi\, DM. \qquad (2)$$

現在需要解決的問題是，在流體達到平衡時，各處的溫度和壓强和化學勢有什麼關係？換句話說，在重力場中的平衡條件是什麼？爲了解決這個問題，我們將採用 26 節的最後一個平衡判據，就是能量判據。這

① J. W. Gibbs, *Collected Works*, I, pp. 144—150。

個判據說，在總的熵和幾何位形不變的情形下，平衡態的總能量最小。引進拉格朗日乘子 τ 和 λ_i，得

$$\delta E-\tau\delta S-\sum_i\lambda_i\delta N_i=0, \tag{3}$$

其中

$$S=\int DS,\quad N_i=\int DN_i$$

是流體的總熵和組元 i 的總克分子數。

由(2)式得

$$\delta E=\int\delta DU+\int\delta(\varphi DM)$$

$$=\int\left\{T\delta DS-p\delta DV+\sum\mu_i\delta DN_i\right\}+\int\delta\varphi DM+\int\varphi\delta DM.$$

代入(3)式，得

$$\int(T-\tau)\delta DS+\sum_i\int(\mu_i-\lambda_i)\delta DN_i-\int p\delta DV+$$

$$+\int\delta\varphi DM+\int\varphi\,\delta DM=0.$$

令 m_i^+ 爲組元 i 的分子量，則 $DM=\sum_i m_i^+DN_i$，而上式化爲

$$\int(T-\tau)\delta DS+\sum_i\int(\mu_i+m_i^+\varphi-\lambda_i)\delta DN_i-\int p\,\delta DV+$$

$$+\int\delta\varphi\,DM=0.$$

由此得到平衡條件爲

$$T=\tau=\text{常數}\ (\text{即與}\ x,y,z\ \text{無關}), \tag{4}$$

$$\mu_i+m_i^+\varphi=\lambda_i=\text{常數}\ (\text{即與}\ x,y,z\ \text{無關}), \tag{5}$$

及

$$\int\delta\varphi\,DM-\int p\,\delta DV=0. \tag{6}$$

(4)是熱平衡條件，指明溫度是到處一樣的，這與重力場不出現的情形

相同。(5)是化學平衡條件，這個條件受到重力場的影響。最後，(6)是力學平衡條件，這還需要進一步討論。

設 DV 的改變 δDV 是由於在流體中每一點有一位移 $\delta \boldsymbol{r}$ 所引起的。爲了要符合外表幾何位形不變的條件，必須 $\delta \boldsymbol{r}$ 在流體的表面等於零，但在流體的內部 $\delta \boldsymbol{r}$ 是完全任意的。可以證明

$$\delta\varphi = \nabla\varphi \cdot \delta \boldsymbol{r}, \quad \delta DV = (\nabla \cdot \delta \boldsymbol{r}) DV. \tag{7}$$

第一式的證明是直接的：

$$\delta\varphi = \frac{\partial\varphi}{\partial x}\delta x + \frac{\partial\varphi}{\partial y}\delta y + \frac{\partial\varphi}{\partial z}\delta z = \nabla\varphi \cdot \delta \boldsymbol{r}.$$

第二式可應用格臨(Green)定理證明如下：

$$\delta DV = \oint_{D\Sigma} \delta \boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{n}\, d\Sigma = \int_{DV} \nabla \cdot \delta \boldsymbol{r}\; dV = (\nabla \cdot \delta \boldsymbol{r}) DV,$$

其中 $D\Sigma$ 是 DV 的邊界，$\boldsymbol{n}$ 是 $D\Sigma$ 的外向法線的單位矢量。把 (7)式代入(6)，得

$$\int \nabla\varphi \cdot \delta \boldsymbol{r}\, DM - \int p \nabla \cdot (\delta \boldsymbol{r})\, DV = 0.$$

由公式 $\nabla \cdot (p\delta \boldsymbol{r}) = p\nabla \cdot (\delta \boldsymbol{r}) + \delta \boldsymbol{r} \cdot \nabla p$，可應用格臨定理把第二個積分化爲

$$\int p \nabla \cdot (\delta \boldsymbol{r}) DV = \oint p\, \delta \boldsymbol{r} \cdot \boldsymbol{n}\, d\Sigma - \int \nabla p \cdot \delta \boldsymbol{r}\; DV.$$

令 ρ 爲流體的密度，故 $DM = \rho\, DV$。注意 $\delta \boldsymbol{r}$ 在邊界上爲零，得

$$\int (\nabla p + \rho \nabla\varphi) \cdot \delta \boldsymbol{r}\; DV = 0.$$

今 $\delta \boldsymbol{r}$ 是任意的，故

$$\nabla p + \rho \nabla\varphi = 0. \tag{8}$$

這就是在重力場中的力學平衡條件。這是流體靜力學的基本方程，可以不需要應用熱力學定律就可根據力學定律而得到完全的證明。上面的證明只是說明熱力學的能量平衡判據是靜力學的虛功原理的推廣。

必須指出，平衡條件(4)，(5)，(8)不是完全互相獨立的。因爲可由廣延量的性質得到吉布斯關係(見 35 節(27)式)

$$DSdT-DVdp+\sum DN_i d\mu_i=0, \tag{9}$$

其中 $dT, dp, d\mu_i$ 是任意的改變。假如這些改變僅僅是由於地位的改變而產生的，那末根據(4)和(5)兩個平衡條件應有 $dT=0, d\mu_i=-m_i^+ d\varphi$。代入(9)，得

$$DVdp+\sum_i m_i^+ DN_i\, d\varphi=0,$$

由此得

$$dp+\rho\, d\varphi=0. \tag{10}$$

這就是(8)式的另一表達形式。

最後討論化學反應 $\sum_i \nu_i A_i=0$ 的平衡條件。在化學反應進行時應有

$$\int \delta DN_i=\nu_i \varepsilon, \tag{11}$$

其中 ε 爲一無窮小量。現在應用能量判據來求平衡條件，並假設熱平衡條件(4)，化學平衡條件(5)及力學平衡條件(6)都已得到滿足。在此情形下有

$$\delta E=T\int \delta DS-\int p\delta DV+\sum \int \mu_i \delta DN_i+\int \delta\varphi DM+\int \varphi\delta M=$$

$$=\sum_i \nu_i(\mu_i+m_i^+\varphi)\varepsilon,$$

其中已經用了(4)，(5)，(6)各式，並且用了條件 $\delta S=0$ 及(11)式。要 E 是最小，必須 $\delta E=0$，故得

$$\sum_i \nu_i(\mu_i+m_i^+\varphi)=0. \tag{12}$$

這就是在重力場下化學反應 $\sum \nu_i A_i=0$ 達到平衡的條件。但在化學反應中有質量守恆定律，即 $\sum \nu_i m_i^+=0$，故(12)式簡化爲

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0. \qquad (12')$$

這個結果說明重力場對化學反應的平衡條件不起作用。

*62. 脅强及運動方程

本節討論連續體力學的基本運動方程作爲熱力學理論的準備。我們需要應用下面的定理：

任何力學體系的總動量的時間改變率等於外力之和，它的總角動量的時間改變率等於外力矩之和。

我們把所討論的物體當作連續體看待，那就是說，它佔據一定的空間，它的表面是一封閉曲面 Σ，在 Σ 所包含的體積 V 中，它的各種性質，如密度 ρ，速度 v，加速度 a，等，都是地點 x, y, z 和時間 t 的連續函數。所討論的物體可以是固體，也可以是液體，也可以是氣體。

在任何時刻 t 作用於物體的外力可分爲兩種：

（甲）**徹體力**，$F dM$，作用於物體內部體積元 dV 上，它的質量是 $dM = \rho dV$。F 在坐標軸上的投影 F_x, F_y, F_z 都是地點 x, y, z 和時間 t 的連續函數。

（乙）**表面力**，$P d\Sigma$，作用於面積元 $d\Sigma$ 上，P 稱爲脅强，是單位面積上作用的力。向着 $d\Sigma$ 的外部的脅强叫做張力，向着 $d\Sigma$ 內部的叫做壓力或壓强。要解釋脅强的來歷，假想所討論的物體與另一物體沿着表面 Σ 相接觸。脅强是第二物體通過接觸面而作用於第一物體的力。這種力只作用於表面的附近，可以認爲是處在 Σ 和 Σ_2 之間的那一部分的第二物體對處在 Σ 和 Σ_1 之間的那一部分的

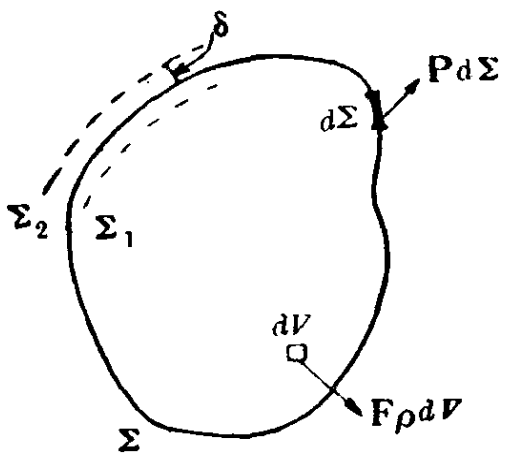

圖 33. 作用於連續體的力。

第一物體所起的作用，Σ_1 和 Σ_2 是處在 Σ 的兩邊而離開很小距離 δ 的兩個曲面。由於 δ 很小，我們可以認爲脅強是作用於表面 Σ 的力。

表面力不僅存在於物體的表面，也存在於物體的內部。假想在物體的內部有一曲面，在曲面左邊(外部)的物質對右邊（內部）的物質有一作用力 $\boldsymbol{P}d\Sigma$，同時右邊(內部)的物質對左邊(外部)的物質有一相等而相反的反作用力 $-\boldsymbol{P}d\Sigma$。不難理解，作用於物體內部的脅強，既然是物體內部的相互作用，將不僅與 $d\Sigma$ 的地點有關，而且與 $d\Sigma$ 的方向有關。對於流體靜壓力說，它的方向總是與作用曲面 $d\Sigma$ 垂直的，因此有

$$\boldsymbol{P} = -p\boldsymbol{n}, \tag{1}$$

其中 p 是壓强，$\boldsymbol{n}$ 是 $d\Sigma$ 的外向法線的單位矢量，式中的負號表示 p 作用的方向與 $\boldsymbol{n}$ 相反，是壓力不是張力。

假如脅強不是流體靜壓力時，它的數值與 $d\Sigma$ 的法線方向 $\boldsymbol{n}$ 有什麼關係呢？換句話說，$\boldsymbol{P}$ 的三個投影 P_x, P_y, P_z 是 $\boldsymbol{n}$ 的什麼樣的函數呢？爲了解決這個問題，我們考慮三個標準的方向，即坐標軸的方向。設當 $\boldsymbol{n}$ 是 x 方向時，$\boldsymbol{P}$ 是 $\boldsymbol{P}_x$，它的三個投影是 P_{xx}, P_{xy}, P_{xz}。同樣，$\boldsymbol{P}_y = (P_{yx}, P_{yy}, P_{yz})$ 和 $\boldsymbol{P}_z = (P_{zx}, P_{zy}, P_{zz})$ 是當 $\boldsymbol{n}$ 是 y 和 z 方向時的脅強。考慮由四個微小平面所包的體積 dV，一個平面 ABC 是 $d\Sigma$，它的法線方向是 $\boldsymbol{n}$，另外三個平面是 ABC 在三個坐標平面上的投影：MBC, MCA, MAB；他們的面積各爲 $d\Sigma_x, d\Sigma_y, d\Sigma_z$。設 l, m, n 爲矢量 $\boldsymbol{n}$ 在三個坐標軸向的投影，這也是 $d\Sigma$ 的法線的方向餘弦。於是有

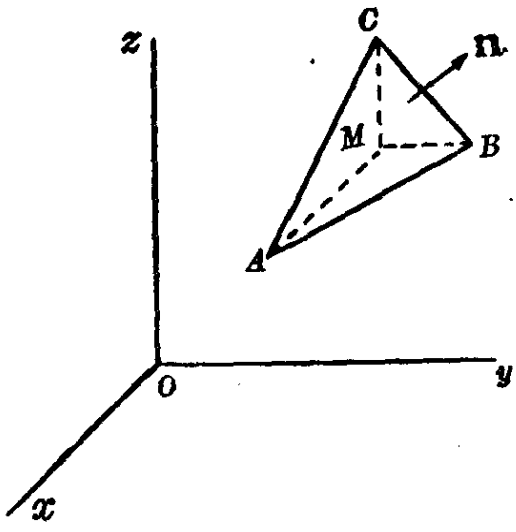

圖 34. 脅強與方向的關係。

$$d\Sigma_x = l\,d\Sigma, \quad d\Sigma_y = m\,d\Sigma, \quad d\Sigma_z = n\,d\Sigma.$$

作用於四面體 $MABC$ 的力爲：(甲)徹體力 $\boldsymbol{F}\rho dV$；(乙)表面力 $\boldsymbol{P}d\Sigma$，$-\boldsymbol{P}_x d\Sigma_x$，$-\boldsymbol{P}_y d\Sigma_y$，$-\boldsymbol{P}_z d\Sigma_z$。設 $\boldsymbol{a}$ 爲 dV 的物質的加速度，則有

$$\boldsymbol{a}\rho dV=\boldsymbol{F}\rho dV+\boldsymbol{P}d\Sigma-\boldsymbol{P}_x d\Sigma_x-\boldsymbol{P}_y d\Sigma_y-\boldsymbol{P}_z d\Sigma_z.$$

用 $d\Sigma$ 除，移項，得

$$\boldsymbol{P}=l\boldsymbol{P}_x+m\boldsymbol{P}_y+n\boldsymbol{P}_z+(\boldsymbol{a}-\boldsymbol{F})\rho\frac{dV}{d\Sigma}.$$

若 h 是四面體的高，這就是由 M 到平面 ABC 的垂直距離，則

$$\frac{dV}{d\Sigma}=\frac{h}{3}.$$

當四面體是無窮小時，h 也是無窮小，故得

$$\boldsymbol{P}=l\boldsymbol{P}_x+m\boldsymbol{P}_y+n\boldsymbol{P}_z. \tag{2}$$

這就是任何一個方向 $\boldsymbol{n}$ 的 $d\Sigma$ 上的脅强與三個標準方向的脅强的關係。他們的投影的關係是

$$\left.\begin{aligned}P_x&=lP_{xx}+mP_{yx}+nP_{zx},\\P_y&=lP_{xy}+mP_{yy}+nP_{zy},\\P_z&=lP_{xz}+mP_{yz}+nP_{zz}.\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

由此可見，脅强的基本要素是張量 $\mathscr{P}$：

$$\mathscr{P}=\begin{pmatrix}P_{xx}&P_{xy}&P_{xz}\\P_{yx}&P_{yy}&P_{yz}\\P_{zx}&P_{zy}&P_{zz}\end{pmatrix}. \tag{4}$$

現在討論連續體的運動方程。考慮連續體的任何一部分，由一任意封閉曲面 Σ 包着。應用本節開始所說的定理，得

$$\int(\boldsymbol{F}-\boldsymbol{a})\rho dV+\oint(l\boldsymbol{P}_x+m\boldsymbol{P}_y+n\boldsymbol{P}_z)d\Sigma=0,$$

$$\int\boldsymbol{r}\times(\boldsymbol{F}-\boldsymbol{a})\rho dV+\oint\boldsymbol{r}\times(l\boldsymbol{P}_x+m\boldsymbol{P}_y+n\boldsymbol{P}_z)d\Sigma=0.$$

應用格臨定理把面積分化爲體積分，得

$$\int\left[\rho\boldsymbol{F}-\rho\boldsymbol{a}+\frac{\partial\boldsymbol{P}_x}{\partial x}+\frac{\partial\boldsymbol{P}_y}{\partial y}+\frac{\partial\boldsymbol{P}_z}{\partial z}\right]dV=0,$$

$$\int\Big\{\boldsymbol{r}\times\Big[\rho\boldsymbol{F}-\rho\boldsymbol{a}+\frac{\partial \boldsymbol{P}_x}{\partial x}+\frac{\partial \boldsymbol{P}_y}{\partial y}+\frac{\partial \boldsymbol{P}_z}{\partial z}\Big]+$$

$$+(\boldsymbol{i}\times\boldsymbol{P}_x+\boldsymbol{j}\times\boldsymbol{P}_y+\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{P}_z)\Big\}dV=0,$$

其中 $\boldsymbol{i},\boldsymbol{j},\boldsymbol{k}$ 是三個坐標軸向的單位矢量。這些積分適用於連續體內任意一部分，故被積函數必爲零：

$$\rho\boldsymbol{a}=\rho\boldsymbol{F}+\frac{\partial \boldsymbol{P}_x}{\partial x}+\frac{\partial \boldsymbol{P}_y}{\partial y}+\frac{\partial \boldsymbol{P}_z}{\partial z}, \tag{5}$$

$$\boldsymbol{i}\times\boldsymbol{P}_x+\boldsymbol{j}\times\boldsymbol{P}_y+\boldsymbol{k}\times\boldsymbol{P}_z=0. \tag{6}$$

第一組方程(5)就是連續體的運動微分方程。第二組方程(6)給脅强張量應遵守的條件。今有

$$\boldsymbol{P}_x=P_{xx}\boldsymbol{i}+P_{xy}\boldsymbol{j}+P_{xz}\boldsymbol{k},$$

還有類似的關於 $\boldsymbol{P}_y$ 和 $\boldsymbol{P}_z$ 的兩個式子，應用矢量公式：

$$\boldsymbol{i}\times\boldsymbol{i}=0,\quad \boldsymbol{i}\times\boldsymbol{j}=-\boldsymbol{j}\times\boldsymbol{i}=\boldsymbol{k},\cdots,$$

把(6)化爲

$$(P_{yz}-P_{zy})\boldsymbol{i}+(P_{zx}-P_{xz})\boldsymbol{j}+(P_{xy}-P_{yx})\boldsymbol{k}=0.$$

這就是

$$P_{yz}=P_{zy},\quad P_{zx}=P_{xz},\quad P_{xy}=P_{yx}. \tag{7}$$

由此可見，脅强張量是對稱的。

脅强的法線方向投影是

$$P_n=\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{P}=P_{xx}l^2+P_{yy}m^2+P_{zz}n^2+2P_{yz}mn+2P_{zx}nl+2P_{xy}lm.$$

假如令 $X=Rl$, $Y=Rm$, $Z=Rn$, $A=R^2P_n$，並把 X,Y,Z 寫成 $X_i(i=1,2,3)$，P_{xx}，等寫成 P_{ij}，則得

$$\sum_{i,j}P_{ij}X_iX_j=A. \tag{8}$$

這個方程中的 R 是一任意的正數。這個方程代表在 X_i 空間的二次曲面，叫做脅强二次曲面。假如進行坐標變換由 X_i 到 X_i'，同時脅强張量由 P_{ij} 到 P_{ij}'，則當坐標變換是正交變換時，顯然 A 是不變的（$A=$

$=R^2P_n$)，故

$$\sum_{i,j}P_{ij}X_iX_j=\sum P'_{ij}X'_iX'_j. \tag{9}$$

由此即可得脊强張量的變換性質。由脊强張量所構成的不變量有三個：

(甲) 對角素之和：
$$P_{xx}+P_{yy}+P_{zz}. \tag{10}$$

(乙) 主子式之和：
$$\begin{vmatrix} P_{yy} & P_{yz} \\ P_{zy} & P_{zz} \end{vmatrix}+\begin{vmatrix} P_{zz} & P_{zx} \\ P_{xz} & P_{xx} \end{vmatrix}+\begin{vmatrix} P_{xx} & P_{xy} \\ P_{yx} & P_{yy} \end{vmatrix}=$$

$$=(P_{yy}P_{zz}+P_{zz}P_{xx}+P_{xx}P_{yy})-(P^2_{yz}+P^2_{zx}+P^2_{xy}). \tag{11}$$

(丙) 行列式：
$$\begin{vmatrix} P_{xx} & P_{xy} & P_{xz} \\ P_{yx} & P_{yy} & P_{yz} \\ P_{zx} & P_{zy} & P_{zz} \end{vmatrix}=P_{xx}P_{yy}P_{zz}+2P_{yz}P_{zx}P_{xy}-$$

$$-P_{xx}P^2_{yz}-P_{yy}P^2_{zx}-P_{zz}P^2_{xy}. \tag{12}$$

最後應當指出，在工程上常用的脊强符號是

$$\mathscr{P}=\begin{pmatrix} \sigma_x & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yx} & \sigma_y & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_z \end{pmatrix}.$$

*63. 脊變

本節討論連續體的形變問題。設連續體中某一點M的坐標爲x, y, z，正好在時刻t，而它在起始時刻t_0的位置爲M_0點，坐標爲x_0, y_0, z_0。顯然在連續的運動之下，x, y, z應是x_0, y_0, z_0和t的連續函數：

$$x=x(x_0, y_0, z_0, t),\quad y=y(x_0, y_0, z_0, t),\quad z=z(x_0, y_0, z_0, t),$$

而這些函數當$t=t_0$時變爲x_0, y_0, z_0。反過來，x_0, y_0, z_0也應當是x, y, z和t的連續函數。

考慮在時刻t_0佔據空間R_0的那一部分物體，它在時刻t將佔據空間R。假如不可能用一剛體運動把R_0移到與R重合，那末我們就說物

體發生了形變。爲了研究形變，我們把 t_0 和 t 時的弧元 ds_0 和 ds 作一比較：

$$ds_0^2=dx_0^2+dy_0^2+dz_0^2,$$
$$ds^2=dx^2+dy^2+dz^2.$$

爲寫起來簡便起見，用 $x_i(i=1,2,3)$ 代替 x, y, z，用 $x_{0i}(i=1,2,3)$ 代替 x_0, y_0, z_0。則得

$$ds^2=\sum_{i,j,k}\frac{\partial x_k}{\partial x_{0i}}\frac{\partial x_k}{\partial x_{0j}}dx_{0i}dx_{0j}=ds_0^2+2\sum_{i,j}\varepsilon_{ij}dx_{0i}dx_{0j}, \qquad (1)$$

其中

$$\delta_{ij}+2\varepsilon_{ij}=\sum_k\frac{\partial x_k}{\partial x_{0i}}\frac{\partial x_k}{\partial x_{0j}}. \qquad (2)$$

這裏所引進的 δ_{ij} 是

$$\delta_{ij}=\begin{cases}1, & i=j\\ 0, & i\neq j.\end{cases}$$

所引進的 ε_{ij} 是對稱的，即 $\varepsilon_{ij}=\varepsilon_{ji}$，構成一對稱張量，稱爲脅變張量。由下面兩個定理可看出，這個脅變張量把形變的性質完全確定①。

定理一 剛體運動的必需與充足條件是 $\varepsilon_{ij}=0$。

證：假若 $\varepsilon_{ij}=0$，則由(1)得 $ds=ds_0$，這就是說，在 t_0 時任意兩個鄰近點的距離與在 t 時一樣。因此，在 t_0 時連結任意兩點的曲線的長與在 t 時相等，那末最短的線在 t_0 和 t 時是相對應的，所以在 t_0 時的直線在 t 時仍然是直線。由此可見，在 t_0 時的三角形在 t 時仍然是三角形，並且大小和形狀都應該完全相同，四面體也是如此。所以一定是剛體運動。反過來，剛體運動顯然要 $ds=ds_0$，故 $\varepsilon_{ij}=0$。

定理二 兩個形變能用剛體運動連起來的必需而充足的條件是兩者的 ε_{ij} 相等。

證：兩者的 ε_{ij} 相等必有 $ds_1=ds_2$，然後用定理一就可證明。

---

① 這個講法取自 P. Appell, *Traité de mécanique rationelle*, t. III. (1921), p. 243。

現在討論具體的形變問題。先討論密度的改變。設在一點M的附近的密度爲ρ，這是在時刻t的密度，ρ是x, y, z和t的函數。設在t_0時相應點M_0的附近的密度爲ρ_0。考慮任意一部分物體，它的體積在t_0時是V_0，在t時是V；它的質量在t_0時是$\int \rho_0 dV_0$，在t時是$\int \rho dV$，這兩者應當相等：

$$\int \rho_0 dV_0 = \int \rho dV.$$

但

$$\int \rho dV = \int \rho J dV_0,$$

其中

$$J = \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(x_0, y_0, z_0)}, \tag{3}$$

故

$$\int (\rho J - \rho_0) dV_0 = 0.$$

這個關係對任意體積V_0都是對的，故必有

$$\rho J = \rho_0. \tag{4}$$

這是形變後的密度與形變前的密度的關係，又叫做**連續性方程**。

體積脅變 θ **的定義是**

$$\theta = \frac{dV - dV_0}{dV_0} = J - 1 = \frac{\rho_0}{\rho} - 1. \tag{5}$$

線脅變 δ **的定義是**

$$\delta = \frac{ds}{ds_0} - 1. \tag{6}$$

令$\alpha_i = dx_{0i}/ds_0$，代入(1)式，得

$$\left(\frac{ds}{ds_0}\right)^2 = 1 + 2\sum_{i,j} \varepsilon_{ij}\alpha_i\alpha_j. \tag{7}$$

由此得

$$\delta = \sqrt{1 + 2\sum_{i,j} \varepsilon_{ij}\alpha_i\alpha_j} - 1. \tag{8}$$

當原始線元是在x軸方向時，有$\alpha_1 = 1, \alpha_2 = \alpha_3 = 0$，則相應的線脅變$\delta_1$是

$$\delta_1=\sqrt{1+2\varepsilon_{11}}-1. \tag{9}$$

同樣，相應於原始線元在 y 軸方向和在 z 軸方向的線脅變 δ_2 和 δ_3 是

$$\delta_2=\sqrt{1+2\varepsilon_{22}}-1, \qquad \delta_3=\sqrt{1+2\varepsilon_{33}}-1. \tag{10}$$

(9)和(10)給了脅變張量的對角素 $\varepsilon_{11}, \varepsilon_{22}, \varepsilon_{33}$ 的物理意義。

關於脅變張量的非對角素 $\varepsilon_{23}, \varepsilon_{31}, \varepsilon_{12}$ 的物理意義，我們將從切脅變來了解。考慮兩個線元 ds_0 和 ds_0'，兩者的夾角是 ψ_0，在形變後，ds 和 ds' 的夾角變爲 ψ。令 $\alpha_i=dx_{0i}/ds_0$, $\alpha_i'=dx_{0i}'/ds_0'$ 爲這兩個原始線元的方向餘弦，則有

$$\cos\psi_0=\sum_i \alpha_i\alpha_i', \tag{11}$$

$$\cos\psi=\sum_k \frac{dx_k}{ds}\frac{dx_k'}{ds'}=\sum_{i,j,k}\frac{\partial x_k}{\partial x_{0i}}\frac{\partial x_k}{\partial x_{0j}}\frac{dx_{0i}}{ds_0}\frac{dx_{0j}'}{ds_0'}\cdot\frac{ds_0}{ds}\cdot\frac{ds_0'}{ds'}=$$

$$=\frac{ds_0}{ds}\cdot\frac{ds_0'}{ds'}\sum_{i,j}(\delta_{ij}+2\varepsilon_{ij})\alpha_i\alpha_j'. \tag{12}$$

這個式子中的 ds_0/ds 和 ds_0'/ds' 應由(7)式確定，即

$$\left(\frac{ds}{ds_0}\right)^2=1+2\sum\varepsilon_{ij}\alpha_i\alpha_j, \quad \left(\frac{ds'}{ds_0'}\right)^2=1+2\sum\varepsilon_{ij}\alpha_i'\alpha_j'. \tag{13}$$

當原始線元一個在 y 軸方向，一個在 z 軸方向時，有

$$\alpha_1=0, \alpha_2=1, \alpha_3=0;\ \alpha_1'=0, \alpha_2'=0, \alpha_3'=1;$$

於是得 $\psi_0=\dfrac{\pi}{2}$,

$$\frac{ds}{ds_0}=\sqrt{1+2\varepsilon_{22}}, \quad \frac{ds'}{ds_0'}=\sqrt{1+2\varepsilon_{33}},$$

$$2\varepsilon_{23}=\sqrt{1+2\varepsilon_{22}}\sqrt{1+2\varepsilon_{33}}\cos\psi$$

$$=\sqrt{1+2\varepsilon_{22}}\sqrt{1+2\varepsilon_{33}}\ \sin(\psi_0-\psi). \tag{14}$$

令 $\psi_0-\psi=\dfrac{\pi}{2}-\psi=\lambda_1$，則(14)式化爲

$$2\varepsilon_{23}=\sqrt{1+2\varepsilon_{22}}\sqrt{1+2\varepsilon_{33}}\sin\lambda_1. \tag{14'}$$

同樣，對於原始線元一個在 z 軸方向，一個在 x 軸方向，夾角的改變爲 $\lambda_2=\psi_0-\psi$；對於原始線元一個在 x 軸方向，一個在 y 軸方向，夾角的改變爲 $\lambda_3=\psi_0-\psi$；得

$$\left.\begin{aligned} 2\varepsilon_{31}&=\sqrt{1+2\varepsilon_{33}}\sqrt{1+2\varepsilon_{11}}\ \sin\lambda_2,\\ 2\varepsilon_{12}&=\sqrt{1+2\varepsilon_{11}}\sqrt{1+2\varepsilon_{22}}\ \sin\lambda_3. \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

(14)，(14′)和(15)給了脊變張量的非對角素 ε_{23}, ε_{31}, ε_{12} 的物理意義。這些非對角素叫做切脊變。

在(7)式中令 $X_i=\dfrac{ds_0}{ds}\alpha_i$，得

$$\sum_{i,j}(\delta_{ij}+2\varepsilon_{ij})X_iX_j=1. \tag{16}$$

這個方程代表在 X_i 空間的橢球，叫做**脊變橢球**。當進行正交坐標變換時，有

$$\sum_{i,j}\varepsilon_{ij}X_iX_j=\text{不變量}。 \tag{17}$$

由這個條件可以得到脊變張量 ε_{ij} 的變換性質。由 ε_{ij} 所構成的不變量有三：

（甲）對角素之和：
$$E_1=\varepsilon_{11}+\varepsilon_{22}+\varepsilon_{33}, \tag{18}$$

（乙）主子式之和：

$$E_2=\begin{vmatrix}\varepsilon_{22}&\varepsilon_{23}\\ \varepsilon_{32}&\varepsilon_{33}\end{vmatrix}+\begin{vmatrix}\varepsilon_{33}&\varepsilon_{31}\\ \varepsilon_{13}&\varepsilon_{11}\end{vmatrix}+\begin{vmatrix}\varepsilon_{11}&\varepsilon_{12}\\ \varepsilon_{21}&\varepsilon_{22}\end{vmatrix}=$$

$$=(\varepsilon_{22}\varepsilon_{33}+\varepsilon_{33}\varepsilon_{11}+\varepsilon_{11}\varepsilon_{22})-(\varepsilon_{23}^2+\varepsilon_{31}^2+\varepsilon_{12}^2). \tag{19}$$

（丙）行列式：

$$E_3=\begin{vmatrix}\varepsilon_{11}&\varepsilon_{12}&\varepsilon_{13}\\ \varepsilon_{21}&\varepsilon_{22}&\varepsilon_{23}\\ \varepsilon_{31}&\varepsilon_{32}&\varepsilon_{33}\end{vmatrix}=\varepsilon_{11}\varepsilon_{22}\varepsilon_{33}+2\varepsilon_{23}\varepsilon_{31}\varepsilon_{12}-\varepsilon_{11}\varepsilon_{23}^2-$$

$$-\varepsilon_{22}\varepsilon_{31}^2-\varepsilon_{33}\varepsilon_{12}^2. \tag{20}$$

體積脅變可以用上面三個不變量 E_1, E_2, E_3 表達。應用行列式相乘的法則得

$$J^2=\det\left(\frac{\partial x_k}{\partial x_{0i}}\right)\times\det\left(\frac{\partial x_k}{\partial x_{0j}}\right)=\det\left(\sum_k\frac{\partial x_k}{\partial x_{0i}}\frac{\partial x_k}{\partial x_{0j}}\right)=\det(\delta_{ij}+2\varepsilon_{ij}).$$

把行列式展開得

$$J^2=1+2E_1+4E_2+8E_3. \tag{21}$$

開方並代入(5),得體積脅變爲

$$\theta=\sqrt{1+2E_1+4E_2+8E_3}-1. \tag{22}$$

在應用到彈性固體時,通常假設形變很小,把脅變 ε_{ij} 當作無窮小量。爲了分別無窮小的形變與有限大的形變,我們把無窮小的脅變張量寫成 e_{ij}。令 $\xi=x-x_0, \eta=y-y_0, \zeta=z-z_0$ 爲位移的投影,或簡寫爲 $\xi_i=x_i-x_{0i}$。反過來,有 $x_i=x_{0i}+\xi_i$。代入(2)式,得

$$2\varepsilon_{ij}=\frac{\partial\xi_j}{\partial x_{0i}}+\frac{\partial\xi_i}{\partial x_{0j}}+\sum_k\frac{\partial\xi_k}{\partial x_{0i}}\frac{\partial\xi_k}{\partial x_{0j}}. \tag{23}$$

當位移 ξ_i 是無窮小時,(23)式右方的最後一項是二級無窮小,可以略去,並可用 x_i 代替 x_{0i},把 ε_{ij} 改爲 e_{ij},得

$$2e_{ij}=\frac{\partial\xi_j}{\partial x_i}+\frac{\partial\xi_i}{\partial x_j}. \tag{24}$$

在無窮小的脅變下,(9)式和(10)式簡化爲

$$\delta_1=e_{11},\quad \delta_2=e_{22},\quad \delta_3=e_{33}, \tag{25}$$

而(8)式簡化爲

$$\delta=\sum_{i,j}e_{ij}\alpha_i\alpha_j. \tag{26}$$

同時(14′)和(15)簡化爲

$$\lambda_1=2e_{23},\quad \lambda_2=2e_{31},\quad \lambda_3=2e_{12}. \tag{27}$$

最後(22)式簡化爲

$$\theta=J-1=E_1=e_{11}+e_{22}+e_{33}=\sum_i\frac{\partial\xi_i}{\partial x_i}. \tag{28}$$

最後應當指出，在工程上常用的脅變符號是

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_x & \gamma_{xy} & \gamma_{xz} \\ \gamma_{yx} & \varepsilon_y & \gamma_{yz} \\ \gamma_{zx} & \gamma_{zy} & \varepsilon_z \end{pmatrix}.$$

這些符號與 e_{ij} 的關係是：$\varepsilon_x=e_{11}$, $\varepsilon_y=e_{22}$, $\varepsilon_z=e_{33}$; $\gamma_{xy}=2e_{12}$, $\gamma_{xz}=2e_{13}$, $\gamma_{yz}=2e_{23}$。注意 e_{ij} 是張量，但 ε_x, γ_{xy} 等不構成張量，因爲他們不遵守張量的變換規則。只有把 γ_{xy} 等用 2 除之後，才能與 ε_x 等合起來構成張量。

*64. 內能、熵及平衡條件

在討論內能和熵之前，先討論在微小位移下的微功公式。設物體受一微小位移，由形變態 $\xi_i=x_i-x_{0i}$ 到 $\xi_i+\delta\xi_i=x_i+\delta\xi_i-x_{0i}$。考慮在一任意封閉曲面 Σ 內所包圍的那一部分物體。令 W_P 爲在微小位移中作用於表面 Σ 上的表面 $\boldsymbol{P}$ 所作的微功。得

$$W_P=\oint_{\Sigma}\boldsymbol{P}\cdot\delta\boldsymbol{\xi}\,d\Sigma=\oint_{\Sigma}(l\boldsymbol{P}_x+m\boldsymbol{P}_y+n\boldsymbol{P}_z)\cdot\delta\boldsymbol{\xi}\,d\Sigma=$$

$$=\oint\sum_{i,j}n_iP_{ij}\delta\xi_j\,d\Sigma,$$

其中 $\delta\boldsymbol{\xi}$ 是位移，它在三個坐標方向的投影是 $\delta\xi_i$, n_i 是 $\boldsymbol{n}$ 的三個分量，即 $n_1=l$, $n_2=m$, $n_3=n$。應用格臨定理得

$$W_P=\int\sum_{i,j}\frac{\partial}{\partial x_i}(P_{ij}\delta\xi_j)dV=$$

$$=\int\sum_{i,j}\left\{\frac{\partial P_{ij}}{\partial x_i}\delta\xi_j+P_{ij}\frac{\partial\delta\xi_j}{\partial x_i}\right\}dV. \tag{1}$$

現在應用 62 節的運動方程(5)，這個方程可表爲下列形式：

$$\rho a_i=\rho F_i+\sum_j\frac{\partial P_{ji}}{\partial x_j}, \tag{2}$$

其中加速度 a_i 可表爲

$$a_i=\frac{\partial^2\xi_i}{\partial t^2}, \tag{3}$$

在對 t 的微商中維持 x_{0i} 不變，那就是說，把 ξ_i 作爲 x_{0i} 和 t 的函數。把(2)代入(1)，得

$$W_P=\int\sum_i a_i\delta\xi_i\rho dV-\int\sum_i F_i\delta\xi_i\rho dV+\int\sum_{i,j}P_{ij}\frac{\partial\delta\xi_i}{\partial x_i}dV. \tag{4}$$

在這個式子中 $\delta\xi_i$ 是 x_i 和 t 的函數。

先討論(4)式右方的第一項。假設 $\delta\xi_i$ 是在時間 δt 中所發生的實際位移，那末將有

$$\delta\xi_i=\frac{\partial\xi_i}{\partial t}\delta t.$$

在這個情形下，(4)式右方的第一項是

$$\int\sum a_i\delta\xi_i\rho dV=\int\sum_i\frac{\partial\xi_i}{\partial t}\frac{\partial^2\xi_i}{\partial t^2}\delta t\rho\, dV.$$

但 $\rho dV=\rho_0 dV_0$ 是與時間無關的，故上式化爲

$$\delta t\int\sum_i\frac{\partial}{\partial t}\cdot\frac{1}{2}\left(\frac{\partial\xi_i}{\partial t}\right)^2\rho_0\, dV_0$$

$$=\delta t\,\frac{d}{dt}\int\frac{1}{2}\left(\frac{\partial\xi_i}{\partial t}\right)^2\rho_0\, dV_0$$

$$=\delta t\,\frac{dK}{dt}=\delta K,$$

其中

$$K=\int\frac{1}{2}\left(\frac{\partial\xi_i}{\partial t}\right)^2\rho_0 dV_0=\int\frac{1}{2}\left(\frac{\partial\xi_i}{\partial t}\right)^2\rho\, dV \tag{5}$$

是所考慮的這一部分物體的總動能。

其次討論(4)式右方的第二項。假設力 F_i 是由勢函數 φ 所產生的：

$$F_i=-\frac{\partial\varphi}{\partial x_i}. \tag{6}$$

設 Φ 爲所考慮的這一部分物體的總勢能，則

$$\Phi=\int\varphi\rho\,dV.$$

由此可求得

$$\delta\Phi=\delta\int\varphi\rho\,dV=\delta\int\varphi\rho_0\,dV_0=\int\delta\varphi\rho_0\,dV_0=$$

$$=\int\delta\varphi\rho\,dV=\int\sum\frac{\partial\varphi}{\partial x_i}\delta\xi_i\rho\,dV=-\int\sum_i F_i\delta\xi_i\rho\,dV.$$

因此(4)式可以寫爲

$$W_P=\delta K+\delta\Phi+W, \tag{7}$$

其中

$$W=\int\sum_{i,j}P_{ij}\frac{\partial\delta\xi_i}{\partial x_i}dV. \tag{8}$$

這一項 W 可以叫做脅變功，它可以認爲等於在絕熱情形下脅變能的增加，脅變能就是內能。方程(7)說明，表面力所作的功增加了動能 K，勢能 Φ, 和內能 U。

但(8)式僅僅代表在絕熱過程中內能的增加。在一般的過程中內能增加的公式應是

$$\delta U=Q+W, \tag{9}$$

其中 Q 是所考慮的這一部分物體所吸收的熱量。熱量是兩部分之和，一部分是內部產生的，每質量元 ρdV 產生熱量 $q\rho dV$；另一部分是通過表面流進去的，每單位面積的熱流是 $\boldsymbol{J}$：

$$Q=\int q\rho\,dV-\oint\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{J}\,d\Sigma=\int(q\rho-\nabla\cdot\boldsymbol{J})dV. \tag{10}$$

在可逆過程中有 $Q=T\,\delta S$，其中 S 爲所考慮的這一部分物體的熵。故在可逆過程中(9)式化爲

$$\delta U=T\,\delta S+W. \tag{11}$$

設 u 爲單位質量的內能，s 爲單位質量的熵，w 爲單位質量的脅變功，則有

$$U=\int u\rho\,dV,\ S=\int s\rho\,dV,\ W=\int w\rho dV, \tag{12}$$

而由(11)式得

$$\delta u=T\delta s+w. \tag{13}$$

由(8)式得

$$w=\frac{1}{\rho}\sum_{i,j}P_{ij}\frac{\partial\delta\xi_j}{\partial x_i}. \tag{14}$$

這個式子又可化爲

$$w=\frac{1}{\rho_0}\sum_{i,j}p_{ij}\,\delta\varepsilon_{ij}, \tag{15}$$

其中

$$p_{ij}=p_{ji}=J\sum_{k,l}P_{kl}\frac{\partial x_{0i}}{\partial x_k}\frac{\partial x_{0j}}{\partial x_l}, \tag{16}$$

J 是 63 節(3)式所給的行列式。(15)式的證明如下：

由 63 節(2)式求變分得

$$2\delta\varepsilon_{ij}=\sum_k\frac{\partial\delta\xi_k}{\partial x_{0i}}\frac{\partial x_k}{\partial x_{0j}}+\sum_k\frac{\partial x_k}{\partial x_{0i}}\frac{\partial\delta\xi_k}{\partial x_{0j}}.$$

故

$$2\sum_{i,j}\frac{\partial x_{0i}}{\partial x_k}\frac{\partial x_{0j}}{\partial x_l}\delta\varepsilon_{ij}=\sum_i\frac{\partial\delta\xi_l}{\partial x_{0i}}\frac{\partial x_{0i}}{\partial x_k}+\sum_j\frac{\partial\delta\xi_k}{\partial x_{0j}}\frac{\partial x_{0j}}{\partial x_l}=\frac{\partial\delta\xi_l}{\partial x_k}+\frac{\partial\delta\xi_k}{\partial x_l}.$$

因此得

$$w=\frac{1}{\rho}\sum_{i,j}P_{ij}\frac{\partial\delta\xi_j}{\partial x_i}=\frac{1}{2\rho}\sum_{k,l}P_{kl}\left(\frac{\partial\delta\xi_l}{\partial x_k}+\frac{\partial\delta\xi_k}{\partial x_l}\right)$$

$$=\frac{1}{\rho}\sum_{i,j,k,l}P_{kl}\frac{\partial x_{0i}}{\partial x_k}\frac{\partial x_{0j}}{\partial x_l}\delta\varepsilon_{ij}.$$

然後應用 63 節(4)式即得本節(15)式。

在這裏應當指出 $W=-p\,\delta V$ 是(8)式的一個特殊情形。當脅强是均勻流體靜壓强時，$P_{ij}=-p\,\delta_{ij}$，代入(8)式，得

$$W=-\int p\sum_i\frac{\partial\delta\xi_i}{\partial x_i}\,dV=-p\oint n\cdot\delta\xi\,d\Sigma=-p\,\delta V. \tag{17}$$

現在應用能量判據來討論平衡條件。設 $E=U+\Phi$ 爲總能量。能量判據需要 $\delta E=0$。今

$$\delta E=\delta U+\delta\Phi=\int \delta u.\rho dV+\int\delta\varphi.\ \rho dV=$$

$$=\int(T\delta s+w)\rho dV+\int \delta\varphi\rho dV\ .$$

應用條件 $\delta S=\int\delta s\ \rho dV=0$，顯然得

$$T=\text{常數}(\text{卽是與地點 } x,y,z \text{ 無關})。\tag{18}$$

於是有

$$\delta E=\int(w+\delta\varphi)\ \rho dV=\int\Big\{\sum_{i,j}P_{ij}\frac{\partial\delta\xi_j}{\partial x_i}+\rho\sum_i\frac{\partial\varphi}{\partial x_i}\delta\xi_i\Big\}dV=$$

$$=\int\Big\{\sum_{i,j}\frac{\partial}{\partial x_j}\Big(P_{ji}\,\delta\xi_i\Big)-\sum_{i,j}\frac{\partial P_{ji}}{\partial x_j}\delta\xi_i+\rho\sum_i\frac{\partial\varphi}{\partial x_i}\delta\xi_i\Big\}dV=$$

$$=\oint\sum_{i,j}n_jP_{ji}\,\delta\xi_i d\Sigma-\int\sum_i\Big(\sum_j\frac{\partial P_{ji}}{\partial x_j}-\rho\frac{\partial\varphi}{\partial x_i}\Big)\delta\xi_i dV\ .$$

應用外表幾何位形不變的條件，$\delta\xi_i$ 必在邊界上爲零，故面積分爲零。由於 $\delta\xi_i$ 在 V 內是任意的，則要使得 $\delta E=0$，必須在體積分中令被積函數爲零：

$$\sum_j\frac{\partial P_{ji}}{\partial x_j}-\rho\frac{\partial\varphi}{\partial x_i}=0.\tag{19}$$

這正是本節(2)式在 $a_i=0$ 和(6)式成立時的情形。這是連續體靜力學的基本方程。從這個結果可以看出，熱力學的平衡條件包括靜力學的基本方程，而平衡判據中的能量判據可以認爲是靜力學中的虛功原理的推廣。在熱力學的平衡判據中不但有力學變數，還出現有熱力學變數熵。

*65. 熱力學公式

本節討論由上節的基本熱力學方程 (13) 推導出一些熱力學關係，

類似於 18 節的麥氏關係。

我們將採用上節(15)式中 w 的形式，因爲在這個形式中的獨立變數是確定固體形變的脊變張量 ε_{ij}。把符號 δ 換爲 d，得

$$du=Tds+\frac{1}{\rho_0}\sum_{i,j}p_{ij}d\varepsilon_{ij}. \tag{1}$$

爲以後討論的方便，把(1)式寫成下列形式

$$du=Tds+\sum_{l=1}^{\sigma}Y_l dy_l, \tag{2}$$

其中

$$\left.\begin{aligned}&Y_1=p_{11},\quad Y_2=p_{22},\quad Y_3=p_{33},\\&Y_4=p_{23},\quad Y_5=p_{31},\quad Y_6=p_{12};\\&y_1=\varepsilon_{11}/\rho_0,\quad y_2=\varepsilon_{22}/\rho_0,\quad y_3=\varepsilon_{33}/\rho_0,\\&y_4=2\varepsilon_{23}/\rho_0,\quad y_5=2\varepsilon_{31}/\rho_0,\quad y_6=2\varepsilon_{12}/\rho_0.\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

引進自由能 $f=u-Ts$，得

$$df=-sdT+\sum Y_l dy_l. \tag{4}$$

要使得(2)式的 du 爲完整微分，必須

$$\left(\frac{\partial T}{\partial y_l}\right)_s=\left(\frac{\partial Y_l}{\partial s}\right)_y \tag{5}$$

及

$$\left(\frac{\partial Y_l}{\partial y_m}\right)_s=\left(\frac{\partial Y_m}{\partial y_l}\right)_s. \tag{6}$$

要使得(4)式的 df 爲完整微分，必須

$$\left(\frac{\partial s}{\partial y_l}\right)_T=-\left(\frac{\partial Y_l}{\partial T}\right)_y, \tag{7}$$

$$\left(\frac{\partial Y_l}{\partial y_m}\right)_T=\left(\frac{\partial Y_m}{\partial y_l}\right)_T. \tag{8}$$

這些公式(5),(6),(7),(8)是 18 節的麥氏關係的推廣。如果把獨立變數由脊變 y_l 換爲脊强 Y_l，又可得到一些關係。設

$$h=u-\sum_l Y_l y_l,\quad g=h-Ts, \tag{9}$$

則
$$dh = Tds - \sum y_l dY_l, \tag{10}$$
$$dg = -sdT - \sum y_l dY_l. \tag{11}$$

由 dh 和 dg 是完整微分的條件得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial Y_l}\right)_s = -\left(\frac{\partial y_l}{\partial s}\right)_Y, \tag{12}$$
$$\left(\frac{\partial y_l}{\partial Y_m}\right)_s = \left(\frac{\partial y_m}{\partial Y_l}\right)_s, \tag{13}$$
$$\left(\frac{\partial s}{\partial Y_l}\right)_T = \left(\frac{\partial y_l}{\partial T}\right)_Y, \tag{14}$$
$$\left(\frac{\partial y_l}{\partial Y_m}\right)_T = \left(\frac{\partial y_m}{\partial Y_l}\right)_T. \tag{15}$$

上面(13)和(15)兩式顯然是(6)和(8)兩式的另一寫法。

與定體比熱 c_v 相當的是脅變固定時的比熱 c_y，與定壓比熱 c_p 相當的是脅强固定時的比熱 c_Y。他們是

$$c_y = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_y = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_y, \quad c_Y = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_Y = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_Y. \tag{16}$$

由
$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_Y = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_y + \sum_l \left(\frac{\partial s}{\partial y_l}\right)_T \left(\frac{\partial y_l}{\partial T}\right)_Y,$$

應用(7)式，得

$$c_Y = c_y - T\sum_l \left(\frac{\partial y_l}{\partial T}\right)_Y \left(\frac{\partial Y_l}{\partial T}\right)_y. \tag{17}$$

由(16)式及(7)式和(14)式可證明

$$\left(\frac{\partial c_y}{\partial y_l}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 Y_l}{\partial T^2}\right)_y, \tag{18}$$
$$\left(\frac{\partial c_Y}{\partial Y_l}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 y_l}{\partial T^2}\right)_Y. \tag{19}$$

由於(5)式的右方可寫爲

$$\left(\frac{\partial Y_l}{\partial T}\right)_y \Big/ \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_y,$$

故得
$$\left(\frac{\partial T}{\partial y_l}\right)_s = \frac{T}{c_y}\left(\frac{\partial Y_l}{\partial T}\right)_y. \tag{20}$$

同樣，由(12)式得
$$\left(\frac{\partial T}{\partial Y_l}\right)_s = -\frac{T}{c_Y}\left(\frac{\partial y_l}{\partial T}\right)_Y. \tag{21}$$

哈伽(Haga)在1882年用實驗證明公式(21)，他的實驗目的是假設(21)式正確，而由此定熱功當量。他做了兩組實驗。一組是用重量21.715千克把一直徑爲1.6毫米的鋼絲絕熱拉長，測得的溫度降低爲$\Delta T = -0.105°$。另一組用重量13.05千克及21.30千克把一直徑爲0.105毫米的德銀線絕熱拉長，所測得的溫度降低在兩種重量情形下各爲$\Delta T = -0.1063°$及$\Delta T = -0.1725°$。由比熱及膨脹係數的數值，應用熱力學公式，求得熱功當量在第一組實驗爲1卡$=4.29$焦耳，在第二組實驗爲4.20焦耳。所用熱力學公式爲
$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_s = -\frac{T}{C_P}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_P, \tag{22}$$

其中P爲拉力，L是金屬線的長，$C_P = Mc_Y$，M是金屬線的質量。(22)是(21)的特殊例子，但可更簡單地由下列基本方程導出：
$$dU = TdS + PdL. \tag{23}$$

在這個方程(23)中忽略了空氣壓力所作的功。

*66. 彈性常數

令$u' = \rho_0 u$，$s' = \rho_0 s$，$y_l' = \rho_0 y_l$，$f' = \rho_0 f$。這些加上一撇的變數都是對於原來沒有形變時單位體積說的。由65節(3)式看出，y_l'就是脅變。對於這些帶撇的變數，65節(2)式和(4)式化爲
$$du' = Tds' + \sum_l Y_l dy_l', \tag{1}$$

$$df' = -s'dT + \sum_l Y_l dy_l'. \tag{2}$$

65 節的許多公式對於帶撇的變數說，都是適用的。

當脅變很小時，p_{ij} 和 ε_{ij} 變爲 P_{ij} 和 e_{ij}，而由 65 節(3)式得

$$\left.\begin{aligned} &Y_1=P_{11},\quad Y_2=P_{22},\quad Y_3=P_{33},\\ &Y_4=P_{23},\quad Y_5=P_{31},\quad Y_6=P_{12};\\ &y'_1=e_{11},\quad y'_2=e_{22},\quad y'_3=e_{33},\\ &y'_4=2e_{23},\quad y'_5=2e_{31},\quad y'_6=2e_{12} \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

在脅變很小時，胡克定律適用，脅强是脅變的線性函數：

$$Y_l=\sum_m c_{lm}y'_m. \tag{4}$$

這些係數 c_{lm} 叫做彈性常數。彈性常數有兩種，一種是等溫彈性常數，一種是絕熱彈性常數。當應用公式(4)測定彈性常數的實驗是在溫度不變的情形下進行時，則所測的 c_{lm} 是等溫彈性常數；當在絕熱情形下進行時，則所測的 c_{lm} 是絕熱彈性常數。根據 65 節公式(6)和(8)，絕熱彈性常數和等溫彈性常數都滿足下列對稱關係

$$c_{lm}=c_{ml}. \tag{5}$$

有了這個關係之後，固體的彈性常數最多有 21 個，即

$$c_{11},\ c_{22},\ c_{33},\ c_{44},\ c_{55},\ c_{66},\ c_{12},\ c_{13},\ c_{14},\ c_{15},\ c_{16},$$

$$c_{23},\ c_{24},\ c_{25},\ c_{26},\ c_{34},\ c_{35},\ c_{36},\ c_{45},\ c_{46},\ c_{56}.$$

假如固體有某種對稱性，則這些彈性常數之間還會有一些關係。各向同性的固體的對稱性最高，它的彈性常數之間的關係最多，因此它的獨立的彈性常數最少，只有兩個。

現在我們用能量的關係來證明各向同性的固體只有兩個彈性常數。考慮等溫彈性常數。把(4)式代入(2)式，在 T 固定時求積分，得

$$f'=\frac{1}{2}\sum_{l,m}c_{lm}y'_l y'_m+f'_0, \tag{6}$$

其中 f'_0 是溫度的函數。在(6)中前一項二次齊式名爲形變能。

各向同性固體的性質不隨坐標的轉動而改變，因此它的形變能應

是脊變張量所構成的不變量的函數。由於形變能是脊變的二次齊式，它只能包含前兩個不變量，即 63 節(18)式和(19)式：

$$E_1=y'_1+y'_2+y'_3,\quad E_2=y'_2y'_3+y'_3y'_1+y'_1y'_2-\frac{1}{4}(y'^2_4+y'^2_5+y'^2_6).$$

因此得

$$f'=\frac{1}{2}(\lambda+2\mu)(y'_1+y'_2+y'_3)^2+\frac{1}{2}\mu\Big\{(y'^2_4+y'^2_5+y'^2_6)-$$
$$-4(y'_2y'_3+y'_3y'_1+y'_1y'_2)\Big\}+f'_0, \tag{7}$$

其中 λ 和 μ 是常數，是拉梅(Lamé)所引進的彈性常數。對(7)式求微商，得

$$\left.\begin{aligned}Y_1&=\frac{\partial f'}{\partial y'_1}=\lambda(y'_1+y'_2+y'_3)+2\mu y'_1,\\ Y_4&=\frac{\partial f'}{\partial y'_4}=\mu y'_4,\end{aligned}\right\} \tag{8}$$

還有關於 Y_2, Y_3, Y_5, Y_6 的類似公式。回到脊變及脊強張量，利用(3)式，把(8)式可表爲

$$P_{ij}=\lambda\theta\delta_{ij}+2\mu e_{ij}, \tag{9}$$

其中 $$\theta=y'_1+y'_2+y'_3=e_{11}+e_{22}+e_{33}.$$

常用的彈性常數有四：

(一)楊氏模量 E：拉脊強對線脊變的比例。

(二)剛性模量 μ：切脊強對切脊變的比例。

(三)體積彈性模量 k：拉脊強對體積脊變的比例，等於壓縮係數 $\varkappa$ 的倒數。

(四)泊松比 σ：旁脊變對線脊變的比例。

對於各向同性固體說，這些彈性常數與拉梅的常數 λ 和 μ 的關係是

$$E=\frac{\mu(3\lambda+2\mu)}{\lambda+\mu},\quad k=\lambda+\frac{2}{3}\mu,\quad \sigma=\frac{\lambda}{2(\lambda+\mu)}. \tag{10}$$

這些關係可證明如下：

首先考慮一均勻的正拉力 P，則 $P_{ij}=P\,\delta_{ij}$。由(9)式得

$$3P=\sum_i P_{ii}=3\lambda\theta+2\mu\theta=(3\lambda+2\mu)\theta,$$

由此得 $k=P/\theta=\lambda+\frac{2}{3}\mu$。

其次考慮在 z 軸向的拉力 P，則 $P_{33}=P$，而其他 P_{ij} 皆爲 0。由(9)式得

$$P=\lambda\theta+2\mu e_{33},\quad 0=\lambda\theta+2\mu e_{11}=\lambda\theta+2\mu e_{22}.$$

三方程相加得

$$P=(3\lambda+2\mu)\theta.$$

於是有 $$E=\frac{P}{e_{33}}=\frac{\mu(3\lambda+2\mu)}{\lambda+\mu},\quad \sigma=-\frac{e_{11}}{e_{33}}=\frac{\lambda}{2(\lambda+\mu)}.$$

最後考慮扭轉角度 ψ：

$$\xi=\psi z,\quad \eta=\zeta=0.$$

由此得 $$e_{11}=e_{22}=e_{33}=0,\quad e_{12}=e_{23}=0,\quad e_{31}=\frac{1}{2}\psi.$$

代入(9)式得 $$P_{31}=2\mu e_{31}=\mu\psi.$$

因此剛性模量爲 $$P_{31}/\psi=\mu.$$

第九章習題

1. 由 61 節(10)式求大氣中氣壓隨高度遞減的公式，假設地面的重力場爲

$$\varphi=gR-\frac{gR^2}{R+z},$$

其中 g 爲地面上的重力加速度，R 爲地球的半徑($R=6{\cdot}366\times10^6$ 米)，z 爲離地面的高度。求得的氣壓公式分兩種，(一)假設大氣的溫度是均勻的，在應用到實際情形時，假設這個假想的均勻溫度等於地面與高處溫度的平均值；(二)假設大氣是多方大氣，即 $p=c\rho^n$，c 及 n 都是常數，$n>1$。(參閱Appell, *Mécanique*, III, p.158。)

2. 考慮利用重力場的作用而進行可逆等溫過程把理想氣體的化學成分改變，因而求出混合理想氣體的熵與化學成分的關係。(見Lorentz, *Theoretical Physics*, II, pp. 87—91。)

3. 證明在應用 63 節(24)式的符號時有

$$d\xi_i = \sum_j e_{ij}dx_{0j} - \sum_j \omega_{ij}dx_{0j},$$

其中 $e_{ij}=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial \xi_i}{\partial x_j}-\frac{\partial \xi_j}{\partial x_i}\right)$, $\omega_{ij}=\frac{1}{2}\left(\frac{\partial \xi_j}{\partial x_i}-\frac{\partial \xi_i}{\partial x_j}\right)$。這個微分的前一項 $\Sigma e_{ij}dx_{0j}$ 代表純形變，後一項 $-\Sigma\omega_{ij}dx_{0j}$ 代表剛體轉動，轉動的角度在三個坐標軸向的投影是 $\omega_{23},\omega_{31},\omega_{12}$。

4. 由 64 節(14)式導出下列吉布斯公式

$$w=\frac{1}{\rho_0}\sum A_{kl}\delta\frac{\partial x_l}{\partial x_{0k}},$$

其中

$$A_{kl}=J\sum_j\frac{\partial x_{0k}}{\partial x_j}P_{jl}=\sum_j p_{kj}\frac{\partial x_l}{\partial x_{0j}}.$$

證明 64 節的運動方程(2)可寫成下列形式

$$\rho_0 a_i=\rho_0 F_i+\sum_k\frac{\partial A_{ki}}{\partial x_{0k}}.$$

5. 設 $\alpha_1,\alpha_2,\alpha_3$ 爲三個坐標軸方向的線脹係數，α_λ 爲任一方向 (λ_i) 的線脹係數，其中 λ_i 爲這一方向的方向餘弦，或單位矢量的投影。設 L 爲在 (λ_i) 方向的長度，L_i 爲 L 在坐標軸的投影。則 $\alpha_i=\frac{1}{L_i}\frac{\partial L_i}{\partial T}$, $\alpha_\lambda=\frac{1}{L}\frac{\partial L}{\partial T}$。證明

$$\alpha_\lambda=\sum_i\lambda_i{}^2\alpha_i.$$

6. 由 65 節(23)式導出下列公式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial L}\right)_T=P-T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_L,$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T=T\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_P+P\left(\frac{\partial L}{\partial P}\right)_T.$$

7. 由 65 節(14)式導出下列公式：

$$\left(\frac{\partial y_l}{\partial T}\right)_Y=\sum_m s_{lm}q_m,$$

其中 s_{lm} 所構成的矩陣是 66 節(4)式中 c_{lm} 所構成的矩陣的倒數，即

$$s_{lm}=s_{ml},\qquad \sum_n s_{mn}c_{nk}=\sum_n c_{mn}s_{nk}=\delta_{mk},$$

而

$$q_m=\left(\frac{\partial s}{\partial y_m}\right)_T=\frac{1}{\rho_0}\left(\frac{\partial s}{\partial y_m}\right)_T.$$

8. 在有電場情形下證明 $\frac{\partial y_i'}{\partial \mathscr{E}_i}=\frac{\partial \mathscr{D}_l}{\partial Y_l}$，並由此導出

$$y_i'=\sum_m s_{lm}Y_m+\sum_i d_{il}\mathscr{E}_i,\quad \mathscr{D}_i=\sum_j X_{ij}\mathscr{E}_j+\sum_l d_{il}Y_l,$$

其中 d_{il} 名爲壓電常數。

第十章　熱力學方法論

67. 熱力學方法的特徵

在熱學理論上有兩種不同的理論，一是熱力學，一是統計物理學。這兩個理論的總的目標是相同的，就是要解釋熱的現象和與這有關的事物，但是這兩個理論所採用的方法不同。熱力學的方法是根據由經驗總結得到的自然界的基本規律而作演繹的推論。統計物理學則從物質的分子結構出發，在假設了分子的運動性質之後，求出物質的宏觀性質。

熱力學所根據的基本規律就是熱力學第一定律、第二定律和第三定律。由這些定律出發，應用數學方法，就得到描寫物質的平衡性質的兩個基本熱力學函數——內能和熵。把內能和熵與由溫度概念所引進的物態方程合起來構成一個均勻物質的全部平衡性質的基礎，然後由這三個基本熱力學函數出發作數學推演，就可得到物質的各種平衡性質的相互聯繫。這就是熱力學方法的基本內容。

熱力學理論推論所根據的只是自然界中的三個定律，這些定律不是由某些個實驗直接證明的，而是無數經驗的總結，因此這些定律是非常可靠的。我們從來沒有發現熱力學的推論與事實不合的情形，只要在推論中不加上其他的假設。所以熱力學的推論有高度的可靠性。

熱力學的理論是普遍的理論，對一切物質都適用，這是它的優點。但正是由於它有普遍性的優點，它就不能對特殊的某一種物質的特殊的具體性質作出推論。這些特殊的個別的性質必須從實驗觀測中得到。例如氣體的性質在熱力學理論中必須根據特殊的關於氣體的實驗

定律來討論，這些定律是玻意耳定律、焦耳定律、阿氏定律等。由此可見，我們不能希望從熱力學理論得到某種物質的某種特性的知識。

總的說來，熱力學是由現象總結而得的普遍的系統的理論，它有高度的可靠性與普遍性，但對特殊物質的特性不能給出具體的知識。這一類理論叫做宏觀理論，因爲它所根據的是宏觀現象，而且也只根據這些現象，——因此又叫做現象理論。

在根據現象而建立系統的理論的過程中，研究哪些現象是基本的，必不可少的，哪些是次要的，可有可無的，或甚至是不必需的；在理論中保留那些基本的因素，拋棄那些不必要的因素，因而建立一個邏輯性極强的系統的理論——這是公理式熱力學的課題。關於公理式熱力學問題將在 69 節作一簡單介紹。

熱力學的理論已經能完滿地解決物質的平衡性質，但是關於不平衡的現象目前還只有初步的理論，需要進一步的研究。

關於物質的平衡性質，雖然在原理上已經解決了，但在實際應用中各種各樣的具體問題還需要進一步的研究，特別是物理化學方面。在這些實用方面熱力學有廣闊的發展前途。

68. 熱力學的局限性

上節說到熱力學的優點是它的高度可靠性與普遍性。但是熱力學也有它的缺點和局限性。上節中已經提到，熱力學不能給出關於物質特性的具體知識，這是它的缺點。但是它的缺點還不止此。熱力學的最大缺點是它忽視了物質的原子結構，熱力學在處理物質的性質時，把物質作爲連續體看待，把物質的性質用確定的連續函數表達。實際上，由於物質是由有限多個原子所構成的，宏觀性質是微觀性質的統計平均值，所以宏觀性質會表現有漲落現象。這種漲落現象在布朗運動中表現得很明顯，這是熱力學理論所不能解釋的。

統計物理學正好彌補了熱力學的這個缺點，解釋了漲落現象。不

但如此，統計物理學還可在對某種特殊物質作一些簡單的物質的分子結構模型假設之後，推論出這種物質的特性。最重要的特殊物質的例子是理想氣體。但是統計物理學也有它的局限性。由於在統計物理學中對物質的分子結構模型所作的簡化假設只是實際的近似代表，所以理論的結果與實際不能完全符合。

在十九世紀後半統計物理學的發展曾遭受到唯能論者的反對。唯能論者滿足於熱力學的理論，認爲只要用能量的概念就可說明自然界的一切現象，而沒有認識到熱力學的局限性。唯能論者的首領奧斯特瓦耳德在"自然哲學講義"一書中說道："一切外間現象可以表現爲能量的過程，這可以用下列事實最簡單地說明：我們的意識過程本身是能的，並且把自己的這種特性刻印在一切外間現象上面。"由這些話看出唯能論者是唯心主義者。列寧針對這一段話作了嚴厲的批判，說①："這是純粹的唯心論：不是我們的思想反映外間世界中的能量底轉化，而是外間世界反映我們意識底'特性'！"到 1908 年皮蘭發表了關於布朗運動的實驗結果之後，在鐵的事實面前，唯能論者也不得不承認他們反對物質的分子運動論這一行爲是錯誤的了。

熱力學的局限性還表現在熱力學第二定律只能適用於有限的空間與時間範圍，不能外推而應用於整個宇宙，不然就要得到宇宙"熱寂"的荒謬結論。這一點已經在 23 節討論過了。

69. 公理式熱力學

公理式熱力學② 是一種形式的熱力學理論，這種理論企圖把熱力學作成幾何學的形式，把熱力學的基本定律表達成爲幾何學中公理的形式，因而使熱力學成爲具有高度邏輯性的系統的理論。喀喇氏首先在 1909 年建立公理式的熱力學，他的理論已經在 9 節和 25 節陳述了。

① 列寧，唯物論與經驗批判論(曹葆華譯)，302 頁。

② 見 A. Landé, *Handbuch der Physik*, IX (1926), 281—300。

此外他還發現溫度的概念與平衡態的聯繫，並且證明了物態方程的存在，這個理論也已經在 4 節陳述了。

喀喇氏對熱力學第一定律的貢獻是在引進內能時拋棄了熱量這一並非必需的因素，因而使概念簡化，並且使內能的引進與焦耳的基本實驗直接聯繫。

喀喇氏對熱力學第二定律的貢獻是在引進熵函數時拋棄了卡諾循環這種比較複雜而且也是人爲的太理想化的過程，而只要提出在任一態的附近有用絕熱過程不能達到的態，就能導出熵函數的存在和熵的單向改變。普朗克是最初在引進熵函數時拋棄卡諾循環的，但是普朗克在他的最初的理論中應用了一種理想的物質——理想氣體。後來普朗克在喀喇氏的影響之下改變了他的證明，拋棄了理想氣體，不過仍然限制在用兩個獨立變數描寫的物體上（見 24 節）。普朗克曾對喀喇氏的熱力學第二定律的說法提出了批評①，說喀喇氏未提出具體的不可逆過程，因而在理論中不能斷定熵是增加還是減少，而需要藉助於額外的實際現象，這就說明喀喇氏的說法不是一個完全的自然界法則。

準靜態過程的概念是首先由喀喇氏提出的，他證明了準靜態過程是可逆過程。喀喇氏的熱力學第二定律的說法裏只說有鄰近態不能用絕熱過程達到，而沒有提到過程的可逆性與不可逆性。應用喀喇氏的說法到準靜態過程就可導出熵函數的存在。但是對於可逆過程說，喀喇氏的說法與開氏說法和克氏說法不是等效的。厄倫菲斯-阿法納謝娃② 證明，在可逆過程的情形下，開氏說法與克氏說法也不是等效的。她指出，對準靜態循環過程說，下面四個結論都是正確的：

1. 要把熱量轉化爲功，除非同時有熱量從高溫物體傳往低溫物體。

2. 要把熱量從低溫物體傳往高溫物體，除非同時有功轉化爲熱

① M. Planck, *Sitz. Berlin* 30 (1926), 453。

② T. Ehrenfest—Afanassjewa, *Zeit. f. Phys.* 33 (1925), 933。

量。

3. 要把功轉化爲熱量，除非同時有熱量從低溫物體傳往高溫物體。

4. 要把熱量從高溫物體傳往低溫物體，除非同時有熱量轉化爲功。

這四個結論的前兩個是與開氏說法和克氏說法符合的，同時在非靜態過程也是正確的。但是後兩個結論在非靜態過程就不正確了，因爲摩擦生熱和熱傳導過程都可不隨伴有其他過程。

對於準靜態過程說，只需要喀喇氏的說法就够了，而這個說法是最簡單的。要得到開氏的說法還須另加兩個條件，要得到克氏說法又要額外再加一個條件(見厄倫菲斯-阿法納謝娃的論文)。

至於對非靜態過程說，我們在 14 節已經說明，開氏說法和克氏說法是等效的。但是喀喇氏說法沒有提到不可逆過程的具體例子，他所說的不能達到與不可逆是不同的，而且也不能由他的說法就能完全確定熵的增加，必須額外利用一個具體的實驗事實。

索　引

二畫至四畫

二元系 255
二元系的穩定條件 304
力學平衡條件 153,157
力學變數 15
三元系 270
三相點 38,163,166
不可逆過程 79
五行 9
內能 135
公理式熱力學 402
分解度 243
分配係數 339
分壓律 231
分餾法 258
分體積定律 232
切脅變 385
化學平衡條件 154,227
化學常數 371
化學勢 123
化學親合勢 366
化學變數 15
厄倫菲斯(Ehrenfest) 196
厄倫菲斯-阿法納謝娃(Ehrenfest-Afanasjewa) 403
厄普斯坦(Epstein) 210
反應度 244,322
反應物 212
反應熱 213
太陽常數 149
巴 27
比特(Beattie),黃子卿,本尼狄克(Benedict) 167
比特(Beattie)和布里至曼(Bridgeman) 186
比熱 59
水的三相點 163
水滴的中肯半徑 193

五　畫

功 45
半透壁 221
卡末林・昂尼斯(Kamerlingh Onnes) 23,372
卡皮查(Капица) 371
卡侖德(Callendar) 42,75,151,203
卡侖德和班斯(Barnes) 60
卡路里 58
卡諾(Carnot) 11
卡諾定理 84
卡諾循環 72
可逆過程 46,79
可逆電池的電動勢 92,121
四相點 256
布老恩(Braun) 318
布里治曼(Bridgman) 161
平均克分子變數 211
平衡判據 153
平衡恆量 240,323
平衡條件 153
平衡圖 160

平衡態 14
本生(Bunsen)吸收係數 351
永動機 53
瓦特(Watt) 49
生成物 212
皮蘭(Perrin) 12

六 畫

亥姆霍茲(Helmholtz) 58,93,341
亥姆霍茲方程 121
伊斯曼(Eastman)和麥克伽伏克(McGavock) 368
伏革(Vogel)及法肯斯坦(Falkenstein) 242
光測高溫計 33
冰點 19
列別節夫(Лебедев) 112
列寧(Ленин) 402
合金 327
吉布斯佯謬 285
吉布斯(Gibbs)的穩定條件 307
吉布斯函數 120
吉布斯函數判據 155
吉布斯相律 229
吉布斯-亥姆霍茲方程 121
吉布斯-道耳頓(Dalton)定律 237
吉布斯-杜安(Duhem)關係 275
多方過程 66,77
多元系 273.
多元系的穩定條件 300
多孔塞實驗 67
多形相變 163
安住斯(Andrews) 175
曲面上的飽和蒸氣壓 191
自由能 120,129,158
自由能判據 155
自由焓 158
自由膨脹 66,67
色溫度 34

七 畫

亨利(Henry)定律 334
亨利係數 334
伯吉(Birge) 76
伯特洛(Berthelot) 186,367
伯特洛方程 1 6
伯頓(Burton) 109
伽利略(Galileo) 12,53
低共熔點 261
克氏(Clausius)說法 82
克分子分數 210
克分子溶度 337
克列門(Clément)和德索姆(Désormes) 64
克洛德(Claude) 371
克勞 90
克勞修斯(Clausius) 11,80
克勞修斯方程 186
克拉珀龍(Clapeyron) 85,164
克拉珀龍方程 90,164
克羅內刻(Kronecker) 304
別魯姆(Bjerrum) 345
否勒(Fowler)和古根海姆(Guggenheim) 171,355,360
否勒和瓊斯(Jones) 201
均勻系 16
完整微分 56
完整微分條件 62
宏觀描寫 17
希因 86
形變 382
形變能 396
杉田元宜 142
杜瓦(Dewar) 371
杜瓦瓶 55
杜安-馬古斯(Duhem-Margules)關係

330
汽點 19
狄其奔(Ditchburn)和基耳莫(Gilmour) 172
狄塞耳(Diesel)循環 78
貝托維奇(Леонтович) 130,194

八　畫

亞穩平衡 152
兩相平衡比熱 168
和晶 327
固溶體 268,327
孤立系 129
定容平衡恒量 241
定容氣體溫度計 19,39
定壓比熱 59
定壓平衡恒量 240
定壓氣體溫度計 19,38
定壓熱容量 60
定壓熱力勢 158
定體比熱 59
定體熱力勢 158
定體熱容量 60
居里(Curie)定律 34
拉格朗日(Lagrange)乘子 288
拉普拉斯(Laplace)65
拉梅(Lamé) 397
昂尼斯(Onnes)(見卡末林・昂尼斯)
易邊度 254,282
林德(Linde) 68,371
沸點升高 329,337
泊松比 397
法拉第(Faraday) 341
法拉第常數 341
法倫海脫(Fahrenheit) 10
物理化學分析法 263
物態方程 20
表面張力 91,122
表觀分子量 233
金點 32
阿氏定律 69,236
阿伏伽德羅(Avogadro)定律 69
阿倍耳(Appell) 383,398
阿倫尼斯(Arrhenius) 341
非均勻系 16
非靜態過程 47

九　畫

俄斯本(Osborne),斯丁孫(Stimson) 和吉寧斯(Ginnings) 60,76,165,173
哈伯(Haber) 214
哈伽(Haga) 395
恆正二次齊式 286
恰當微分 56
查理(Charles)定律 23
柯諾瓦洛夫(Коновалов) 260
柯諾瓦洛夫定律 258
洛倫茲(Lorentz) 127,398
洛莫諾索夫(Ломоносов) 10,52
活度 354
活度係數 282,354
玻耳茲曼(Boltzmann) 112
玻恩(Born) 148
玻恩循環 215
玻登斯坦(Bodenstein) 244,246
玻意耳(Boyle)定律 21,236
玻意耳溫度 185
玻意耳-馬略特(Mariotte)定律 21
珀耳帖(Peltier)效應 93
珀耳帖係數 94
相 16
相律 228
相圖 160
相變平衡條件 154,158,220
科耳老士(Kohlrausch) 346
耶格(Jaeger)和斯坦維(Steinwehr)

60,76
胡克(Hooke)定律 396
范氏方程 104,176
范氏氣體 176
范托夫(Van't Hoff) 247,335,337,341
范托夫反應匣 280
范托夫因子 341
范杜森(Van Dusen) 42
范德瓦耳斯(Van der Waals) 103,176
迭特里奇(Dieterici)方程 105,149,186
重力場中的平衡條件 374
面輻射強度 109

十 畫

倫福德(Rumford) 10
庫爾那科夫(Курнаков) 263
弱電解質 342
恩格斯(Engels) 52,181
效率 72
剛性模量 397
格魯脫(de Groot) 95,130
氣液兩態的連續性 182
氣體常數 24,69
氣體溫度計 19,30
氣體溫標 19,22
氧點 32
流體靜力學方程 376
特性函數 120
能氏定理 355
能定理 54
能斯脫(Nernst) 11,339
能斯脫分配定律 339
能量守恆定律 52
能量守恆與轉化定律 52
能量判據 158
能量密度 110
脅強 378
脅強不變量 382
脅強曲面 381
脅強張量 381
脅變功 390
脅變能 390
脅變張量 383,385
脅變橢球 386
郎之萬(Langevin) 108
馬休(Massieu) 120
高溫計 33

十 一 畫

偏克分子內能 210
偏克分子體積 210
勒夏忒列(Le Chatelier)原理 247,318
動態平衡 17
唯能論 12
國際卡 75
國際標準溫度 32
培根(Bacon) 10
基爾霍夫(Kirchhoff) 172
基爾霍夫公式 350
基爾霍夫方程 219,247
朗道(Ландау) 196
朗德(Landé) 402
液體溫度計 30
混合非理想氣體 251
混合理想氣體 231
焓 61
理想氣體 23
理想氣體溫標 19
理想氣體的化學勢 123
理想溶液 331
理想溶液的混合性 333
笛卡兒(Descartes) 52
第二級相變 196
第二種永動機 88
組元 205
連續性方程 384

麥氏等面積法則 178
麥氏(Maxwell)關係 99

十二畫

黃子卿 167
勞厄(Laue) 196
喀喇氏(Carathéodory) 27,55,142,408
喀喇氏說法 83
喇烏耳(Raoult)定律 334
喬克(Giauque) 38
單元系 159
單相化學反應 212
單相化學反應平衡條件 223,227
單相系 16
幾何變數 15
強度量 209
強電解質 342
斯丁孫(Stimson) 32,167,173
斯忒藩(Stefan)定律 33,112
斯忒藩-玻耳茲曼定律 112
斯托曼(Strömer) 13
斯特文(Stevin) 53
普朗克(Planck) 75,113,135,149,331,403
普朗克公式 33
普朗克說法 83
普適常數 24
溫度 17
溫差電偶 32,39
溫差電效應 93
溫差電動勢 32
溫標 19
測溫物質 19
湯姆生(Thomsen) 367
湯姆孫(Thomson)係數 94
湯姆孫效應 94
焦耳(Joule) 11,52,59,66
焦耳定律 68,286
焦耳係數 67
焦耳效應 67
焦耳和湯姆孫 67
焦耳-湯姆孫效應 68
焦湯係數 68
焦湯效應 103
稀化熱 329
稀溶液 327,331
稀溶律 343
等面積法則 178
等溫壓縮係數 26
等壓過程 47
等體積過程 47
絕對溫標 20,24,87
絕對零度不能達到原理 355
絕對熱力學溫標 20,87
絕對熵 363
絕熱去磁 107
絕熱過程 54,55,63
絕熱壁 55
絕熱壓縮係數 63
華氏溫標 12
萊比(Laby)和赫克斯(Hercus) 60
虛變動 153
買厄(Mayer) 10,52,70
硫點 31
費密(Fermi) 127
費第南第二(Ferdinand II) 12
開氏溫標 87
開氏說法 82
開耳芬(Kelvin) 11,87
黑體溫度 34
黑體輻射 34

十三畫

奧托(Otto)循環 78
奧斯特瓦耳德(Ostwald) 343,402
奧斯特瓦耳德稀溶律 343
微巴 27

微觀描寫 17
楊氏(Young)模量 397
準靜態過程 45
溶度乘積 344
溶液 327
溶解熱 329
溶質 327
溶劑 327
溶體 327
經驗溫標 20
路易斯(Lewis) 254,354
路易斯和林哈爾(Linhart) 345
路易斯和蘭多耳(Randall) 344
運動守恒原理 52
過冷蒸氣 181
過飽和蒸氣 181
過熱液態 181
道耳頓分壓律 231
電化當量 341
電阻溫度計 31,39
電解質 341
電熱效應 107
電磁場的脅強張量 111
電磁變數 15

十四畫

飽和蒸氣 169
飽和蒸氣比熱 169
對比物態方程 185
對比溫度 185
對比壓強 185
對比體積 185
對應態律 185
滲透係數 345
滲透壓 329,330,335
漲落 17
福克斯(Fuchs) 251
維里係數 23,35
維恩(Wien)位移律 118
聚集態 157
蒸氣壓方程 169
蒸氣壓降低 338
蒸氣壓常數 171
蒸氣壓溫度計 34
蓋呂薩克(Gay-Lussac) 23,66
蓋呂薩克定律 23
赫喇利突(Heraclitus) 9
赫斯(Hess)定律 214
銀點 33
齊次函數 209

十五畫

彈性常數 395
德拜(Debye) 372
德拜和許克耳(Hückel) 346
徹體力 378
歐勒(Euler)定理(齊次函數) 210
廣延量 209
熱力勢 158
熱力學函數 118
熱力學第一定律 52
熱力學第二定律 79
熱力學體系 16
熱化學 212
熱平衡條件 18,153,154
熱功當量 59
熱容量 58,60
熱動平衡 14
熱寂 130
熱量 54,58
熱電效應 107
熱質 10
熱質說 58
熵 80,90,152
熵定理 134
熵判據 153

熵增加原理 126
磁溫度計 34
磁溫標 34,108
節流過程 67
線脹變 384
線脹係數 25
膜平衡 230
複相化學反應 250
複相化學平衡條件 251
複相系 16
質量作用律 240,336
錨點 31
魯曼(Ruhemann) 371

十六畫

凝固點降低 329,337
器示壓容圖 49
盧布克(Roebuck) 102
盧布克和俄斯特伯(Osterberg) 103
膨脹係數 25
輻射能密度 33
輻射高溫計 33
輻射通量密度 33,110
輻射場的熵 112
輻射壓強 111,112,114
霍耳本(Holborn)和奧托(Otto) 35,43

十七畫至十八畫

壓強係數 26
壓電常數 399
壓縮係數 26
戴維(Davy) 10
聲速 65
臨界係數 184
臨界溫度 175
臨界壓強 175
臨界點 175,183
薩哈(Saha) 371
轉換溫度 103
離子強度 348

十九畫至二十三畫

穩定平衡 152
穩定條件 290
穩恒過程 45
羅朗德(Rowland) 60
羅傑·培根(Roger Bacon) 10
攝氏(Celsius) 13
攝氏溫標 13,19
顧德伯(Guldberg)和瓦格(Waage) 241
驗溫器 12
體脹係數 25
體積脹變 384
體積彈性模量 26,397

外國人名索引

Andrews 安住斯 175
Appell 阿倍耳 383,398
Arrhenius 阿倫尼斯 341
Avogadro 阿伏伽德羅(阿氏) 69
Bacon, Roger 羅傑·培根 10
Barnes 班斯 60
Beattie 比特 167
Benedict 本尼狄克 167
Berthelot 伯特洛 357
Birge 伯吉 76
Bjerrum 別魯姆 345
Bodenstein 玻登斯坦 244,246
Boltzmann 玻耳茲曼 112
Born 玻恩 148
Boyle 玻意耳 21
Braun 布老恩 318
Bridgeman 布里至曼 186
Bridgman 布里治曼 161
Bunsen 本生 351
Burton 伯頓 109
Callendar 卡倫德 42,60,75,151,203
Carathéodory 喀喇氏 27,55,83,142
Carnot 卡諾 11,53,72,84
Celsius 攝氏 13
Charles 查理 23
Clapeyron 克拉珀龍 85,90,164
Claude 克洛德 371
Clausius 克勞修斯 11,80,82
Clément 克列門 64
Curie 居里 34,108
Dalton 道耳頓 237
Davy 戴維 10
Debye 德拜 346,372
Descartes 笛卡兒 52
Désormes 德索姆 64
Dewar 杜瓦 371
Dieterici 迭特里奇 105,149,186
Diesel 狄塞耳 78
Ditchburn 狄其奔 172
Duhem 杜安 275,330
Eastman 伊斯曼 368
Ehrenfest 厄倫菲斯 196
Ehrenfest-Afanassjewa 厄倫菲斯-阿法納謝娃 403
Engels 恩格斯 52,131
Epstein 厄普斯坦 210,318
Euler 歐勒 210
Fahrenheit 法倫海脫 10
Falkenstein 法肯斯坦 242
Faraday 法拉第 341
Ferdinand II 費第南第二 12
Fermi 費密 127
Fowler 否勒 171,201,355,360
Fuchs 福克斯 251
Galileo 伽利略 12,53
Gay-Lussac 蓋呂薩克 23,66
Giauque 喬克 38
Gibbs 吉布斯 121,155,229,235,237,275 307
Gilmour 基耳莫 172
Ginnings 吉寧斯 60,76,165,173
de Groot 格魯脫 95,130
Guggenheim 古根海姆 171,355,360
Guldberg 顧德伯 241

Haber 哈伯 214
Haga 哈伽 395
Helmholtz 亥姆霍兹 58,93,121,341
Henry 亨利 334
Heraclitus 赫喇利突 9
Hereus 赫克斯 60
Hess 赫斯 214
Holborn 霍耳本 35,43
Hooke 胡克 396
Hückel 許克耳 346
Jaeger 耶格 60,76
Jones 瓊斯 201
Joule 焦耳 11,52,59,66,68
Kamerlingh Onnes 卡末林·昂尼斯 23,372
Kelvin 開耳芬 11,82,87
Kirchhoff 基爾霍夫 172,219,247,350
Kohlrausch 科耳老士 346
Kronecker 克羅內刻 304
Laby 萊比 60
Lagrange 拉格朗日 288
Lamé 拉梅 397
Landé 朗德 142,402
Langevin 郎之萬 108
Laplace 拉普拉斯 65
Laue 勞厄 196
Le Chatelier 勒夏忒列 247,318
Lewis 路易斯 254,344,345,354
Linde 林德 68,371
Linhart 林哈爾 345
Lorentz 洛倫茲 127,398
McGavock 麥克伽伏克 368
Margules 馬古斯 330
Mariotte 馬略特 21
Massieu 馬休 120
Maxwell 麥氏(麥克斯韋) 99,178,320
Mayer 買厄 10,52,70
Nernst 能斯脫 11,242,339,355,361,368
Osborne 俄斯本 60,76,165,173
Osterberg 俄斯特伯 103
Ostwald 奧斯特瓦耳德 343,402
Otto 奧托 35,43,78
Peltier 珀耳帖 98
Perrin 皮蘭 12,402
Planck 普朗克 33,75,88,113,135,149,331,363,403
Randall 蘭多耳 344
Raoult 喇烏耳 334
Roebuck 盧布克 102,103
Rowland 羅朗德 60
Ruhemann 魯曼 371
Rumford 倫福德 10
Saha 薩哈 371
Stefan 斯忒藩 33,112
Steinwehr 斯坦維 60,76
Stevin 斯特文 53
Stimson 斯丁孫 32,60,76,165,167,173
Strömer 斯托曼 13
Thomsen 湯姆生 367
Thomson 湯姆孫 11,67,94
van der Waals 范德瓦耳斯 104,176
Van Dusen 范杜森 42
Van't Hoff 范托夫 247,280,335,337,341
Vogel 伏革 242
Waage 瓦格 241
Watt 瓦特 49
Wien 維恩 117
Young 楊氏 397
Капица 卡皮查 371
Коновалов 柯諾瓦洛夫 258,260
Курнаков 庫爾納科夫 263
Ландау 朗道 196
Лебедев 列別節夫 112
Ленин 列寧 402
Леонтович 良托維奇 130,194
Ломоносов 洛莫諾索夫 10,52