

热力学与统计物理 简明教程

◎ 包景东



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

热力学与统计物理简明教程

Relixue yu Tongji Wuli Jianming Jiaocheng

包景东



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容简介

本书是依据高等学校物理学类专业本科“热力学与统计物理学”课程教学大纲的基本要求,并本着易教易学的原则而编写的。本书在体系安排、讲解方式和结果分析三方面作了改进,具有条理清晰、背景翔实和学以致用的特色。全书共九章,内容包括:热力学基本定律、热力学函数及关系、相平衡与相变、统计热力学、玻耳兹曼统计、系综理论、量子统计、非平衡统计力学初步、计算统计物理。本书含有练习题、思考题、习题和模拟试题以及部分习题答案。

本书适合作为普通高等学校物理学类专业和相近专业“热力学与统计物理学”课程的教材和参考书。

图书在版编目(CIP)数据

热力学与统计物理简明教程 / 包景东编. -- 北京:
高等教育出版社, 2011. 11

ISBN 978-7-04-033720-4

I. ①热… II. ①包… III. ①热力学-高等学校-教材
②统计物理学-高等学校-教材 IV. ①0414

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 211115 号

策划编辑 高 建
插图绘制 尹 莉

责任编辑 张海雁
责任校对 金 辉

封面设计 张雨薇
责任印制 张泽业

版式设计 范晓红

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印 刷 北京市文林印务有限公司印刷
开 本 787mm×960mm 1/16
印 张 19.25
字 数 340千字
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landracom.com>
<http://www.landracom.com.cn>
版 次 2011年11月第1版
印 次 2011年11月第1次印刷
定 价 28.30元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 33720-00

序

统计力学是理论物理中最完美的科目之一,因为它的基础假设是简单的,但它的应用却十分广泛.

—— 李政道

近年来统计物理领域中出现了许多鼓舞人心的进展,使这门学科发生了革命性的变化.

—— L. E. Reichal

热力学创始人的心中装着宏观系统,因此他们用几个态变量就能够描写之;而现代热力学的关键问题在于微观机械能超越宏观定律的极限有多远.

—— Peter Hänggi

热力学与统计物理学的研究对象都是由大量粒子组成的宏观系统,目的是研究这些系统与热现象有关的宏观性质.然而两者的研究方法截然不同,热力学是从若干经验定律出发,通过数学上的逻辑演绎方法,最终给出系统的宏观热性质;而统计物理则是从单个粒子的力学规律出发,加上统计假设,来获得系统的宏观性质.由此看来,统计物理是微观与宏观的桥梁,它提供了研究物质宏观性质的一个有力的理论工具.

平衡态热力学与统计物理学既是一门高度成熟的学科,又是一个蓬勃发展的领域.由于它的成熟,使得国内外教材中许多基本内容的选取与处理都已大致定型,但由于它的广泛性和可发展性,也为编写有特色的教材提供了动力和机遇.

一、按照有利于教与学的原则,编排内容体系

热力学与统计物理是大学本科最后一门专业基础课程,内容繁杂、综合性强、物理思想深刻.一本教材要从学生容易理解、教师方便教学的角度出发,将基本概念和定理具体化、数值化、图像化,使解决问题的办法有章可循,把对知识的溯本求源与扩展引申相结合.笔者从事热力学与统计物理教学十余年,近年来为物理专业国家公费师范生讲授“热力学与统计物理学”课程,从大量国内外著作和论文比较表明:国内教材体系规范,国外教材形式活泼.在两者之间寻找一种平衡,将有利于学生掌握课程,也增加了可读性.

热力学是建立在由实验总结出来的四条定律基础之上的。本教程重视确定理想气体性质的两个实验、低温物理实验演变而来的第三定律、范德瓦耳斯气体方程曲线与气液共存实验等温曲线的比较。在统计物理部分,设立“统计热力学”一章,将微观状态数、信息与熵联系起来,以突出平衡态统计物理的唯一假设是等概率法则。统计物理在系综理论形成之后,其在方法论上显示出明显的优越性,无不渗透在当今各种随机现象的研究之中。因此,在第六章“系综理论”中,我们着力比较了三种系综的关系、吉布斯修正因子的普遍基础、从混合熵看吉布斯佯谬。本书精简了一些内容,留出空间以便将诸如“微观力学可逆性而宏观热力学不可逆性”等基本问题讲述得更充分。

二、注重知识链节点的背景,加强结果的分析与讨论

学习理论物理,既要领会基本概念引入的前提和用意,也要强调数学逻辑的严密性,两者相辅相成。例如,熵引入的数学要求、自由能和焓的通俗含义,由熵增看自由能和焓减小的平衡判据。大多数教材皆把诸如从全微分条件导出态函数的偏导数、拉格朗日乘子法求极值、斯特林近似等数学以附录形式放在最后,初学者可能会忽视它们;而求和变积分、极限温度展开的近似性如何,我们将它们放入相应的章节,并且给出实例,甚至用精确的数值绘出图表来体会这些数学的作用。

在知识链条中间应设有节点。本书以脚注的形式介绍相应的重要历史人物和事件,以期增长学生的科学史观;刻意安排了一些小练习,使学生停顿一下来加以巩固;每一章皆有一些表格对内容进行梳理,这将有利于学生的复习。

结果分析历来是容易被本科生忽视的环节,学生以为一道习题给出解答就完事大吉了。本书在许多问题后给出了讨论,学生要有意识地评判结果的正确性,例如量纲分析,“渐进理想”,以及现有结论的引申,因为任何前沿课题均建立在最基本的物理思想之上。

三、体现热物理学与其他学科的交叉,以重要的实例来理解模型

统计物理在处理许多重要科学问题上取得了很大的成功,这为扩展学生的视野打开了一扇窗口。相变是一个新兴的统计物理热点领域,归纳和比较各种相变的类型和特点是很必要的;怎么提两能级系统的重要性都不为过;另外,还有相对论性粒子在高能重离子核物理中的应用、玻色-爱因斯坦凝聚、费曼棘轮与分子马达等。

四、夯实概率和统计平均思想,学以致用

大多数教材在结尾部分均有“涨落理论”和“非平衡态统计物理简介”两章,涉及面过大,应设法将这些内容与前面的相联系。本书将涨落的准热力学方法移

到第四章“统计热力学”,而将时间演化部分合并成“非平衡统计力学初步”一章,着重阐述微观动力学的可逆性和宏观热力学过程的不可逆性.最后增设了“计算统计物理”一章,其中分子动力学、蒙特卡罗方法和 Mathematica 非常适合本科生在课外开展探究性研习:考虑真实的分子势、对系综分布进行抽样、模拟非平衡动力学过程等.这也为他们将来的本科学位论文或毕业设计提供了一种可供选择的数值方法.

北京师范大学物理系在统计物理领域有着科研促进教学的良好传统,作者得到了杨展如教授、胡岗教授、赵峥教授、管靖教授等的关心及系行政领导的支持;作者与朱建阳教授合作共同承担北京师范大学“热力学与统计物理学”精品课程的建设,在此谨表谢忱.作者近年来担任《大学物理》杂志副主编,经常聆听赵凯华先生、喀兴林先生等对教学改革的真知灼见,受益匪浅.还要感谢高等教育出版社的高建博士、忻蓓和张海雁编辑对本书出版的帮助.

本书是作者依据高等学校物理学类本科生“热力学与统计物理学”课程教学大纲的基本要求编写而成的.由于本人水平所限,书中不当之处,欢迎读者批评指正.

包景东

2011年5月于北京师范大学

目 录

第一章 热力学基本定律	1
§1.1 物态方程和状态参量	3
§1.2 热力学第零定律	9
1.2.1 定律的内容	9
1.2.2 温度的意义与温度计	10
§1.3 热力学第一定律	13
1.3.1 功和热	13
1.3.2 内能与两个相关实验	15
1.3.3 第一定律及应用	18
1.3.4 第一定律的一种微观解读	20
§1.4 热力学第二定律	22
1.4.1 第二定律的表述	22
1.4.2 热机	24
1.4.3 卡诺定理	26
1.4.4 TdS 方程	29
1.4.5 熵变计算	31
§1.5 热力学第三定律	35
1.5.1 第三定律的历史	35
1.5.2 量子观点	36
1.5.3 热力学绝对零度的不可实现和低温热容	38
本章小结	38
附录	39
思考题和习题	41
第二章 热力学函数及关系	45
§2.1 焓、自由能和吉布斯函数	45
§2.2 特性函数与麦克斯韦关系	51

§2.3 均匀物质热力学	57
2.3.1 表面系统的热力学	57
2.3.2 磁和电介质热力学	59
2.3.3 低温获得的方式	60
§2.4 热辐射的热力学	62
*§2.5 热力学稳定性	64
本章小结	66
附录	67
思考题和习题	68
第三章 相平衡与相变	71
§3.1 开放系统与相律	71
§3.2 克拉珀龙方程	73
§3.3 气液两相的平衡与转变	76
§3.4 相变的分类	81
*§3.5 临界现象	83
本章小结	87
附录	87
思考题和习题	88
第四章 统计热力学	91
§4.1 热力学概率	92
4.1.1 从投掷硬币谈起	92
4.1.2 热力学概率与熵的关系	94
§4.2 第二定律的一种微观理解	95
§4.3 准热力学方法	97
§4.4 微观状态的经典和量子描写	101
4.4.1 微观状态的经典描写	101
4.4.2 微观状态的量子描写	104
*§4.5 信息论基础	108
本章小结	115
附录	116
习题	118

第五章 玻耳兹曼统计	120
§5.1 玻耳兹曼统计分布律	121
§5.2 配分函数技术	125
§5.3 能量均分定理	129
5.3.1 能量均分定理的推导	129
5.3.2 气体热容的经典理论	131
§5.4 玻耳兹曼分布的实际适用性	134
§5.5 玻耳兹曼统计的应用	135
5.5.1 量子谐振子	135
5.5.2 具有内部自由度的气体	138
5.5.3 两能级系统: 理想顺磁质	145
本章小结	148
附录	149
思考题和习题	153
第六章 系综理论	156
§6.1 经典统计系综和 Γ 空间	157
§6.2 微正则系综	158
§6.3 正则系综	159
6.3.1 正则系综的定义与分布函数	159
6.3.2 正则分布的特点	165
§6.4 巨正则系综	168
§6.5 三种系综分布的关系	173
*§6.6 全同粒子	174
6.6.1 吉布斯修正因子的基础	174
6.6.2 吉布斯佯谬: 混合熵	176
本章小结	178
附录	179
思考题和习题	182
第七章 量子统计	184
§7.1 玻色子和费米子	184
§7.2 费米-狄拉克分布和玻色-爱因斯坦分布	186
7.2.1 量子热力学函数的统计表达式	189

7.2.2	量子和经典三种分布的比较	191
7.2.3	量子统计向经典统计过渡的条件	194
§7.3	理想费米气体	195
7.3.1	费米能	196
7.3.2	费米气体的热力学行为	201
7.3.3	应用到金属	203
§7.4	理想玻色气体	205
7.4.1	玻色-爱因斯坦凝聚	207
7.4.2	玻色气体的热力学行为	209
7.4.3	应用到光子和声子	211
	本章小结	219
	附录	219
	思考题和习题	223
第八章	非平衡统计力学初步	226
§8.1	玻耳兹曼方程	227
§8.2	H 定理	231
§8.3	H 函数与熵的关系	234
§8.4	宏观过程不可逆性的统计基础	236
§8.5	布朗运动及朗之万方程	238
	附录	243
	习题	246
*第九章	计算统计物理	248
§9.1	分子动力学方法	248
§9.2	蒙特卡罗方法	252
9.2.1	从投针求 π 谈起	252
9.2.2	由已知分布抽样	256
9.2.3	蒙特卡罗方法技巧	262
9.2.4	Metropolis 算法	267
§9.3	朗之万方程的数值模拟	272
§9.4	自由能和化学势的计算	273
§9.5	Mathematica 在量子统计中的应用举例	275
	习题	277

课程总结	280
模拟试题	283
习题答案	288
教学安排建议	292
参考文献	293
常用物理常量	295

第一章 热力学基本定律

【本章提要】 在明确热力学基本概念之后, 阐述热力学四个实验定律及其微观解读. 介绍已知物态方程如何计算三个状态参量及逆运算. 尤其是基于卡诺定理引入熵, 建立可逆过程的三个 TdS 方程, 讨论如何计算等值过程的熵变.

什么是热力学? 热力学是研究宏观体系表现出的与热现象有关规律的科学, 核心构架是热力学第一和第二定律. 在所有自然过程的虚拟工厂中, 第一定律扮演着记账员 (会计) 的角色, 关心的是收支与平衡; 而第二定律发挥着一个厂长的作用, 掌控过程的方向和行为. 由于传统热力学的基础仅仅是几条经验规律, 因而具有很大的普遍性, 结论与特殊物理模型无关, 可以应用于许多物理、化学领域和工程科学中.

热力学的任务是什么? 热力学的工作是尽可能清楚地定义适当的物理量 (状态量, 温度系其中最为重要的状态量), 这些量能描写物质的宏观性质, 并把这些量用物态方程和热力学定律联系起来. 热力学不能给出热现象在微观水平上的解释, 所以诸如分子的热运动等不是热力学的课题, 而这要依赖物理模型, 是统计物理的任务; 也不能去描写随时间变化的过程. 热力学关心的是系统的平衡态, 而无法探讨系统如何达到平衡以及对应的过程. 研究的对象既可以是常见的均匀物质系统, 例如气体就是最简单的一种, 也能探讨材料物理、核物理、天体物理、低温量子系统、相对论粒子的某些热力学行为. 开尔文去世一个世纪后的现代热力学研究者的主要兴趣在于: 扩展热力学理论以超越它在 19 世纪所给出的极限, 并用来解释在纳米尺度上生命发动机是如何实际工作的.

热力学与力学有何差别? 热力学定律与力学定律相比有一种稍稍不同的味道, 显示了更多的人为痕迹. 虽然这些基本定律具有上述已谈到的优势, 但它并不具备牛顿定律那样的预言能力. 热力学更接近于所观察现象的自身, 所以人们把热力学理论概括为“唯象理论”. 此外, 牛顿力学与热力学第二定律之间还存在一个根本的差别, 因为牛顿第二运动定律及它所给出的粒子轨道结果, 并没有定义一个时间之箭. 例如一部有关行星围绕太阳运转的电影可以朝正反两个方向

放映, 而所显示的两种情况同样皆为人们所接受. 不过, 热力学中的熵增加原理却定义了唯一的时间方向 (严格讲为过程进行方向), 即熵 (无序度) 增加的那个方向. 一盘录有台球桌上一组理想球的运动录像带, 可以倒过来放, 我们并不能指出其中的差别所在. 但是真实的台球要受到摩擦力, 因而最终会停止下来. 如果我们将描述那种运动的录像带倒放, 那么就会认出来是在以错误的方向播放.

◇◇◇ ◇◇◇

让我们先明确一些常用的宏观概念.

(1) 热力学系统: 为一具有任意量的物质, 它的性质能唯一地且完全地被一定的宏观参量所描述. 这些物质被物理墙壁与周围环境分开, 若我们进一步对容器壁作出特殊要求, 则可以分为:

(a) 孤立系统: 与周围环境没有任何相互作用. 事实上我们无法对一孤立系统作观察, 因为任何观察皆必扰此系统, 这是一个理想和极限的情形.

(b) 闭合系统: 与周围环境没有物质交换, 但可以有能量交换.

(c) 开放系统: 与外界既有物质交换也有能量交换.

(2) 外界: 与体系发生相互作用的周围环境. 这里的相互作用是热力学意义上的, 否则, 这种环境就不是该系统的外界. 显然, 没有外界的孤立系统是理想化的系统, 可以利用很好的孤立容器以使得孤立系统被近似地获得.

(3) 平衡态: 在一个 (孤立或开放的) 系统中, 可能有力学的、化学的或热传递的过程在进行, “平衡” 乃指状态不随时间而变化. 上述的三种过程中可能存在力学平衡、化学平衡和热平衡. 若一个系统同时有这三种平衡, 则此系统处在热力学平衡态. 此处应注意两点: ① 平衡并非各种过程皆停止, 此过程仍可进行, 只是每一过程的速率与其相反过程的速率相等而已; ② 应把稳定态与平衡态分开, 在稳定态, 宏观量也是与时间无关的, 但这些态常常伴有能量流, 达不到平衡态. 例如一个金属棒的两端与两个温度不同的热源接触, 从而在棒内形成一个稳定的温度梯度场, 这不是一个热平衡状态, 因为两个热源必须持续地与金属棒交换热量.

(4) 态函数: 确定平衡态尽可能少且独立的状态参量, 系统的其他量均由它们唯一地表示. 例如: 体积 V 为外参量, 温度 T 为内参量, 压强 p 为外场, 亦可被认为是内参量. 这里, 内参量是由温度和分子间相互作用决定, 外参量则由环境或人为所控制.

(5) 改变系统状态的方式: 在热力学意义上仅有三种: ① 力学作用, 如改变系统体积或所受的压强, 做功改变系统的能量; ② 热交换, 如热接触、热传导、热辐射; ③ 改变系统的粒子数.

(6) 热力学单位: 在国际单位制 (The International System of Units, 简写 SI) 中, 除了长度、质量和时间分别为米 (m)、千克 (kg) 和秒 (s) 以外, 还有温度, 单位为开尔文 (符号为 K); 压强, 单位是帕 (pascal, 符号为 Pa) 等于 $1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$, 1 大气压 (atm) = $1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$. 因为热是能量的一种形式, 它的 SI 单位是焦耳 (joule, 符号为 J), 定义为 $1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$. 不过, 千卡也经常用到, 它的定义为

1 千卡 (kcal) 等于把 1 千克的水从 14.5°C 升高到 15.5°C 所需要提供的热量.

两种单位焦耳和千卡的关系是

$$1 \text{ J} = 2.39 \times 10^{-4} \text{ kcal}, \quad 1 \text{ kcal} = 4184 \text{ J}$$

(7) 三个重要的需记住的热力学常量是:

(a) 普适气体常量: $R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$, 这是一个宏观参量, 经常出现在气体的物态方程和系统能量的表达中.

(b) 阿伏伽德罗 (Avogadro) 常量^①: $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, 给出了组成物质的分子数的量级.

(c) 玻耳兹曼常量: $k_B = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, 其与热力学温标的乘积给出了单个分子平均动能的大小.

(8) 热力学量的书写习惯: 人们喜好用英文的首个字母来表示一个物理量, 且在热力学中, 一般用大写表示广延量, 而用小写表示强度量.

§1.1 物态方程和状态参量

在热力学中, 我们要在质量、长度和时间这三个基本变量之外, 再添加第四维: 温度. 温度的概念是与热量密切相关的.

一、物态方程

温度与状态参量的函数关系称为物态方程, 见图 1.1, 一般写作

$$f(T, p, V) = C \quad (1.1)$$

^① Jean Baptiste Perrin, 1870 — 1942, 1926 年诺贝尔物理学奖授予法国巴黎索本大学的佩兰, 以表彰他在物质不连续结构方面的工作, 主要是指布朗运动的研究. 佩兰用藤黄 (水墨画颜料) 和乳香 (植物香料) 作为乳浊液颗粒, 验证了液体中布朗微粒的乳浊液分布方程和布朗粒子的方均位移公式, 他于 1910 年测量得到的阿伏伽德罗常量是 $N_A = 6.5 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

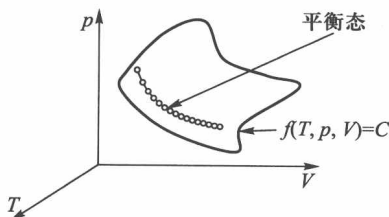


图 1.1 物态方程在 $p-V-T$ 空间画出一个曲面, 其上一点代表一个平衡态, 满足 $f(T, p, V) = C$

注意: ① 这类方程大多是由实验总结出来的, 它只适用于一定的温度和压强范围. 例如, 当气体的压强等于饱和蒸气压时, 系统会出现液体, 压强保持不变而气体的体积却变小, 气体的范德瓦耳斯方程就不再适用.

② 三个状态参量中, 仅有两个是独立的. 有时, 可以解出一个变量, 而且把这个变量看成是其他变量的函数, 例如 $V = V(T, p)$. 虽然原则上这总能办到, 然而选择哪两个参量作为自变量, 要视具体的过程以及要计算什么热力学函数而论.

● 理想气体的物态方程

$$pV = \nu RT = Nk_B T \quad (1.2)$$

其中, $\nu = \frac{m}{M}$ 为气体的物质的量 (mol), m 为质量 (kg), M 为摩尔质量 (kg/mol), N 为组成气体的分子数, $N = \nu N_A$.

历史上, 理想气体物态方程是基于三个等值过程的过程方程总结出来的. 这三个等值过程分别是:

(1) 温度 T 保持不变的等温 (isothermal) 过程 (玻意耳定律, R. Boyle, 1662 年): $pV = \text{常量}$;

(2) 体积 V 保持不变的等体 (isochoric) 过程 (查理定律, J.A.C. Charles, 1787 年): $\frac{p}{T} = \text{常量}$;

(3) 压强 p 保持不变的等压 (isobaric) 过程 (盖吕萨克定律, L.J. Gay-Lussac, 1802 年): $\frac{V}{T} = \text{常量}$.

合并以上三个方程, 有 $\frac{pV}{T} = \text{常量}$, 这一常量可由阿伏伽德罗定律得出, 结果见方程 (1.2).

● 实际气体的物态方程

理想气体相对于实际气体作了什么假设呢? 从微观上看: (a) 忽略了分子的体积大小, 视为经典点粒子; (b) 忽略了分子间的相互作用力. 在宏观上讲, 理想

气体适用于低压 ($p \rightarrow 0$) 和低密度 ($V \rightarrow \infty, N/V \rightarrow 0$) 情形. 当然, 宏观条件的被破坏必然导致理想气体分子层次的假设不成立.

(1) 压强不太小时, 实际气体在理想气体基础上, 作压强展开:

$$pV = Nk_B T + B(T)p + C(T)p^2 + \dots \quad (1.3)$$

(2) 实际气体物态方程在理想气体基础上, 用低密度 (N/V) 展开:

$$pV = Nk_B T + \tilde{B}(T) \frac{N}{V} + \tilde{C}(T) \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \dots \quad (1.4)$$

其中, $B(T)$ 、 $\tilde{B}(T)$ 和 $\tilde{C}(T)$ 、 $C(T)$ 分别称为第一、第二位力系数.

练习: 将范德瓦耳斯气体 (见 §1.3.1 的练习) 和狄斯特里奇气体 (见 [例 1.1]) 物态方程作低密度展开.

二、膨胀和压缩

假设一个给定的均匀物质物态方程为

$$V = V(T, p) \quad (1.5)$$

对其进行微分, 有

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (1.6)$$

这里及下面, 脚标代表保持常量的量. 两个可以实验测量的物理量以偏导数的形式出现在方程 (1.6) 的右边. 其中, 定压膨胀系数为

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.7)$$

这来自在保持压强不变的前提下, 温度改变所带来的体积的部分变化. 等温压缩系数定义为

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (1.8)$$

这是当温度不变时, 由于压强的改变所引起的体积变化的那一部分. 公式 (1.8) 中加上了一个负号, 这是因为常温下体积总是随着压强的增大而减小, 那么偏导数总是负的, 以至于为了保证等温压缩系数恒正, 也就需在 (1.8) 式中引入一个负号. 将 α 和 κ 代入方程 (1.6), 有

$$dV = \alpha V dT - \kappa V dp \quad (1.9)$$

对于物质的量为 ν 的理想气体, $V = \nu RT/p$, 所以

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\nu R}{p} \right) = \frac{1}{T}, \quad \kappa = -\frac{1}{V} \left(-\frac{\nu RT}{p^2} \right) = \frac{1}{p} \quad (1.10)$$

这意味着对理想气体而言, 温度越高, 定压膨胀系数越低; 压强越高, 等温压缩系数也越小.

对于液体或固体, 与气体不一样, 两者的 α 和 κ 在一个相当宽的温度和压强范围均近似为常量. 例如将一铜块的温度由 127°C 增加到 137°C , 人们想知道: 若保持体积不变, 则需改变的压强有多大? 在这个温度区间, 铜的两个系数分别为

$$\alpha \approx 5.2 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}, \quad \kappa \approx 7.6 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$$

在方程 (1.9) 中令体积不变, 有

$$\Delta p = \frac{\alpha}{\kappa} \Delta T = \frac{5.2 \times 10^{-5}}{7.6 \times 10^{-12}} \times 10 \text{ Pa} \approx 6.8 \times 10^7 \text{ Pa} \approx 680 \text{ 大气压}$$

三、冷却降压

工程和现实生活中, 经常通过局部降温而达到降低定容系统压强的目的, 从而确保安全, 例如高压锅.

假设一个流体在等体情况下, 从一个平衡态 (p_1, T_1) 变化到另一个平衡态 (p_2, T_2) , 我们想知道当温度由 T_1 降至 T_2 时, 压强能降低多少? 现通过将系统与一可逆等体过程相联系来解答这一问题.

从物态方程中解出 p , 即 $p = p(V, T)$, 对这一方程两边微分, 有

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dT \quad (1.11)$$

现定义一个定容压强系数 β :

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (1.12)$$

一个约束方程的三个变量的偏导数之间满足如下循环关系:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -1$$

那么

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = -\frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = -\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p}{\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{\alpha}{\kappa} \quad (1.13)$$