

热-变形力学理论

肖建华 著



科学出版社

热-变形力学理论

肖建华 著

科学出版社

北京

内 容 简 介

塑性变形的微观特征就是结构相变,而相变是典型的热力学问题。热-变形力学研究的是与温度有关的变形力学问题。本书前半部分介绍与温度有关的变形力学理论,主要是弹塑性曲线的热力学解释、固体液体气体的几何场理论表达、相变的热-变形力学理论;后半部分是基于哈密顿动力学系统研究连续介质的基本尺度,基于哈密顿系统的抽象外积代数理论建立热力学变量的几何表述理论,从而在理性力学体系下定义几何熵和几何温度。最后,对自相似结构的几何热力学量进行研究,对固体的结构性相变给出了热力学几何描述。

本书适合工程力学、连续介质力学、热力学、材料科学等方面的工程技术人员学习,也适合研究与温度有关的变形力学问题的力学研究者,以及热力学几何理论的研究者。

图书在版编目(CIP)数据

热-变形力学理论/肖建华著. —北京:科学出版社,2018.4

ISBN 978-7-03-056595-2

I. ①热… II. ①肖… III. ①热力学 IV. ①O414.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 034640 号

责任编辑:魏英杰 / 责任校对:桂伟利

责任印制:张 伟 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018年4月第 一 版 开本:720×1000 B5

2018年4月第一次印刷 印张:10 3/4

字数:216 000

定价:90.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

序

塑性变形在微观尺度上就是结构相变。虽然对塑性变形的热力学解释早已被普遍接受,但是构造一个用连续几何场表达的力学理论却是困难的。20 世纪 50 年代以后,国外的理性力学家在这个方向的研究时断时续。

我国力学家陈至达先生在 20 世纪 80 年代建立有限变形几何场理论以后,对于微元体平均局部整旋角(书中称微元体局部转动角)的热力学意义给出了一个预期。这个预期就是微元体平均局部整旋角与热力学温度成正比,比例系数为物性常数。虽然这个结论是出于对弹塑性变形的经验认识,但陈先生对此却有坚定的信念。他认为,理性力学的基本原理应该建立在哈密顿动力学系统的原理上,并提出基于哈密顿原理的统一连续介质力学理论,他的著作《理性力学》给出了把热力学、电磁场论和变形力学统一起来的宏观构造。

陈先生指出的热力学研究路线是基于哈密顿原理的外积几何代数理论,认为在单位微元体的几何约束下,高维相空间中的哈密顿量是趋于无限小的,从而可以对所有可能的哈密顿量进行几何统计,从而建立理性力学体系下的热力学理论。这样的理论应该能够在有限的温度变化范围内描述与温度有关的宏观变形运动。

《热-变形力学理论》的特点是先从宏观的压力-温度曲线和体积-温度曲线入手,结合陈至达先生的有限变形场理论,利用朗道序参数的概念,建立微元体平均局部整旋角与热力学温度成正比(比例系数为物性常数)的唯象性理论。从而,拓展陈先生建立的理性力学的覆盖范围。

随后,该书基于哈密顿动力学系统的解,建立了连续介质的基本尺度与局部整旋角的关系,把朗道序关系式代入后,就可以得到基本尺度与温度的显函数关系。作者对于多重外积给出的微分曲率体积分和曲率面积分的几何解释是简洁的,对现代文献中的几何熵概念给出了在各向同性介质假设下的积分形式。沿用热力学的传统路线,定义了几何温度和结构温度,从而对前半部分的温度概念给出了理性力学理论。

该书实现了陈先生生前制定的研究路线,基于哈密顿原理来统一变形力学和热力学。虽然 20 世纪的热力学几何场理论基本上是从哈密顿原理出发的,但是与其他研究不同,该书作者基于高斯的曲率积分进行统计,用轨道的多重外积来构造高维相空间的高斯曲率。尽管在相关的几何学理论中有关的结构是早就被发现的,但是作者的巧妙之处在于把连续介质微元体的理想各向同性作为约束条件,从而得到了高维空间的高斯曲率递推公式,获得了不含空间具体维数的抽象几何统

计量(积分)。这样,就直接得到有关的热力学量(如熵、温度),由此建立了热力学的几何场理论。

我国工业正在努力实现由下游加工到上游制造的转换,在这个过程中,热-变形力学方面的技术瓶颈问题是普遍存在的。我们不能指望理论能直接地解决此类问题,但是一个系统性的统一的连续几何场理论表述对于有关方面的研究无疑是一个很好的理论基础。

我相信,随着作者对于陈先生所著的《理性力学》在工程观点下的详细解读,我国的工程力学能够较快地实现理性力学的工程应用。

宋彦琦

中国矿业大学(北京)

2017年12月6日

前 言

热-变形力学研究的基本问题是以温度为自变量,以应力和应变为因变量的一般变形力学理论,也可以归结为研究弹塑性随温度的变化。在形式上,它是对热力学的 P - T 相曲线和 V - T 体积曲线构造变形力学理论。其工程应用目标是解决物性参数的热力学演化问题。

材料的疲劳断裂问题,在宏观尺度上是变形力学问题,在显微尺度上是热力学问题。对于结构稳定性评价而言,疲劳是重要的基础理论问题。由于疲劳的隐蔽性,一般不容易从材料的外表面观测到,对于结构安全是一个潜在的威胁。

对于宏观上的简单弹性变形,材料在周期应力作用下的疲劳在显微结构上表现为相变,而相变是典型的热力学过程。相变的基本条件是等压条件下温度上升到相变的临界温度。对不同的压力,这个临界温度是不同的。一般而言,相变的压力-温度关系是可以实测的。借助材料的三相图,我们可以由局部温度的增量来判断疲劳是否发生。这样,问题就归结为如何在变形力学理论上给出局部温度增量与变形应变的理论方程。

热-变形力学研究的是周期变形产生的温度变化,以及由温度变化产生的弹性参数的变化。周期性变形一般是周期性应力载荷引起的变形,或者是介质的周期性自由振动。

对于机械部件,周期性变形产生热,导致部件升温,从而缓慢地改变部件材料的内在物性参数。因此,热与变形的关系是工程力学上的重要论题。就目前实际应用而言,还是停留在把热膨胀系数纳入应变-温度的关系方程。把温度变化等效为热应变,从而得到由温度变化引起的等效热应力。对各向同性介质,温度的变化是个标量,从而热应变等价于体积变化。这样,热应力就等价于压力变化。

20 世纪,力学家们作了很大的努力来建立变形与温度变化的理论关系。虽然把增量温度的影响纳入了物性方程,但是没有取得表达增量温度的理性力学理论体系,或实用的基本关系方程,从而成为连续介质力学理论中尚待解决的理论问题。

本书的主题是用我国理性力学家创立的非线性几何场论为数学工具,基于物理学家朗道的热势函数引入的序参数和我国物理学家黄昆的固体物理理论,对连续介质力学的相关理论研究进行归纳,再用归纳出的理论方程来解释相关的经验关系,从而表述热-变形力学的一般理论。

本书的后半部分用哈密顿原理来论述上述的经验性结果,构造在连续几何场

意义下的热力学理论。这样的热力学几何理论是有别于统计热力学的,引入几何熵和几何温度,结构熵的结构温度,从而形成完整的热-变形力学理论。本书的几何熵和结构熵概念与2016年诺贝尔物理学奖的几何熵概念是同源的,但是本书限定于连续介质力学意义下的理想各向同性介质,从而要简单得多。

把几何场理论与热力学联系起来的理论已有很多。各类文献使用的数学描述也不相同,有以抽象代数为主的,也有以流形几何为主的。但是,这类文献更关心温度的定义,而不是由变形产生的温度增量,从而并不适用于疲劳断裂问题。

由于本书的目标是面向工程应用,从而采用基于矢量测量方法的外积几何代数理论(为陈至达非线性几何场论张量表述精确理论的线性近似),把目前主流学派的有关理论用统一的数学语言描述。

这种描述必定是有所取舍的,而且对理论的基本概念会有所选择,并不会全盘照搬经典理论概念,而是为了明确解释有关的现代理论。热力学的基本概念颇具争议,而且本书采用的、比较流行的现代理论本身也有一些争议,因此对于本书的不同看法是会客观出现的,也是完全可以理解的。本书的定位是介绍现代热力学与变形运动相关的理论研究成果,而不是宣称建立了新的热力学理论。理所当然的,对各学派理论上的取舍代表了作者的基本观点,与实验曲线或经验关系的对比是决定取舍的根本依据。

本书论述理论的应用目标是研究疲劳的热力学-变形力学问题,也是国内将热力学与变形力学统一起来的理性力学著作。

限于时间和作者水平,不妥之处在所难免,恳请读者批评指正。

刘建华

目 录

序

前言

第 1 章 热力学原理	1
1.1 基本概念	1
1.2 热力学第一定律	2
1.3 热力学第二定律	3
1.4 热力学第三定律	3
1.5 热力学基本方程	4
1.6 热力学经验方程	5
1.6.1 等温过程	5
1.6.2 等容过程	7
1.7 热力学方法的一般化	7
第 2 章 连续介质中的结合力	9
2.1 范德瓦耳斯力的基本特征	10
2.2 构形应力张量	13
2.3 变形应力-应变物性方程	18
2.3.1 简单拉伸变形	19
2.3.2 简单体积压缩	20
2.3.3 不可压缩变形	20
2.4 热力学意义上的体积几何量	22
2.5 分子结合力与尺度的一般关系	24
2.6 压力和压力变化	25
2.7 理想各向同性介质的物性方程	26
第 3 章 内在物性和几何参数的热力学关系	28
3.1 空隙中的自由物质热运动产生的温度依赖性	29
3.2 温度变化过程中的微元体尺度变化产生的温度依赖性	33
3.3 固体微元尺度随降温过程而减小的一般规律	34
3.4 等压过程的 V - T 曲线	35
3.5 等容过程的 P - T 曲线	37

第 4 章 变形能与温度增量	39
4.1 变形能的经典定义	39
4.2 S+R 分解下的变形能	40
4.3 等容过程的变形能	42
4.4 朗道热势的变形力学解释	43
4.5 等压过程的变形能-温度方程	44
4.6 经典变形能与熵	46
4.7 弹性波的变形能	47
第 5 章 弹塑性曲线的热力学解释	49
5.1 塑性的理性力学解释	50
5.2 用临界局部转动角导出断裂条件	52
5.3 用最大许可局部转动角导出剪切断裂条件	54
5.4 塑性的传播	55
5.5 塑性能的凸函数特征	59
5.6 多组分和多尺度性	60
第 6 章 固体、液体、气体的几何场理论表达	63
6.1 固体、液体、气体的经验表象	64
6.2 宏观静态连续介质运动的位移场描述	66
6.2.1 静止固体	67
6.2.2 静止液体	67
6.2.3 平衡态气体	68
6.3 经典固液气物性方程的统一	69
6.4 相变的变形几何场描述	71
6.4.1 塑性相变	71
6.4.2 断裂相变	73
6.4.3 塑性断裂	74
6.5 固液气的张量统一物性方程	74
6.5.1 固体介质	74
6.5.2 液体介质	75
6.5.3 气体介质	76
6.5.4 变形的分叉	77
6.6 连续变形的增量变形张量分解	78
第 7 章 相变的热-变形力学理论	80
7.1 固态曲线	80
7.1.1 在初始态上求弹性及局部转动参数	81

7.1.2 在相变态上求内在弹性参数	83
7.1.3 固液共存态	83
7.2 液态曲线	84
7.3 气态曲线	85
7.4 三态曲线的一般特征	86
7.4.1 三态的变形张量	86
7.4.2 以初始态为参考的增量变形	87
7.4.3 速度场旋度产生的温度增量	88
第 8 章 降温速率与弹性参数	89
8.1 等容条件下的降温速率与弹性参数	89
8.1.1 注入后的液态降温函数	89
8.1.2 由初始态求内在物性参数	90
8.1.3 对目标液-固相变态求降温函数	90
8.1.4 由目标弹性系数确定降温函数	91
8.2 自由体积条件下的降温速率与弹性参数	93
8.3 有化学反应时的降温控制策略	94
8.4 锻压淬火工艺的热-变形力学解释	95
8.5 疲劳的热-变形力学解释	96
第 9 章 哈密顿系统的几何场理论	98
9.1 哈密顿系统概述	99
9.1.1 经典哈密顿动力学系统概述	100
9.1.2 哈密顿方程	101
9.1.3 外微分的 2-形式	103
9.1.4 狄拉克形式	105
9.1.5 卡诺变换	105
9.1.6 点集的几何变换	106
9.2 哈密顿动力学系统的几何场描述	106
9.2.1 由相对流动定义的流形变形	107
9.2.2 由欧拉速度定义的流形变形	109
9.2.3 由速度空间内质点运动路径定义的路径变形张量	109
9.2.4 动能和变形能	110
9.2.5 路径速度恒定的质点运动	110
9.3 哈密顿系统约束下的变形几何方程和应力	112
9.3.1 恒定的路径运动速度	112
9.3.2 路径运动速度变化的运动	114

9.3.3 局部转动角的离散性	115
9.4 理想各向同性介质	117
9.5 固体液体气体的几何尺度定义	118
9.6 经典连续介质的结合能概念	118
第 10 章 热力学变量的几何表述理论	121
10.1 经典熵	122
10.2 外积形式的积分	124
10.3 热运动的自由程	126
10.4 热力学几何熵的定义	128
10.5 连续介质的热力学量	130
10.6 连续介质的几何温度	131
10.7 用几何熵表达的几何温度	134
10.8 体积-温度曲线的几何熵解释	135
10.9 对热力学基本方程的变形力学解释	137
第 11 章 自相似结构的几何热力学量	139
11.1 自相似结构的结构熵	141
11.2 结构温度	142
11.3 用结构熵表出的热力学量	144
11.4 几何相变的热-变形力学解释	145
11.5 结构熵决定的变形模式多尺度性	146
11.6 热力学量的可加性	148
第 12 章 热-变形力学理论的其他论题	150
12.1 理性力学对经典热力学的看法	150
12.2 热力学第二定律	151
12.3 宏观局部转动角的温度表达	153
12.4 与其他几何熵的关系	154
12.5 热传导与宏观变形的耦合	157
参考文献	159

第 1 章 热力学原理

热力学是对微观运动的宏观力学描述。在把连续介质的微元体看成是离散粒子系统时,粒子间的碰撞被用来解释温度与压力的理性关系。虽然这对于理解温度概念是有利的,但是对于固体介质,这样的温度概念却与连续介质力学变形理论相去甚远。鉴于此,本书不采用统计热力学理论体系,而是采用经典热力学体系的现代理论表述^[1,2]。本章介绍经典理论,相应的现代理论将在后几章展开。这个展开过程也是概念的演化过程,我们不希望读者用经典概念去否定现代概念,而是希望读者能在经典概念的基础上理解和领会现代概念。

1.1 基本概念

热力学系统是指大量物质点(分子、原子等)组成的连续体(微元体)。微元体在时空中的物理表征被称为状态。连续介质意义上的微元体的状态可用运动学量和温度量来描述,这类量称为状态的独立变量。任何依赖于这类状态变量的函数都是一般意义上的状态函数。

表征热力学系统的最为广泛使用的宏观状态量是热力学温度 T 、压力 P 、体积 V 。联系这 3 个状态量的状态函数是内能 U ,一般写为

$$U=U(T,P,V) \quad (1-1)$$

对于气体,压力的指向是微元体的外表面法向(膨胀力);对于液体,压力的指向与微元体的外表面法向相反(内结合力);对于固体,由于其微元体结合力基本上不加考虑,因此取压力为常数(大气压力)。对于液体和固体,经典理论经常假定压力能够由温度和体积表达 $P=P(T,V)$,从而只有两个独立状态量(T,V),这样也常使用如下简化方程,即

$$U=U(T,V) \quad (1-2)$$

例如,对于理想气体分子模型的热力学系统,有如下关系方程,即

$$PV=nRT \quad (1-3)$$

其中, n 为物质的量; R 为热力学常数(理查德常数)。

在连续介质力学中,约定微元体外表面法向为应力方向。这样气体压力为正号,流体压力为负号。一般取固体的压力为零(或为负号)。这个区别是必要的,否则会对热力学基本方程产生误解。

显然,对液体和固体连续介质,方程(1-3)是不适用的。在现代,温度的概念

由统计物理给出理论解释。由于热-变形力学关心的是与温度有关的变形,因此本书采用热力学的宏观理论,而不是统计理论。

对于实验科学而言,固定体积 V , 测量 (T, P) 两个量, 绘在平面图上就可以得到相图。函数关系 $U(T, P)$ 就成为相图的基本函数。在这类方案中, 几何参数被独立出来。连续介质力学恰恰是把几何变化作为自变量, 把 $U(P, V)$ 函数关系(假定 T 固定)作为研究对象。对于压力 P , 既可以是温度的函数, 也可以是变形的函数。因此, 在宏观的热力学理论构架下, 我们很难把温度产生的压力变化和变形产生的压力变化严格区别开来。

按连续介质力学理论, 物性参数 (λ, μ) 是温度的函数, 因此似乎包括温度的影响。但是, 在应变为零时, 应力也为零。从而实质上并没有把温度变化引起的应力变化概括在基本理论中。虽然把温度产生的膨胀定义为热应变, 但是没有相应的应力变化(热应力)在理论上与之配合, 从而在理论的严格性和封闭性上表现出缺陷。

因此, 基于热力学一般原理解决这个问题就是理性力学的重要研究论题。

1.2 热力学第一定律

热力学第一定律表明, 内能的变化可以分解为吸收的热量 (δQ) 和外部环境对系统所做的功 (δW) 。其数学形式为

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1-4)$$

因此, 内能的变化量可以实验测量。

热力学的状态函数常用的有焓 (H) , 其定义为

$$H(T, P, V) = U(T, P, V) + PV \quad (1-5)$$

对于气体等压过程, 有

$$dH = dU + PdV \quad (1-6)$$

在热力学中, 实测物理量是热 Q 与温度 T 之间的关系。定义热容为

$$C \equiv \left(\frac{dQ}{dT} \right)_{\text{path}} \quad (1-7)$$

它依赖于热的产生路径。最一般的过程是压力恒定和体积恒定的过程。

对于等容过程, $dW = 0$, 从而 $dU = dQ_V$ 。等容热容的定义为

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1-8)$$

对于等压过程, $dQ_P = dH$, 从而等压热容的定义为

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (1-9)$$

由于内能 U 和焓 H 都是状态变量的函数,因此热容也是状态的函数。

1.3 热力学第二定律

热力学第二定律是颇具争议的定律。对于温度分别为 T_1 和 T_2 的两个系统,混合后成为温度为 T 的系统,一个系统吸热,一个系统放热,两者满足如下方程,即

$$\frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} = 0 \quad (1-10)$$

这就是热力学定律的一般称述。

基于这个定律,对可逆过程的热量变化 dQ_{rev} ,定义系统的熵变化为

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \quad (1-11)$$

事实上,我们并无理论方法区分热量为可逆部分和不可逆部分,因此不管过程是否可逆的,都可以系统的热变化来定义熵,即

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad (1-12)$$

在这样的定义下,热力学第二定理就可陈述为:系统的真实熵变化 $d\tilde{S} \geq \frac{dQ}{T}$ 。

这样,在理论上如何定义熵就成为热力学的基本理论问题。

对于等压、等容过程,在温度变化不大时,熵的变化量为

$$\begin{aligned} \delta S_P &= C_P \ln \frac{T_2}{T_1} \\ \delta S_V &= C_V \ln \frac{T_2}{T_1} \end{aligned} \quad (1-13)$$

有了熵的概念,就有了亥姆霍兹自由能(A)概念和吉布斯自由能(G)概念,即

$$A = U - TS \quad (1-14)$$

$$G = U + PV - TS = H - TS \quad (1-15)$$

1.4 热力学第三定律

热力学第三定律可以陈述为:在热力学温度零度下,理想晶体物质的熵为零。

对于等压过程,可以把气体的熵定义为

$$S_T = \int_0^{T_F} \frac{C_P(\text{Cri})}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{fusion}}}{T_F}$$

$$+\int_{T_F}^{T_V} \frac{C_P(\text{Liq})}{T} dT + \frac{\Delta H_{\text{vap}}}{T_V} + \int_{T_V}^T \frac{C_P(\text{Gas})}{T} dT \quad (1-16)$$

这种划分(结晶态、液态、气态)的方法是为了理论协调性提出的,属于基于经验关系的宏观理论定义。

1.5 热力学基本方程

就理论上而言,不同的状态函数代表不同的理论观点,各自有所侧重。在微分形式上有

$$\begin{aligned} dU &= TdS - PdV \\ dH &= TdS + VdP \\ dA &= -PdV - SdT \\ dG &= VdP - SdT \end{aligned} \quad (1-17)$$

它们被称为热力学基本方程(克劳修斯方程组)。

在概念上就有状态函数关系式,即

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V &= \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \\ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S &= \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -P \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P &= \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \\ \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T &= \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \end{aligned} \quad (1-18)$$

由热力学基本方程还可以导出麦克斯韦关系式,即

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S &= -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V &= \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \\ \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P &= -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \end{aligned} \quad (1-19)$$

各学科根据自身的特点对基本的状态函数有不同的选择。

在连续介质力学中,并不关心物质组分的交换,也不关心绝对量,从而研究物质组分不变的微元体系统。

对于成分不变物质(满足物质客观不变性原则),两个常用实测物性参数是等压热容 C_P 和等容热容 C_V , 它们的实测定义为

$$C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P, \quad C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (1-20)$$

在理论研究中,常用熵来表达热容,其一般关系为

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = C_P, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = C_V \quad (1-21)$$

在工程和实验研究中,一般是实测 (P, V, T) 之间的函数关系。

变形力学关心的典型是等压过程, $dQ_P = C_P dT$ (构形应力不变); 等容过程, $dQ_V = C_V dT$ (构形尺度不变)。

工程上常用等容过程来表达物质状态的区分,如图 1.1 所示。

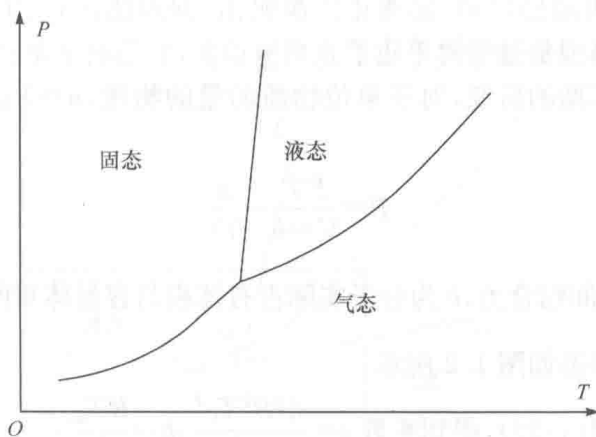


图 1.1 等容过程的压力-温度关系

由于以上原因,在连续介质力学中,倾向于使用范德瓦耳斯一般热力学函数。

1.6 热力学经验方程

热力学的三个可测状态变量是 (P, V, T) , 三者之间的关系就是我们一般意义上谈的热力学运动。

基于实验曲线,范德瓦耳斯一般热力学函数为

$$f = f(P, V, T; T_C, P_C) = 0$$

其中, T_C 为临界温度; P_C 为临界压力,是区分液态、气态的参数。

1.6.1 等温过程

为简化研究,固定温度状态不变的过程称为等温过程,从而研究压力与体积的

关系。

对于理想气体, $PV=nRT$, 从而有

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{V^2} \quad (1-22)$$

对于组分不变的液体与气体, 存在一个临界相变温度(T_c), 在该温度下有

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0 \quad (1-23)$$

与之对应的体积记为 V_c 。

对于 $T < T_c$, 存在液态气态混合区(二态区), 在体积 $V_L(T) \leq V \leq V_G(T)$ 时, 式(1-23)依然成立。显然, $V_L(T) \leq V_c \leq V_G(T)$, 并且在 $V < V_L$ 区为单纯液态区, 在 $V > V_G$ 区为单纯气态区。无论是液态区, 还是气态区, 总是有 $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T < 0$ 。这个流行于教科书的模型是过于简单化了。

按照范德瓦耳斯的研究, 对于单位物质的量的物质($n=1$), 压力与体积的关系为

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \quad (1-24)$$

其中, $-\frac{a}{V^2}$ 为分子间结合力; b 为分子实际占有体积与容器体积间的校正值。

其一般曲线形态如图 1.2 所示。

利用条件方程(1-23), 得到系数 $a = \frac{27R^2 T_c^2}{64P_c}$, $b = \frac{RT_c}{8P_c}$ 。

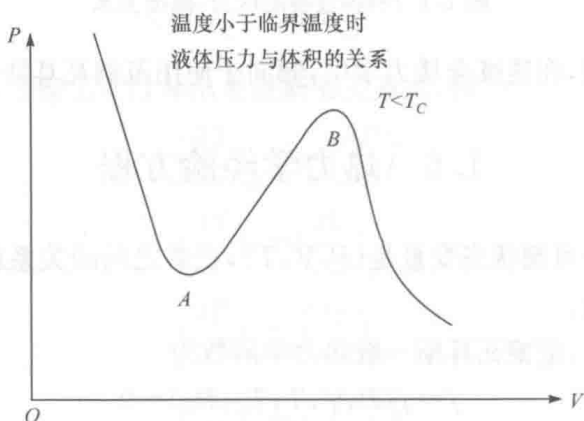


图 1.2 液体的压力与体积的等温曲线

在理性力学中如何解释这条曲线是本书后面将要论述的问题。

对于范德瓦耳斯等温条件下的压力-体积关系有多种修订方案。