

M 高等学校“十一五”规划教材
材料科学与工程系列二

统计热力学基础

Essentials of Statistical Thermodynamics

李春福
王绍先 编著

交叉性 前沿性 融合相关学科 代表材料领域的发展方向
先进性 科学性 院士专家著书 反映材料科学的最新成果
可读性 广交性 内容丰富翔实 促进材料工程的应用实践

哈尔滨工业大学出版社

高等学校“十一五”规划教材
材料科学与工程系列

统计热力学基础

编 著 李春福 王绍先

哈尔滨工业大学出版社

内 容 提 要

本书是根据教育部引导性“材料科学与工程专业”(80205Y)课程设置中的“统计力学”教学大纲要求编写而成的。本书系统地阐述了统计热力学的基本概念、原理及构成材料的多粒子系统的热力学性质的各种统计处理方法,特别是对统计热力学在材料科学中的应用进行了相应的介绍。

本书可作为高等学校材料科学与工程、化学工程与工艺以及相近专业的技术基础课教材,也可供相应专业的研究生、教师和科研工作者参考。

图书在版编目(CIP)数据

统计热力学基础/李春福,王绍先编著. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2008.9

ISBN 978-7-5603-2781-5

I .统… II .①李… ②王… III .统计热力学
IV .0414.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 132199 号

策划编辑 张秀华 杨 桦
责任编辑 范业婷
封面设计 卞秉利
出版发行 哈尔滨工业大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006
传 真 0451 - 86414749
网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>
印 刷 肇东粮食印刷厂
开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 12.25 字数 277 千字
版 次 2008 年 9 月第 1 版 2008 年 9 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 978-7-5603-2781-5
定 价 23.80 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

材料科学与工程系列教材本科生用书

第四届编审委员会

顾问	肖纪美	徐滨士	杜善义
	才鸿年	吴 林	
主任委员	曹茂盛	田永君	关绍康
	方洪渊	荆天辅	蒋成禹
	闵光辉	毛 磊	文九巴
	杜振民	祁 欣	吕 平
	孙清洲	姚金水	梁 军
	朱 胜	李 莉	邹家生
	张俊善	杨涤心	石巨岩
	徐甲强	殷景华	黄新民
	崔占全	王国凡	李亚东
	刘锦云	邱成军	陈美玲

前 言

统计热力学是关于热现象的理论。在以往的材料学科的诸专业的教学中,统计热力学的教学内容往往被放到材料物理化学的教学内容中,用很少的学时,从近独立子的玻耳兹曼分布入手,直接引入配分函数,用来表征材料的热力学量。但在实际教学中,这种教学方式由于忽视了统计热力学中的物理本质,往往使学生不知所云,更谈不上对宽口径的大材料专业应起的非常重要的对微观到宏观性质的连接纽带的统计热力学的理解和应用。

本书是根据作者近年来从事材料科学与工程专业本科及相应一级学科硕士研究生“统计热力学基础”课程的教学手稿,经过整理、补充、改写而成的。在编撰教材、组织教学以及教学实践中,通过不断的学习和探索,形成了以统计物理中的系综理论为统计热力学主导的教学思想,并在此思想指导下,经过近十次教学实践探索,建立起使学生能够较容易接受的,宏观与微观统一的热力学理论,用来指导后续固体物理、材料物理、材料化学以及材料科学基础、材料性能学等课程的学习,并为学生今后从事的材料开发研究事业打下一个良好的理论基础。

全书从描述宏观体系的微观理论出发,重点阐明统计热力学的基本原理,同时也力求将材料科学中热现象的宏观理论与微观理论有机地结合。对于研究宏观热现象所需要的热力学基本定律和公式,本书不是将它们作为经验规律,而是用统计物理的理论导出。另一方面,鉴于量子力学理论在当今材料科学中的重要性,本书在介绍经典统计理论后着重介绍了量子统计理论,并将经典统计作为量子统计物理的权限加以讨论。为了使学生更好地掌握热力学的微观和宏观基本理论,并能运用这些理论去解决材料科学问题,书中不仅具体介绍了统计物理的典型实例,还用一定的篇幅讨论平衡态的材料的热力学性质的实例,以加深学生对统计热力学的理解。为了让学生对统计热力学的学科前沿有一定的了解,在本书的第七章中简单明了地介绍了不可逆过程热力学与非平衡统计热力学基本知识和基本理论。

本书的第一、六、七章由中石化胜利油田钻井院的王绍先博士编写,第二~五章由西南石油大学的李春福教授编写,全书由李春福教授统稿及校对完成。在资料的收集和书稿的编写完成过程中,李春福教授的博士研究生刘先明、邓宏达、宋开红,硕士研究生关舒伟、崔世华、冯景隆、任强、荣金仿、王鹏飞、申文竹、陈功建分别参与了书稿的部分编撰、绘图及校对工作。

本书可作为高等学校材料科学与工程、化学工程与工艺以及相近专业的技术基础课教材,也可供相应专业的研究生、教师和科研工作者参考。

本书虽经多年试用、几度修补更正,但限于作者水平,难免有不少疏漏,恳请读者不吝赐教。

编著者

2008年7月

目 录

绪言	1
第一章 热力学基本理论	5
1.1 热力学基本定律	5
1.2 热力学状态函数及其关系式	11
第二章 统计热力学基本原理	17
2.1 系统状态的描述	17
2.2 相空间与哈密顿方程	22
2.3 系统的宏观态与微观态	29
第三章 统计系综与刘维定理	37
3.1 统计系综	37
3.2 刘维定理	39
第四章 平衡态的经典统计理论	43
4.1 微正则系综	43
4.2 正则系综	46
4.3 正则系综条件下的热力学函数	50
4.4 正则系综的涨落	55
4.5 近独立子系	59
4.6 麦克斯韦速度分布	63
4.7 气体在重力场中的分布	65
4.8 能量均分定理	66
4.9 巨正则系综	73
4.10 实际气体物态方程	80
第五章 平衡态量子统计理论	86
5.1 平衡态量子统计总论	86
5.2 几个简单体系量子态的说明	88
5.3 量子统计概述	91
5.4 近独立子系的分布	94
5.5 近独立子系统按能级分布的另一推导	103
5.6 玻耳兹曼分布的适用范围	106
5.7 气体热容的量子统计理论	108
5.8 固体热容	111
5.9 金属中的自由电子	118
5.10 半导体载流子统计	121

5.11 光子气体	126
5.12 玻色 - 爱因斯坦凝结	129
5.13 顺磁性的统计理论	132
第六章 涨落理论	134
6.1 涨落的准热力学理论——围绕平均值的涨落	134
6.2 光的散射	138
6.3 空间关联	139
6.4 布朗运动	143
6.5 电路的噪声	146
第七章 非平衡态统计理论	151
7.1 非平衡热力学简介	151
7.2 非平衡统计理论简介	169
附录 常用物理常数	183
参考文献	184
后记	185

绪 言

统计热力学是物理、化学、材料、化工、工程热物理等诸学科各个专业的一门技术理论基础课。统计热力学是从物质(包括气态及凝聚态物质)的微观热运动阐明物质宏观热性质的科学。统计热力学以对物质系统的微观运动的认识为基础,不但能导出热力学的全部内容,而且可以从物质的微观结构导出它的宏观性质。从这种意义上讲,统计热力学是比热力学更深刻、对物质系统宏观热性质的认识更理性的科学。以宏观实验为基础导出的自然界热现象的宏观理论——热力学,成了统计热力学的实验基础。宏观热力学理论和方法是完整的、优美的,在过去的历史上起过重要的作用,并且在今后仍将起重要作用。因此可以说,统计热力学是比经典热力学更深刻、更理性的热力学理论。随着近代物理化学的发展,以及人们对物质结构的认识更深入,统计热力学理论在物理学、化学、生物学、材料科学等领域有着广泛的应用,已经成了近代物理化学的一个重要的组成部分。下面分别从统计热力学的研究对象、与经典热力学的关系、统计热力学的研究内容以及这门学科在物理学、化学、材料科学以及工程等领域中的应用进一步介绍统计热力学,使读者在进入这门学科之初就对这门学科有一个较深入的了解。

1. 统计热力学的研究对象

统计热力学从开创就采用了原子-分子论的理论。它的研究对象确定为由大量微观粒子组成的物质系统。这里的微观粒子包括组成物质的分子、原子,以及更深层的构成原子的原子核及核外电子等。这里将它称之为微观粒子系统。

由经典物理学可知,若研究单个微观粒子运动或少数几个微观粒子运动,可以应用力学方法,列出粒子运动方程,然后对运动方程求解,即可以得出粒子运动规律。但是,若从组成物质的微观粒子的热运动来阐明物质宏观热性质,单纯的力学方法就不适用了。这是因为:

第一,宏观物质中包含的微观粒子非常多,是以 10^{23} 作为数量级单位进行计数的;同时,微观粒子间的相互作用又非常复杂。采用经典力学的方法,不可能列出所有粒子的运动方程,且即使能列出所有微观粒子的运动方程,这些方程在数学上也是无法求解的。

第二,更重要的是,物质的宏观热性质与微观粒子的热运动之间的关系不是简单的机械叠加。因而即使第一条能够实现,其结果也不能说明物质的宏观热力学性质。

近代实验与理论分析证明,物质系统表现出来的宏观性质实际上是组成物质的所有微观粒子运动的统计平均结果,即物质的宏观系统量是相应的微观系统量的统计平均值。因此,在统计热力学中,是按照微观粒子运动的力学规律,采用统计学的方法来揭示物质系统的宏观热力学性质的。

2. 统计热力学与经典热力学的关系

热力学理论是整个工程及材料学科的支撑理论之一,工程及材料学科的发展与热力

学理论和方法的发展密不可分。材料的制备、加工、最终处理、使用以及热力制冷等工程领域的发展都离不开热力学理论。当然,这里的热力学理论包括经典热力学理论与统计热力学理论。

可以说,统计热力学与经典热力学都是关于自然界物质系统热现象的理论科学,但它们用不同方法阐明热现象规律。

经典热力学是热现象的宏观理论,经典热力学的基础理论是由大量实验事实总结出来的热力学三个基本定律,即热力学第一、第二、第三定律。

热力学第一定律建立了系统内能、热量及热焓的概念、阐明了系统热量、外界对系统做功及系统内能之间的守恒关系。

热力学第二定律建立了系统自由能及熵的概念,指明了系统热运动的进行方向。

热力学第三定律则指明所有纯晶态物质的熵在绝对零度时为 0,因此也称为熵零定律。

在经典热力学理论中,可以完全不涉及物质系统的微观结构,不提出任何假设和模型,而是从上述三个基本定律出发,通过严密的逻辑推导揭示物质宏观热性质。因此可以说,经典热力学理论具有高度的普遍性和可靠性。所谓普遍性,是指热力学理论对所有的物质系统都适用,即不论固体、液体还是气体,甚至辐射场,也不论物质的物理化学性质如何,其宏观热性质都遵守热力学定律,都可以用热力学方法进行研究处理;而可靠性则表现在宏观热力学理论结果和实际工程实验结果都能很好地相吻合。

但是,宏观的热力学理论也有一定的局限性。这主要表现在两个方面:

第一,热力学理论对具体物质的某些特性不能提供理论。比如:我们不可能用热力学理论导出物质的物态方程,如理想气体状态方程:

$$pV = nRT$$

也不能导出物质的热容公式:

$$C_V = C_p - \frac{TV\alpha^2}{\beta}$$

式中, α 为体膨胀系数; β 为等温压缩系数; C_V 为等容热容; C_p 为等压热容。

在热力学中,这些公式是由实验确定的。因此,热力学无法说明上述公式的本质。

第二,由于物质系统的宏观性质是由组成物质的所有微观粒子运动的统计平均值决定的,因此,物质的宏观热性质必然出现涨落。这种涨落在光的散射以及微观粒子的布朗运动中均可明显地表现出来。由于热力学理论没有涉及物质的微观结构,因而对这些现象的解释无能为力。

统计热力学是热现象的微观理论,由上述可知,把大量微观粒子的运动统计平均值作为物质宏观性质的表达,可以揭示涨落现象的本质。

同时,在统计热力学中,对物质的微观结构采用一定的数理模型,因而,可以通过计算求得物质的热力学函数,比如上述的物态方程和热容等。可以说,统计热力学能消除热力学的一部分局限性。

因此,可以说统计热力学以对物质的微观认识为基础,不但可以通过物质微观运动的统计平均方法导出经典热力学的全部内容,而且可以从物质的微观结构导出物质的宏观

性质。从这种意义上来看,统计热力学是比经典热力学更深刻、更理性的科学,经典热力学在某种意义上成了统计热力学的实验基础。

3. 统计热力学的研究内容

统计热力学的研究可以分为三个部分。

第一部分是平衡态的统计热力学理论,包括平衡态的经典统计理论和平衡态的量子统计理论。在这部分内容中,应用微观粒子运动的力学及量子力学规律和统计方法,推导出热力学三个定律及相应的热力学函数,并给予热力学定律及函数以更深刻明晰的物理意义。

第二部分为非平衡统计热力学理论,在这部分内容中,采用微观粒子运动行为对更接近自然及工程现象实际的非平衡热力学进行微观解释。由于非平衡热力学理论自身也只是较好地解决了近平衡部分的问题,在远离平衡的情况下的非平衡热力学理论问题还没有解决。因此非平衡统计热力学也相应地在近平衡部分的理论较为成熟,在远离平衡的情况下的非平衡统计热力学仍处在发展过程中。考虑到目前的本科生和研究生对非平衡热力学理论接触较少,本书中在介绍非平衡统计热力学基础理论之前对非平衡热力学理论基础也相应地进行了简单的介绍。这一部分包括讨论物质在非平衡态的性质以及从非平衡态过渡到平衡态的过程,这是当前统计热力学的重要研究课题,目前的理论正处于发展之中。

第三部分是应用部分,是统计热力学课程中的重要组成部分。这部分内容包括:采用统计热力学方法对宏观热力学理论进行演绎推导,以及采用统计热力学理论解决物质系统热力学和其他物理化学性质的统计计算。这部分内容对解决现代科学与工程实践中的问题既有非常重要的意义,也对今后采用统计热力学理论和方法解决材料科学与工程众多的实际问题具有重要的指导意义。

综上所述,统计热力学是比经典热力学更深刻的理论,它能解决经典热力学所不能解决的一些问题。然而统计热力学理论也有局限性。在统计热力学中对物质的微观结构采用的模型往往只是物质结构的近似代表,在这种情况下统计热力学理论计算的结果也只能近似地反映物质的真实性质。

4. 统计热力学在物理学、化学及材料科学与工程中的应用

统计热力学是一门基础学科,它在物理学、化学、工程热力学、材料科学及工程等各个领域都有着广泛的应用。如热工机械中的冷冻设备是以气体为介质的,为了作出合理的设计,对气体的热容、熵、焓、自由能等热力学函数要求准确的数据,而这些数据的获得都是光谱分析的结果,并利用统计热力学计算得来的。另外,金属材料,半导体器件的导热性、导电性,霍尔效应及温差效应都是它们的重要性能,而这些性能的研究都属于统计热力学的范畴。金属材料制备中的冶金过程(无论是火法还是湿法)、无机非金属材料的制备中的溶胶-凝胶法、固相反应法和高分子材料、复合材料制备中以及材料加工过程中的化学反应速度、溶液理论、相变理论等,统计热力学都已经渗透了进来。另外,某些金属和化合物在低温条件下出现的超导电性、某些物质(如液态的氦)的超流动性和某些金属材料的超塑性的研究也都需要统计热力学的知识,应用统计热力学知识进行超导的分析研究,对发展超导材料具有重要的意义,而且,统计热力学是建立材料微观结构与宏观性能之间的

一条纽带。因此掌握好统计热力学将进一步加深对热力学的理解,为进一步学习掌握、发展材料科学知识打好理论基础。

本书作为材料学科的本科生、研究生入门教材,主要介绍统计热力学中的第一部分,即平衡态的统计理论以及一些相应的应用。对非平衡态统计热力学部分只作一些简单的介绍。

考虑到材料学科的学生在学习和掌握物理化学及热力学中遇到的困难以及学习统计热力学必须具备较好的经典热力学基础,在本书的第一章中首先将物理化学尤其是其中的热力学基础知识进行简要的归纳总结,以便同学们学习查阅方便。

总之,统计热力学对材料及化工等学科的本科生、研究生打好本学科的理论基础和今后的发展都具有重要意义。

第一章 热力学基本理论

1.1 热力学基本定律

1.1.1 系统温度与热平衡

热力学是现代自然科学与工程的重要理论基础,也是材料科学与工程、化学工程等学科的最重要的理论基础之一。在大学物理、物理化学或化学热力学课程中已经学习了经典热力学的基本理论,这中间的精髓与核心内容即是热力学的三个定律。

经典热力学是阐述自然界热现象的科学,在描述热现象的过程中,需要对研究的对象进行确定,将热力学研究对象的集合称为系统(也叫体系),将研究对象之外的对研究对象有影响的所有的外界称之为环境。

在描述系统热现象的众多参数中,温度是最重要的参数之一。温度是用来表征热力学系统的冷热程度的物理量。

假若有两个热力学系统分别与另一个热力学系统达到了热平衡,则说,这两个热力学系统之间也必然处于热平衡。这个结论被称为热平衡定律。在热力学中,人们也常常把热平衡定律称为热力学第零定律。

正是这个热平衡定律为温度概念的提出和温度的测量提供了实验基础。由热力学第零定律可以看出,处于同一热平衡状态的系统,必定具有某一个共同的物理性质,表征这一物理性质的物理量被定义为温度。因此,对于一切处于热平衡的系统都具有相同的温度。

比较、测量物体的温度,并不需要与被测量物体直接接触,只需要用一个标准的第三系统,分别与各个物体达到热平衡即可。这个标准的第三系统就是温度计。而温度计的温度是可以通过某一状态参数标识出来的。

众所周知,温度的标识方法是用温标。目前,国际上常用的温度标识方法有两种:摄氏温度和热力学温度。

摄氏温度规定:一个大气压(10^5 Pa)条件下纯水的冰点为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$,沸点为 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

在热力学中常常使用的是热力学温度,曾叫开氏温度、绝对温度。摄氏温度与热力学温度的关系为

$$t/^{\circ}\text{C} = T - 273.15 \quad (1.1)$$

式中, T 为热力学温度。在物理化学和热力学中所有的推导计算均采用热力学温度。

1.1.2 热力学能、热量与功

热力学能是一个重要的热力学参数,又称为内能,是系统内部所有粒子除了整体位能

和整体动能(或称宏观位能和动能)之外的所有能量的总和。在热力学中内能用符号 U 来表示。热力学中系统的内能是状态函数,即系统的内能 U 只与系统的起始状态有关,而一个状态变化到另一个状态的途径无关。即

$$U = U(T, p, V) \quad (1.2)$$

式中, T 为热力学温度; p 为系统所具有的压力; V 为系统所具有的体积。

对于气体, T 、 p 、 V 三个变量之间只有两个是独立的。因此取 T 、 V 为独立变量时内能 U 可表达为

$$\Delta U = Q - W \quad (1.3)$$

由于系统内部的微观粒子一直处于热运动之中,且粒子之间具有相互作用力,粒子内部更深层次的微观粒子也有各种运动形式和相互作用,因此系统的内能可以认为由以下三个部分组成:

第一部分是系统内的微观粒子的动能,也称为内动能。由于微观粒子的热运动是温度的函数,因此内动能也应是温度的函数。

第二部分是系统内部微观粒子之间的相互作用能,也叫做内位能,其大小取决于粒子之间的相互距离与相互作用力。当构成系统的物质确定之后,其粒子之间的相互作用力的大小也是粒子之间距离的函数。因此系统的内位能应该与系统内的粒子间的平均距离有关,也就是与系统的压力与体积有关,所以,可以认为内位能是系统体积与压力的函数。

第三部分是微观粒子的内部能量,包括粒子内部的更深层次的粒子的运动能等。

在等容条件下,系统不对环境做体积功。因此系统吸收的热量 Q_V 将全部用于系统的内能的增加。即

$$Q_V = \Delta U$$

式中, Q_V 为热量。

热量是系统与环境之间存在温差所引起的能量传递形式,是在系统与环境之间通过界面进行能量传递与转化的一种现象。在热力学中热量用符号 Q 表示。在热力学中规定系统吸收热量时为正值,系统释放热量时为负值。

功是系统发生变化过程中以及系统与环境之间进行能量交换的另一种形式。这种能量交换形式是由除了温差因素之外的其他因素引起的。如果是因为系统的体积发生变化引起的,称之为体积功或机械功;除此之外引起的,称之为非体积功,如电功和化学功。功在热力学中用符号 W 表示。

1.1.3 热力学第一定律

1. 热力学第一定律的表述

就宏观系统而言,热力学第一定律就是能量守恒与转化定律在热现象中的特殊的表现形式。其具体表述为:能量有各种不同的形式,能够从一种形式转化成为另外一种形式,从一个物体传递给另一个物体,而且在转化或传递过程中系统的能量的总量保持不变。

在热力学系统中,能量的具体形式有系统的内能以及系统与环境能量的交换形式——热和功。如果系统的内能增量为 ΔU ,系统从环境吸收的热量为 Q ,同时系统对环境做功为 W ,则热力学第一定律的数学表达式为

$$\Delta U = Q - W$$

这个公式的物理意义是：系统所吸收的热量 Q 减去系统对环境所做的功 W ，就等于系统的内能的增量 ΔU 。

当系统发生一个无限小的过程变化时，则系统的内能相应的增加 dU ，功和热也相应发生微小的变化 δW 和 δQ ，这样就有

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1.4)$$

式中， dU 的为状态函数的微分； δW 和 δQ 分别为与途径有关的非状态函数的微分。因此，经历不同途径的同一过程，系统与环境交换的热量不同，做的功也不同。

2. 热力学可逆过程

在热力学第一定律的数学表达式中，只有内能 U 是状态函数，而热 Q 与功 W 都是与过程和途径有关的非状态函数。也就是说，当一个过程的始态和终态一定时，系统的内能的改变量是一定的。但是，过程所经过的途径不同，系统与环境交换的热量 Q 与系统对环境所做的功 W 不同。

实际上，完成一个过程的途径可以有无限多种。其中，如果系统从始态经历一系列无限小的过程，每个无限小的过程的始态与终态都无限接近平衡，最后到达整个过程的终态；反过来，当系统再从终态以同样的逆途径返回到始态，此时系统和环境都恢复到原来的状态，而没有留下任何痕迹。这种过程就称为热力学可逆过程。理论与实践都已经证明，对于具有相同始态和终态的过程，可逆过程对环境所做的功最大。

由功的定义可知

$$\delta W = p_{\text{外}} dV \quad (1.5)$$

由于上述过程中， $p \approx p_{\text{外}}$ ，因此对上述微分式进行积分，可以得到最大功

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

3. 焓与热容

焓的定义式为

$$H = U + pV \quad (1.6)$$

根据焓的定义式可以知道，焓 H 也是一个状态函数。当系统由状态 1 变化到状态 2，系统的焓变为

$$\Delta H = H_2 - H_1$$

在等压条件下，当系统只做体积(膨胀)功时，系统吸收的热量 Q_p 被认为等于焓的增量。即

$$\Delta H = Q_p \quad (1.7)$$

此式也说明，当系统只做体积功时，系统焓的增量等于等压条件下系统吸收的热量，或者说过程的等压热效应与系统的焓变化相等。

热容的定义为：在不发生相变和化学变化的条件下，一定量的物质的温度升高 1 K 所需要的热量。

1.1.4 热力学第二定律

1. 自发过程与不可逆过程

当系统的状态处于非平衡态时，系统的状态是不稳定的，系统将自发地向平衡状态转

变,自然界中从非平衡态向平衡态的转变过程称之为自发过程。自然界中所发生的过程均为自发过程。如果没有外力的作用,自发过程是不可逆转的,因此也称为不可逆过程。

2. 熵

熵(Entropy)是为了描述宏观过程不可逆性而引入的具有容量性质的热力学函数。在热力学中,克劳修斯(Clausius)根据卡诺定理引入状态函数熵,而后玻耳兹曼(Boltzman)引入热力学几率的概念,采用统计热力学方法阐明了熵的物理意义——熵为物体系统的混乱度的度量。

普遍地说,若一个物理量沿任意的一个闭合回路的积分等于零,那么通过这个物理量就可以引出一个函数,这个函数由系统的状态决定,即称为状态函数。根据这一特征,克劳修斯引入热力学系统的状态函数熵的概念,即系统由状态 A 变化到状态 B 时的熵增量等于由状态 A 经过任一可逆过程变到状态 B 时热温熵的积分,即

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_{\text{可}}}{T}$$

式中, A 和 B 分别表示给定的任意两个平衡态; S_A 、 S_B 分别为系统在初始态和终了态时的熵, $Q_{\text{可}}$ 表示可逆过程的热量。

对于无限小的过程,微熵函数可定义为

$$dS \geq \frac{\delta W}{T} \quad (1.8)$$

式中, dS 为无限小的熵增量,式(1.8)中等号对应的是平衡过程,大于号对应的是不可逆过程。对于可逆过程

$$TdS = \delta Q = dU + pdV \quad (1.9)$$

从上述公式可以看出,熵是描述平衡态的参数 p 、 V 或 p 、 T 的函数。当一个系统的平衡态确定后,熵就完全确定了。

熵是状态函数,具有加和性。系统的熵等于组成系统各个部分的熵的总和。

在今后统计热力学的学习中,会看到熵的物理意义的推导。熵的物理意义是系统混乱度的度量。熵值小的状态对应着较有序的状态,熵值大的状态对应着较混乱的状态。在数学上,热力学状态函数熵与系统微观态的数目 ω 相联系:

$$S = k \ln \omega \quad (1.10)$$

式中, k 为玻耳兹曼常数; ω 为热力学几率。

3. 亥姆霍兹自由能 F 和吉布斯自由能 G

亥姆霍兹(Helmholtz)自由能 F 是一个导出函数,又称为亥姆霍兹函数,也称之为等容位,其定义式为

$$F = U - TS \quad (1.11)$$

在恒温恒容条件下

$$dF = dU - TdS \quad (1.12)$$

式中, U 、 S 均为状态函数,因此 F 也是状态函数。

吉布斯(Gibbs)自由能 G ,又称为吉布斯函数,也称之为等压位,同样也是导出函数。 G 的定义式为

$$G = H - TS \quad (1.13)$$

在等温等压条件下

$$dG = dH - TdS \quad (1.14)$$

与亥姆霍兹自由能 F 相似, 由于 H 、 S 均为状态函数, 因此 G 也是状态函数。

状态函数 F 、 G 总称为热力学位, 它们之间的关系为

$$G = F + pV \quad (1.15)$$

4. 热力学第二定律

热力学第一定律是表述热平衡的定律, 而热力学第二定律是判断过程的发展方向的定律。

热力学第二定律有多种表达形式, 其中 1850 年克劳修斯给出的表述为“热量不能自动的从低温流向高温”。1851 年开尔文 (Kelvin) 给出的表述为“不能从单一热源吸热做功而无其他任何变化”。

由著名的热机卡诺循环导出的卡诺定理, 可以得出热力学第二定律的数学表达式, 以 η 表示热机效率, 热机从热源 T_1 吸收热量 Q_1 , 向热源 T_2 放出热量 Q_2 。则卡诺定理可以表示为

$$\eta_{\text{任意}} \leq \eta_{\text{可逆}} \quad (1.16)$$

又因为

$$\eta_{\text{任意}} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \quad (1.17)$$

$$\eta_{\text{可逆}} = \frac{Q_{1\text{可}} + Q_{2\text{可}}}{Q_{1\text{可}}} = 1 + \frac{Q_{2\text{可}}}{Q_{1\text{可}}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (1.18)$$

比较上述两式可得

$$\frac{Q_2}{Q_1} \leq -\frac{T_2}{T_1} \quad (1.19)$$

则有

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (1.20)$$

式中, 等号表示可逆过程; 小于号表示不可逆过程。这就是热力学第二定律的数学表达式。

将卡诺定理应用于循环过程, 则有当循环过程可逆时, 热温商之和等于零; 当循环过程不可逆时, 热温商之和小于零。即

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad (1.21)$$

式中, 等号表示平衡过程; 小于号表示非平衡过程。这就是著名的克劳修斯不等式。

利用热力学第二定律进行过程方向的判定有两种表达形式, 一种称为最大熵原理, 另一种称为最小自由能原理。

(1) 最大熵原理

根据熵的定义式

$$S \geq \frac{Q}{T}$$

式中,大于号表示不可逆过程;等号表示可逆过程。如果将所研究的系统和环境合起来看成一个孤立系统,并将热力学第二定律应用于这个孤立系统,则对于一个微小过程,有

$$dS_{\text{孤立}} = dS_{\text{系统}} + dS_{\text{环境}} \geq 0 \quad (1.22)$$

式中,等号表示可逆过程;大于号表示不可逆过程。

(2) 最小自由能原理

由熵函数的定义式

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

与热力学第一定律的结果

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + \delta W' + p dV$$

一同考虑,则有

$$dS \geq \frac{dU + \delta W' + p dV}{T} \quad (1.23)$$

或写为

$$T dS - dU - p dV \geq \delta W' \quad (1.24)$$

式中, W' 为膨胀功之外的一切有效功。将上式应用于恒温恒压条件,则有

$$d(TS) - dU - d(pV) \geq \delta W' \quad (1.25)$$

由自由能的定义式可以写为

$$d(H - TS) \leq \delta W' \quad (1.26)$$

或

$$dG \leq \delta W' \quad (1.27)$$

对有限的变化,上式记为

$$\Delta G \leq W' \quad (1.28)$$

即在恒温恒压条件下系统自由能的减少等于系统所做的最大有效功。或说,系统对环境做出有效功,则系统的自由能必然要减少,即可以将过程进行的判据写为

$$\Delta G \leq 0 \quad (1.29)$$

式中,等号表示平衡过程;小于号表示自发过程。

1.1.5 热力学第三定律

热力学第三定律可以说是由能斯特(Nernst)热定律引出来的结果。能斯特热定律表示为:对于凝聚态的所有物质,在温度处于绝对零度且物质内部处于完全平衡时,其熵值为零。

1804年,能斯特针对在低温化学反应和电化学的电池电位测定中,恒温过程的熵变 ΔS 随温度降低而减小的现象提出,当纯固体或液体的状态发生改变且温度 $T \rightarrow 0$ 时,

$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$ 和 $\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p$ 两项都趋于零。根据自由能的定义

$$G = H - TS$$

在恒温条件下状态改变时,有

$$\Delta G_T = \Delta H_T - T \Delta S_T$$