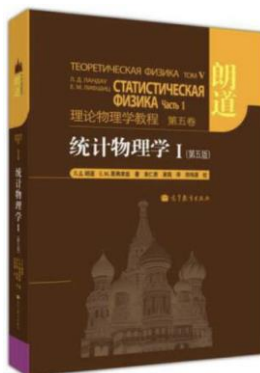


参考书目

- 热力学-统计物理(第六版, 或者第五版), 汪志诚, 高等教育出版社, 2021.
- 热力学与统计物理学, 林宗涵编著, 北京大学出版社;
- 统计物理学 I, 朗道, 高等教育出版社.



导言

研究对象

由大量微观粒子（分子或其他粒子）所构成的宏观物质系统

大量微观粒子的无规则运动影响到物质的各种宏观性质，以及宏观物质系统的演化

课程任务

研究热运动的规律以及与热运动有关的物性及宏观物质系统的演化。

热力学是热运动的宏观理论，从宏观角度研究平衡性质。

优点：热力学理论具有可靠性和普遍性，可以适用于一切宏观物质系统

缺点：由热力学理论得到的结论与物质的具体结构无关，不可能导出具体物质的特性，也不能解释涨落现象。

统计物理学:从**微观角度**研究平衡性质。

优点：可以解释涨落、可以解释热力学特性的微观机理

缺点：对物质的微观结构只是简化的模型假设，理论结果往往是近似的

第一章

热力学的基本规律

§ 1.1 热力学系统的平衡状态及其描述

一、热力学系统（简称为系统）

定义：热力学研究的对象——宏观物质系统：由大量微观粒子（可以是原子、分子或电子也可以是场这种特殊物质）组成的有限宏观客体。

研究方法：热力学（宏观 \longrightarrow 宏观）

统计物理（微观 \longrightarrow 宏观）

系统分类：

- (1) 孤立系统：与外界没有任何相互作用的系统， E 、 N 不变。
- (2) 封闭系统：与外界有能量交换，但无物质交换的系统， N 不变。
- (3) 开放系统：与外界既有能量交换，又有物质交换的系统

二、平衡状态

定义：热力学系统在不受外界条件影响下（孤立系统），经过足够长时间后，系统的宏观性质不随时间变化的状态。

热平衡态的几个概念

- （1）弛豫时间：系统由初始态到平衡态所经历的时间；
- （2）热动平衡：整个系统状态不变，但微观状态仍在改变；
- （3）涨落：局部可能有涨落；
- （4）平衡态的概念不限于孤立系

三、状态参量

状态参量：系统处于平衡态时，可以表征、描述系统状态的变量。

◆ 几何参量：体积（ V ）

◆ 力学参量：压强（ p ）

◆ 化学参量：物质的量（ n_i ），质量（ m_i ）

三、状态参量

状态参量：系统处于平衡态时，可以表征、描述系统状态的变量。

◆ 几何参量：体积 (V)

◆ 力学参量：压强 (p)

◆ 化学参量：物质的量 (n_i)，质量 (m_i)

◆ 电磁参量：电场强度 (E)，磁场强度 (H)，
电极化强度 (P)，磁化强度 (M)

◆ 热学参量：温度 T (直接表征热力学系统的冷热程度)

热力学是物理学领域对热的研究，核心概念是**温度**。

四、相：物质性质相对均匀的部分（如果一个系统各部分的性质是完全一样的，该系统称为均匀系）

单相系：整个系统物质均匀分布

(复相系)：系统中包含超过一个相系，

§ 1.2 热平衡定律和温度

一、热力学第零定律

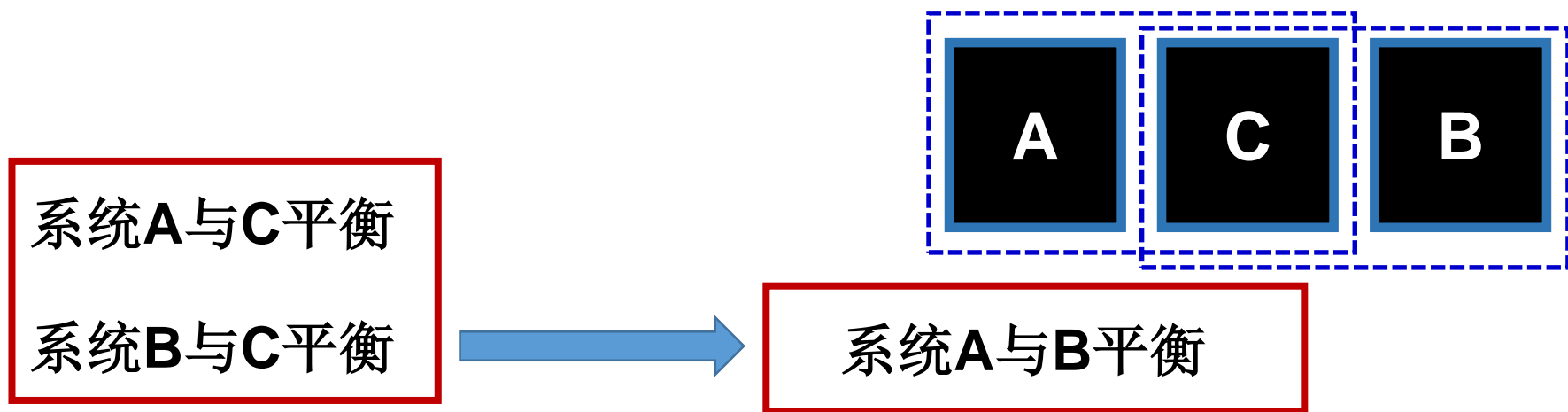
热交换：两个系统之间传热但不交换粒子

热平衡：两个系统在热交换的条件下达到了一个共同的平衡态。

在不受外界影响的情况下，只要A和B同时与C处于热平衡，即使A和B没有接触，它们仍然处于热平衡状态，这种规律被称为热力学第零定律（热平衡定律）

为了描绘一个系统与另外一个系统处于热平衡——需要一个物理量：**温度**

二、通过热力学第零定律引出温度的概念



$$\begin{aligned} f_{AC}(p_A, V_A; p_C, V_C) = 0, & \Rightarrow p_C = F_{AC}(p_A, V_A; V_C), \\ f_{BC}(p_B, V_B; p_C, V_C) = 0, & \Rightarrow p_C = F_{BC}(p_B, V_B; V_C), \\ & \Rightarrow F_{BC}(p_B, V_B; V_C) = F_{AC}(p_A, V_A; V_C) \\ f_{AB}(p_A, V_A; p_B, V_B) = 0, & \end{aligned}$$

温度: 决定一系统是否与其他系统处于热平衡的物理量, 一切互为热平衡的系统都具有相同的温度

$$g_A(p_A, V_A) = g_B(p_B, V_B) = T_A = T_B,$$

温标（理想气体温标）

理想气体温度计:由理想气体的性质决定，不受气体组分的影响，在低压的情况下，差异变小。

热力学温标:是一种不依赖于测温物质及其物理属性的温标。

(理想气体温标在有效范围内(温度在液化点之上、1000度以下)与热力学温标一致.)

$$T_V = 273.16 \frac{p}{p_t}$$

单位: **K (Kelvin)**

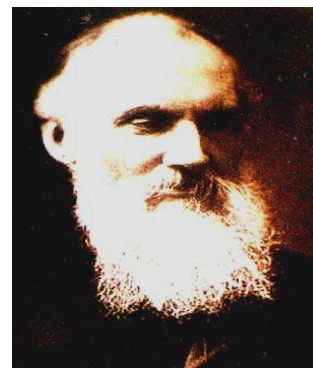
$$T = 273.16 \times \lim_{p_t \rightarrow 0} \left(\frac{p}{p_t} \right)$$

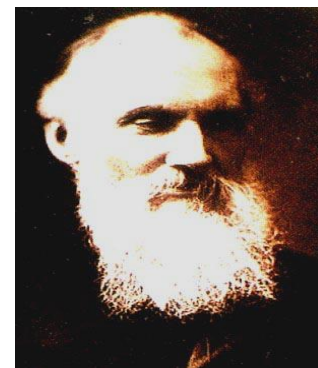
规定: $T_3=273.16\text{K}$ 水的三相点温度

p_t 为该气体温度计在水的三相点温度下的压强

$$\frac{t}{^\circ\text{C}} = \frac{T}{\text{K}} - 273.15$$

开
尔
文





热力学温标、摄氏温标、华氏温标与兰氏温标

	Unit						Relation with thermodynamics temperature	Used
			绝对零度	冰点	三相点	汽点		
热力学温度	K	T	0	273.15	273.16	373.15	$T=T$	World
摄氏温标	C	t	-273.15	0.00	0.01	100.00	$\frac{t}{^{\circ}\text{C}} = \frac{T}{\text{K}} - 273.15$	World
华氏温标	F	t _F	-459.67	32.00	32.02	212.00	$\frac{t}{^{\circ}\text{F}} = \frac{9}{5} \cdot \frac{T}{\text{K}} - 459.67$	U.S.
兰氏温标	R	T _R	0	491.67	491.69	671.67	$T_R = 1.8T$	U.S.

§ 1.3 物态方程

物态方程

简单系统平衡态 $T = T(P, V)$ 或 $f(T, p, V) = 0$

把处于平衡态的某种物质的热力学参量（如压强、体积、温度）之间所满足的函数关系称为该物质的物态方程或称状态方程。

在热力学中，物态方程的具体形式一般要由实验来确定。与物态方程密切相关的几个重要物理量：

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

体胀系数

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

压强系数

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T,$$

等温压缩系数

三者关系，由：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = -1, \quad \Rightarrow \quad \alpha = \kappa_T \beta p,$$

$$f(p, V, T) = 0,$$



$$\alpha, \kappa_T, \beta$$

实验测量

练习

1. 计算范德瓦尔斯气体的体胀系数和等温压缩系数

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$

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

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

2.计算系统的状态方程，体胀系数和压强系数如下：

$$\alpha = \frac{R}{pV}, \beta = \frac{R}{p(V + ap)}$$

体胀系数

压强系数

$$\kappa_T = \frac{\alpha}{\beta p} = \frac{V + ap}{pV},$$

等温压缩系数

2. 计算系统的状态方程，体胀系数和压强系数如下：

$$\alpha = \frac{R}{pV}, \beta = \frac{R}{p(V + ap)}$$

$$\kappa_T = \frac{\alpha}{\beta p} = \frac{V + ap}{pV},$$

体胀系数

压强系数

等温压缩系数

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp = V\alpha dT - V\kappa_T dp = \frac{R}{p} dT - \frac{V + ap}{p} dp,$$

(1) 凑全微分法

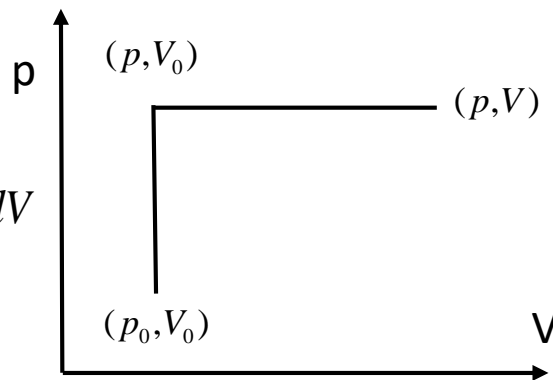
$$\Rightarrow pdV = RdT - (V + ap)dp, \quad \Rightarrow d(RT) - d(pV) - d\left(\frac{a}{2}p^2\right) = 0,$$

$$\Rightarrow RT - pV - \frac{a}{2}p^2 = C,$$

(2) 曲线积分法

$$dT(p, V) = \frac{p}{R}dV + \frac{(V + ap)}{R}dp,$$

$$\begin{aligned} T &= \int_{(p_0, V_0)}^{(p, V)} dT = \int_{(p_0, V_0)}^{(p, V)} \frac{p}{R}dV + \frac{(V + ap)}{R}dp = \int_{(p_0, V_0)}^{(p, V_0)} \frac{(V_0 + ap)}{R}dp + \int_{(p, V_0)}^{(p, V)} \frac{p}{R}dV \\ &= \frac{V_0}{R}(p - p_0) + \frac{a}{2R}(p^2 - p_0^2) + \frac{p}{R}(V - V_0) = \frac{ap^2}{2R} + \frac{pV}{R} + C, \end{aligned}$$



3. 给定体胀系数和等温压缩系数，计算系统的状态方程

$$\alpha = \frac{2bT}{V}, \kappa_T = \frac{a}{V}.$$

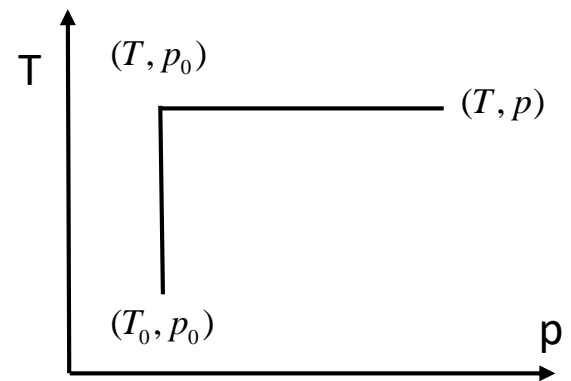
$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp = V\alpha dT - V\kappa_T dp = 2bTdT - adp,$$

1) 凑全微分法

$$dV = 2bTdT - adp = d(bT^2) - d(ap), \quad \longrightarrow \quad V = bT^2 - ap + C,$$

2) 曲线积分法

$$\begin{aligned} V &= \int_{(T_0, p_0)}^{(T, p)} dV = \int_{(T_0, p_0)}^{(T, p)} 2bTdT - adp \\ &= \int_{(T_0, p_0)}^{(T, p_0)} 2bTdT - adp + \int_{(T, p_0)}^{(T, p)} 2bTdT - adp \\ &= \int_{(T_0, p_0)}^{(T, p_0)} 2bTdT + \int_{(T, p_0)}^{(T, p)} (-a)dp = bT^2 - ap + V_0, \end{aligned}$$



4. (习题 1.2) 推导系统的状态方程，其中体积膨胀系数和等温压缩系数分别为：

$$\alpha = \frac{1}{T}, \kappa_T = \frac{1}{p}.$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp = V\alpha dT - V\kappa_T dp = \frac{V}{T} dT - \frac{V}{p} dp,$$



$$\frac{dV}{V} = \frac{1}{T} dT - \frac{1}{p} dp = d \ln T - d \ln p = d \ln V, \quad \text{凑全微分法}$$



$$d \ln \frac{pV}{T} = 0, \quad \frac{pV}{T} = C,$$

一、理想气体物态方程

1、玻意耳（马略特）定律 (1662) (1679)

一定质量的气体，温度不变 $pV = C$

2、理想气体状态方程

a. 由玻意耳（马略特）定律： $pV = C$

b. 理想气体温标： $T_V = 273.16 \frac{p}{p_t}$

一、理想气体物态方程

1、玻意耳（马略特）定律 (1662) (1679)

一定质量的气体，温度不变 $pV = C$

2、理想气体状态方程

a. 由玻意耳（马略特）定律： $pV = C$

b. 理想气体温标： $T_V = 273.16 \frac{p}{p_t}$

首先保持体积不变，有 $P'_2 = P_1 \frac{T_2}{T_1}$

然后保持温度不变，则 $P'_2 V_1 = p_2 V_2$

联立，得 $\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \frac{C_{tr}}{273.15K}$

其中

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} = \frac{C_{tr}}{273.15K}$$

$$C_{tr} = p_{tr} V_{tr} = n \cdot p_{tr} \cdot V_{m,tr}$$

$$pV = \frac{C_{tr}}{273.15K} T = n \frac{p_{tr} V_{tr}}{273.15K} T$$

$$\text{令 } R = \frac{p_{tr} V_{tr}}{273.15K} \quad \text{普适气体常数 } R$$

$$\text{得到理想气体状态方程 } pV = \frac{m}{M_m} RT = nRT$$

理想气体

1、玻意耳（马略特）定律：

一定质量的气体，温度不变 $pV = C$

2、阿伏伽德罗定律：

同温同压下，相等体积所含各种气体的物质的量相等

3、焦耳定律：

内能只是温度的函数

$$pV = nRT = nN_A k_B T = Nk_B T,$$

这个方程可以通过实验得到，也可以通过统计物理推导出来。

微观理解：无势能相互作用, 仅有碰撞作用的刚性小球（不来考虑小球大小）。

混合气体状态方程:

$$p = n_1 \frac{RT}{V} + n_2 \frac{RT}{V} + \cdots + n_i \frac{RT}{V} = p_1 + p_2 + \cdots + p_{n_i}$$

道尔顿定律

$$pV = (n_1 + n_2 + \cdots + n_n)RT = nRT = \frac{m_{\text{总}}}{M}RT$$

M : 平均摩尔质量

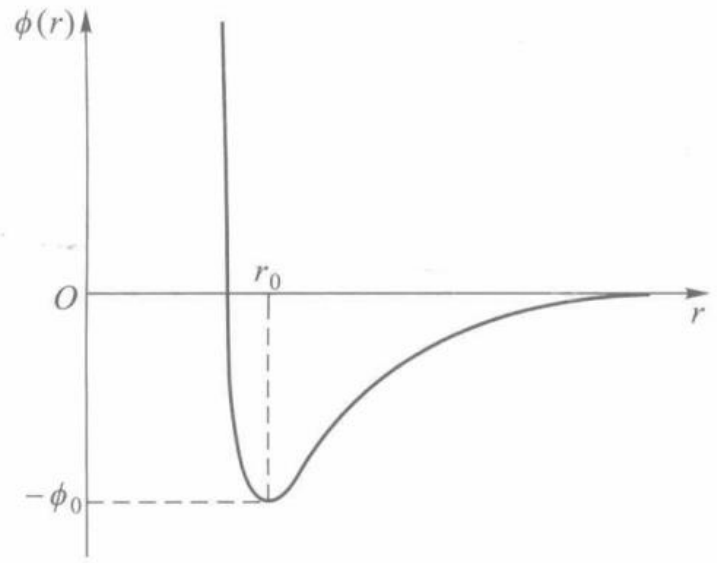
(1) 道尔顿定律: p_1, p_2, \dots, p_i 各混合气体成分在同温同体积时独自贡献的压强。

(2) 气体压强比较低时适用。

范得瓦尔斯气体：

范得瓦尔斯方程

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT$$



分子模型：{ 考虑分子大小
考虑分子之间的引力

昂尼斯方程：考虑高阶相互作用

$$p = \left(\frac{nRT}{V}\right) \left[1 + \frac{n}{V} B(T) + \left(\frac{n}{V}\right)^2 C(T) + \dots\right]$$

宏观量

表征系统宏观性质的物理量

如系统的体积 V 、压强 P 、温度 T 等，可直接测量
可分为广延量和强度量

广延量有累加性—如质量 M 、体积 V 、内能 E 等
强度量无累加性—如压强 P ，温度 T 等

微观量

描写单个微观粒子运动状态的物理量

一般只能间接测量

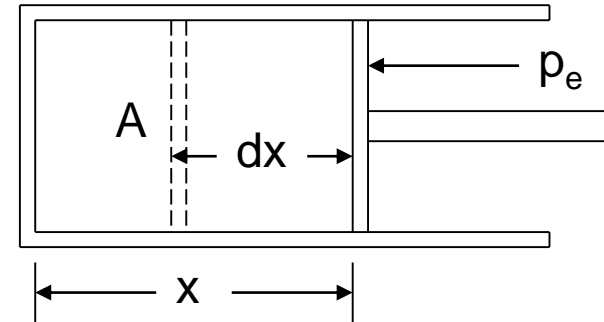
如分子的质量 m 、大小 d 等

§ 1.4 功

准静态过程: 进行的非常缓慢的过程，系统在变化过程中经历的每一个状态都是平衡态。

1、外界对气体所作的元功为：

$$\delta w = \vec{F} \cdot d\vec{S} \quad (\text{注意}\delta\text{的含义})$$



$$\delta W = -pAdx = -pdV$$

所作的总功为：

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

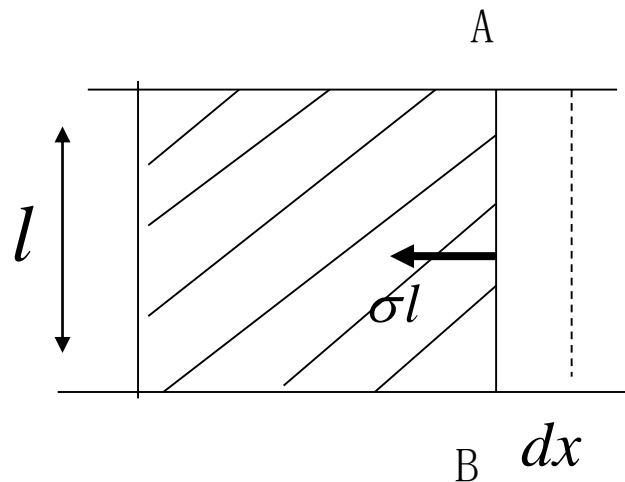
- δ 物理量受过程细节影响，依赖于中间过程
- d 物理量不依赖于中间过程，仅依赖于初态和终态

液体表面薄膜: $dW = \sigma dA$

$$dW = 2\sigma l dx = \sigma dA,$$

电介质: $dW = V dq$

(这里 V 指电压)



功的一般表达式

$$dW = \sum_i^n Y_i dy_i$$

y_i 是广义坐标, Y_i 是广义力

§ 1.5 热力学第一定律

一、能量守恒和转化定律（热力学第一定律）

能量守恒和转化定律的内容是：自然界一切物体都具有能量，能量有各种不同形式，它能从一种形式转化为另一种形式，从一个物体传递给另一个物体，在转化和传递中能量的数值不变。

绝热过程：一个过程中系统状态的变化完全是由于机械作用或电磁作用的结果，而没有热量传递

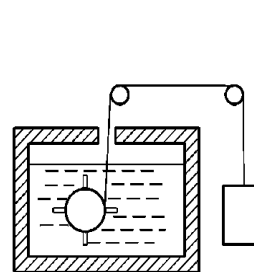


图 1.9

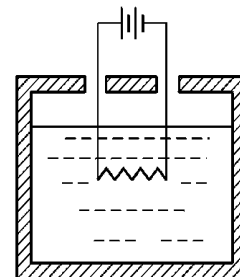


图 1.10

焦耳实验结论：系统经绝热过程从初态到终态时，外界对系统所作的功仅取决于系统的初始和最终状态而与具体过程无关。

二、内能——态函数

可以用绝热过程中外界对系统所做的功定义一个态函数U

$$U_B - U_A = W_S$$

内能是系统内部所有微观粒子（如分子、原子等）的微观的无序运动能以及相互作用势能两者之和。内能是状态函数，处于平衡态系统的内能是确定的。内能与系统状态间有一一对应关系。

三、热量的定义：如果系统所经历的过程不是绝热过程，则在过程中外界对系统所做的功W不等于过程前后内能的变化 $U_B - U_A$ ，二者之差就是系统在过程中从外界吸收的热量

$$U_B - U_A = W + Q$$

三、热力学第一定律的数学表述

某一过程，系统从外界吸热 Q ，外界对系统做功 W ，系统内能从初始态 U_1 变为 U_2 ，则由能量守恒：

$$Q + W = \Delta U \quad \text{热力学第一定律的普遍形式}$$

对无限小过程（时间无限小，位移无限小…）

$$dU = dQ + dW \quad \text{热力学第一定律的普遍形式}$$

- 内能的变化等于功和热的和。
- 能量守恒
- 实现第一类永动机是不可能的

一些热力学过程: $dU = dW + dQ$

绝热过程: $dQ = 0$

等温过程: $dU = 0$, 理想气体

等压过程: $dW = -pdV$, $\Rightarrow \Delta W = -p\Delta V$,

等容过程: $dW = 0$,

§ 1.6 热容和焓

一、**热容**：一个系统在某一个过程中温度升高1K所吸收的热量

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{(\Delta Q)}{\Delta T}$$

$$\Delta Q = \Delta U - \Delta W = \Delta U$$

等容过程：

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

定容热容 C_V

等压过程：

$$C_P = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta U + p\Delta V}{\Delta T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

定压热容 C_p

二、定压热容与焓

$$(\Delta Q)_p = \Delta(U + pV)$$

定义函数： $H = U + pV$ ，为焓

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

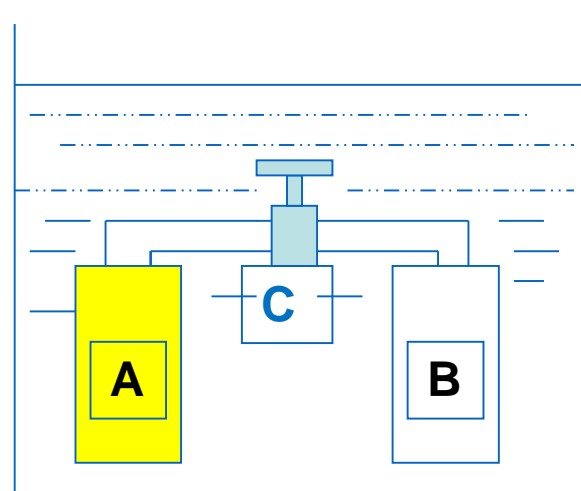
在等压过程中吸收的热量等于焓的增量

- 通常， $C_V = C_V(T, V)$, $C_p = C_p(T, p)$
- $C_V = nC_{V,m}$, $C_p = nC_{p,m}$

§ 1.7 理想气体的内能

一、焦耳实验

焦耳在气体的绝热自由膨胀实验中发现气体膨胀前后温度没有改变, $Q=0, W=0$, 于是 $U_2=U_1$, 因此气体的内能仅是温度的函数而与体积无关。焦耳定律



焦耳实验

选 T 、 V 为状态参量 $U = U(T, V)$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = -1 \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U$$

焦耳系数 $\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0 \longrightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

二、理想气体的内能和焓的表达式

理想气体定容热容 $C_V = \frac{dU}{dT}$ \longrightarrow 内能 $U(T) = \int C_V dT + U_0$

理想气体的焓的表达式 $H(T) = U + pV = U + nRT$

焓只是温度的函数

理想气体定压热容 $C_p = \frac{dH}{dT}$ $H = \int C_p dT + H_0,$

则 $\frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR$ 得到 $C_P - C_V = nR$

γ 可以通过声速测量.

设定压热容比值: $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ $C_V = \frac{nR}{\gamma-1}, C_P = \gamma \frac{nR}{\gamma-1}$


如果温度变化范围不大, 热容和 γ 可以看做常量

$$U = C_V T + U_0 \quad H = C_P T + H_0$$

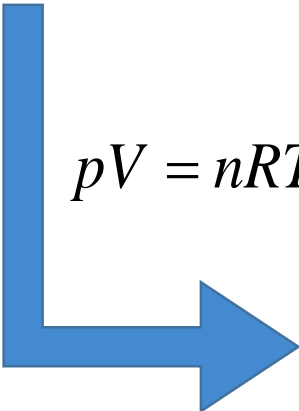
§ 1.8 理想气体的绝热过程

理想气体的绝热过程: $pV = nRT,$

$$dU = \delta W + \delta Q$$


$$\delta Q = 0, \quad dU = C_V dT, \quad \delta W = -p dV, \quad \text{准静态}$$

$$C_V dT = -p dV,$$


$$pV = nRT,$$

$$(p, V) \quad \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

$$pV^\gamma = c$$

如果温度变化范围不大, γ 可以看做常量

$$(T, V) \quad TV^{\gamma-1} = \text{const.}$$

$$(T, p) \quad \frac{p^{\gamma-1}}{T^\gamma} = \text{const.}$$

1. 绝热过程方程

由热力学第一定律 $dU = \delta W + \delta Q$

绝热，准静态 $\delta Q = 0$, $dU = C_V dT$, $\delta W = -pdV$,

所以 $C_V dT = -pdV$,

对理想气体, $pV = nRT$,

选择 p 、 V 为状态参量 $C_V d\left(\frac{pV}{nR}\right) + pdV = 0$

$$\frac{C_V}{nR} (pdV + Vdp) + pdV = 0$$

$$\left(\frac{C_V}{nR} + 1\right) pdV = -\frac{C_V}{nR} Vdp$$

$$\left(\frac{C_V}{nR} + 1\right)pdV = -\frac{C_V}{nR}Vdp \quad C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

$$\longrightarrow \left(\frac{C_V}{nR} + 1\right)\frac{dV}{V} = -\frac{C_V}{nR}\frac{dp}{p} \longrightarrow \gamma\frac{dV}{V} + \frac{dp}{p} = 0$$

两边取积分得 $\ln p + \ln V^\gamma = \text{常数}$ $pV^\gamma = c$

选择 p 、 T 为状态参量

$$\left. \begin{array}{l} C_V dT = -pdV, \\ pV = nRT, \end{array} \right\} \xrightarrow{(T,p)} C_V dT = -pd\left(\frac{nRT}{p}\right), \quad \longrightarrow \frac{p^{\gamma-1}}{T^\gamma} = \text{const.}$$

选择 T 、 V 为状态参量

$$\left. \begin{array}{l} C_V dT = -pdV, \\ pV = nRT, \end{array} \right\} \xrightarrow{(V,T)} C_V dT = -\frac{nRT}{V}dV, \quad \longrightarrow TV^{\gamma-1} = \text{const.}$$

§ 1.9 理想气体的卡诺循环

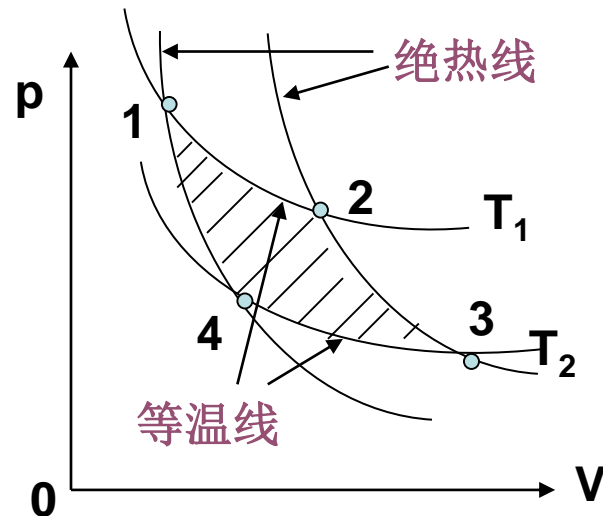
等温过程: $Q = -W$ $pV = nRT, n = 1$

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} p dV = - \int_{V_A}^{V_B} \frac{RT}{V} dV = -RT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

绝热过程: $Q = 0$

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_1}^{V_2} dW = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = -C \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{V^\gamma} dV = \frac{C}{\gamma-1} \left(\frac{1}{V_B^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_A^{\gamma-1}} \right) \\ &= \frac{p_B V_B - p_A V_A}{\gamma-1} = \frac{R(T_B - T_A)}{\gamma-1} = C_V (T_B - T_A), \end{aligned}$$

$$dU = dW, \quad dU = C_V dT, \quad \longrightarrow \quad U = C_V (T_B - T_A) = W,$$



1. 等温过程: 吸收热量 $Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$

2. 绝热过程: $Q = 0$

3. 等温过程: 放出热量 $Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$

4. 绝热过程: $Q = 0$

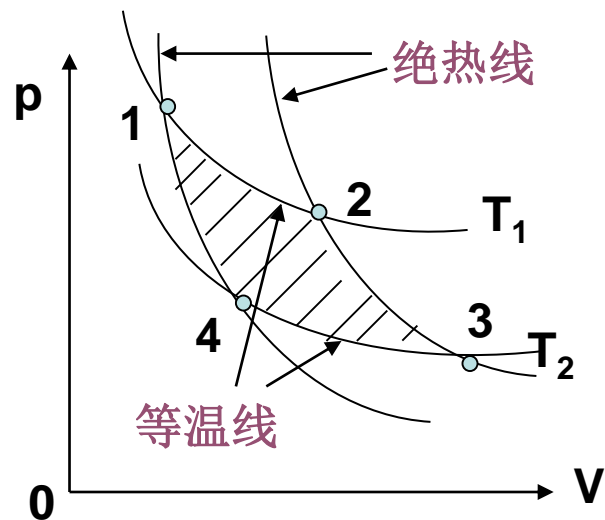
总功: $W = Q_1 - Q_2 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$

绝热过程: $TV^{\gamma-1} = C$

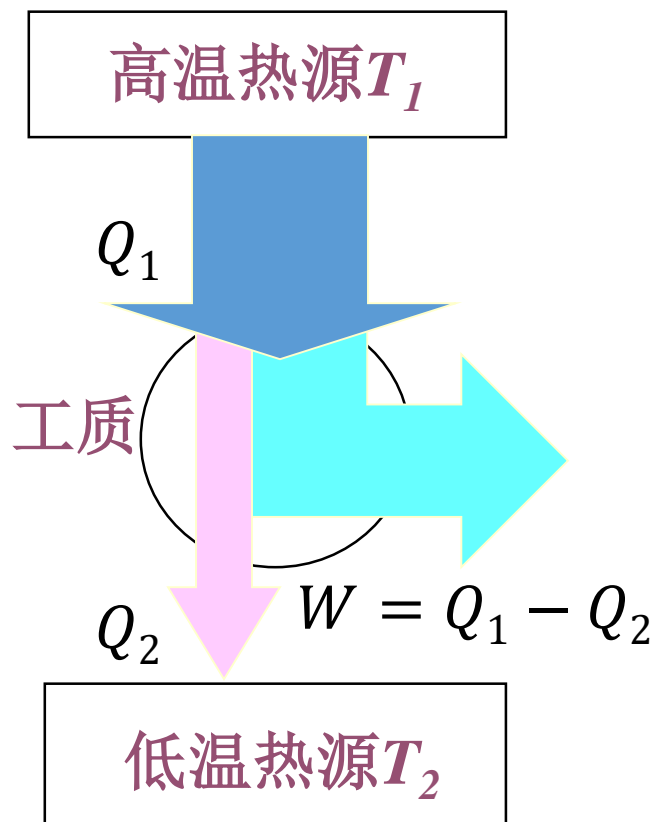
对绝热线23和41:

$$\left. \begin{aligned} T_1 V_2^{\gamma-1} &= T_2 V_3^{\gamma-1}, \\ T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_4^{\gamma-1}, \end{aligned} \right\} \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4},$$

$$W = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$$



卡诺循环：



热功转换效率：

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

逆卡诺循环：

$$\eta' = \frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

卡诺热机的效率与工作物质无关，只与温度有关

§ 1.10 热力学第二定律

问题提出：热力学过程具有方向性

热力学第二定律的两种表述

一、克劳修斯表述：不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化。

二、开尔文表述：不可能从单一热源吸取热量使之完全变成有用的功而不引起其他变化。

注意：两种表述都强调了“不引起其他变化”的前提

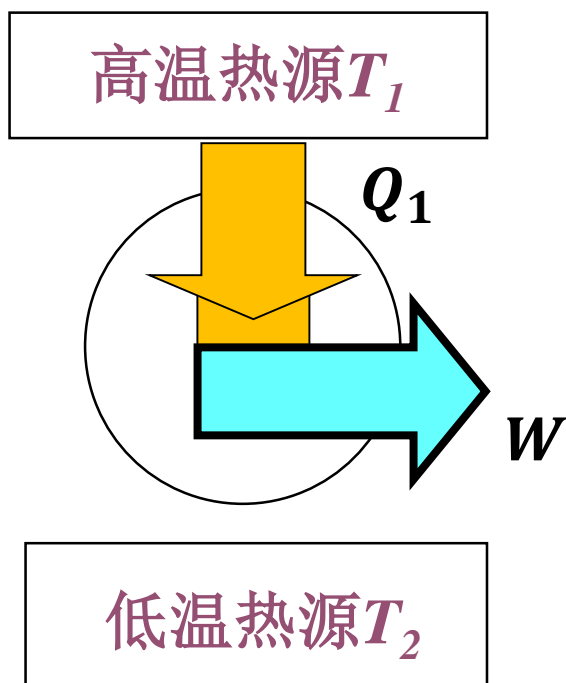
开尔文表述也可以表述为：第二类永动机是不可能造成的。

证明两种表述的一致性

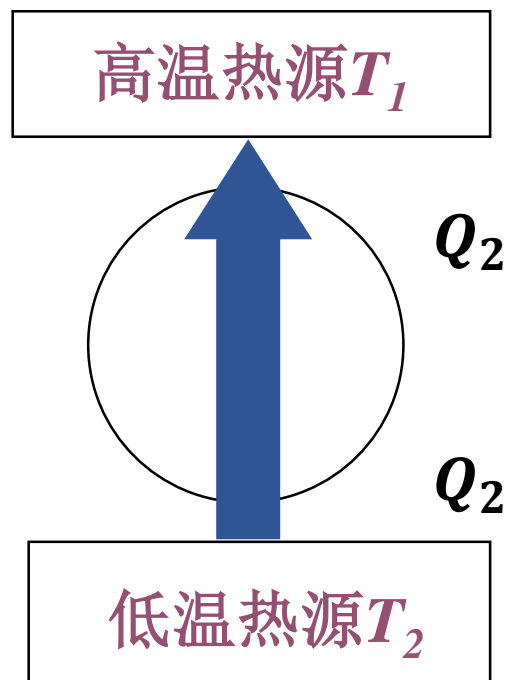
证明: $\mathbf{A} \iff \mathbf{B}$

$\overline{\mathbf{A}} \iff \overline{\mathbf{B}}$

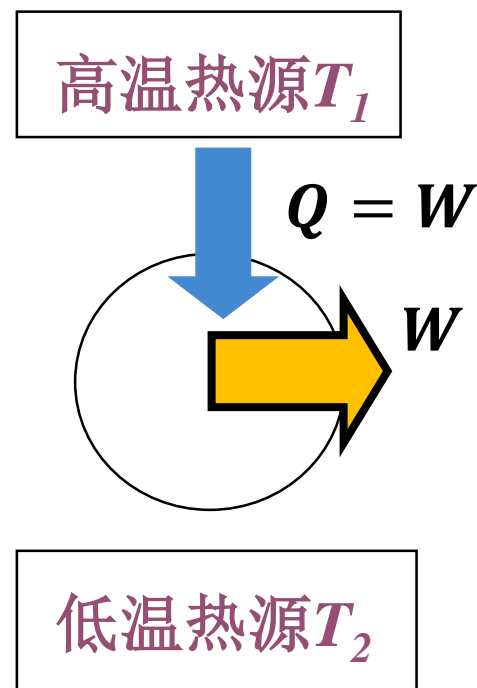
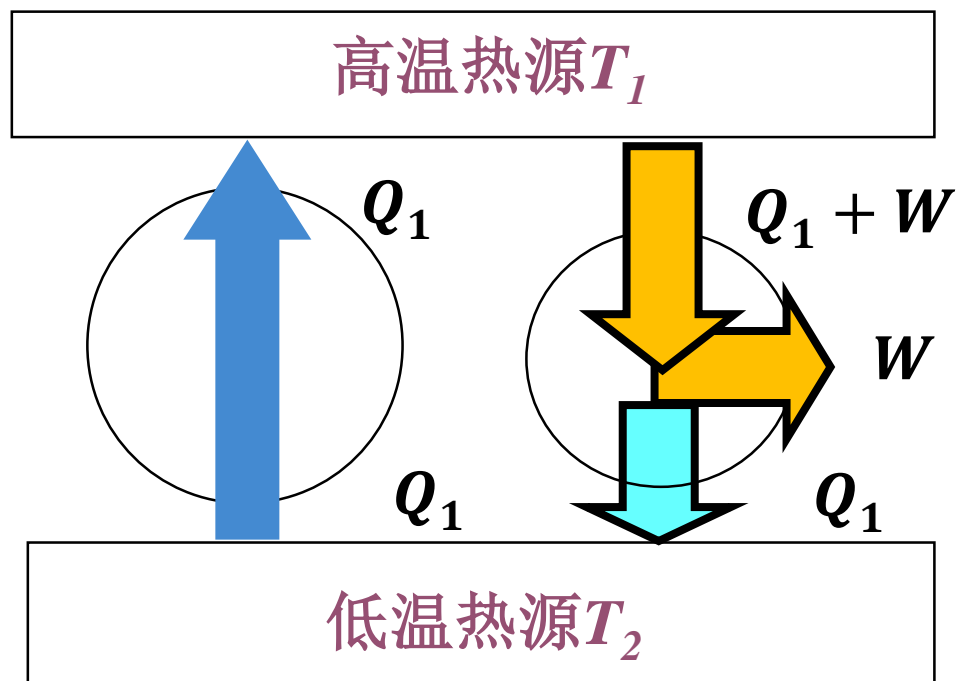
开尔文表述



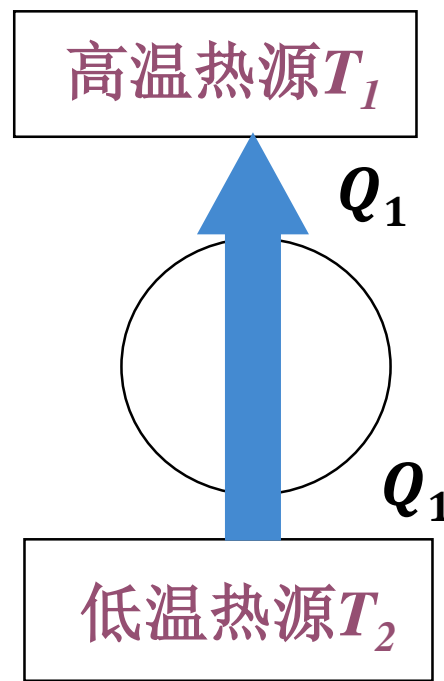
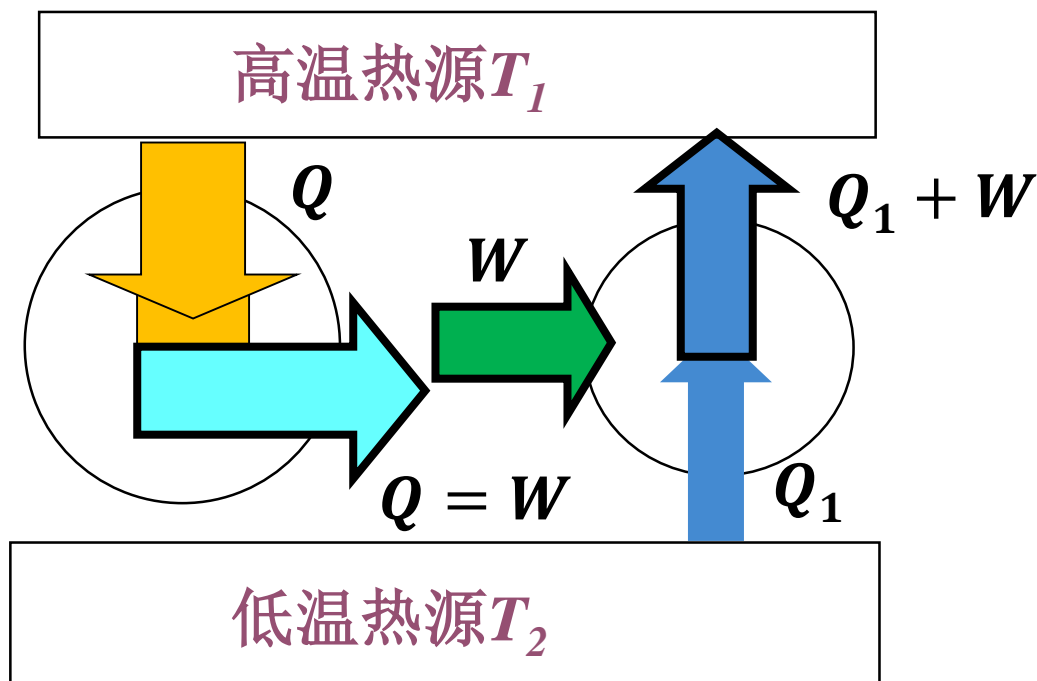
克劳修斯表述



一：假设克劳修斯表述不对推出开尔文表述也不对



二：假设开尔文表述不对推出克劳修斯表述也不对



热力学第二定律的含义

如果一个过程发生后，不论用任何曲折复杂的方法都不可能把它留下的后果完全消除而使一切恢复原状，该过程称为不可逆过程。反之，如果一个过程发生后，它所产生的影响可以完全消除而令一切恢复原状，该过程称为可逆过程。

自然界中与热现象有关的实际过程都是不可逆过程。在不引起其他变化的前提下功是可以完全转化为热的（或者说机械能可以完全转化为内能），但不能反向自发进行，除此之外还有趋向平衡的过程、气体的自由膨胀过程、扩散过程、各种爆炸过程等都是不可逆过程。

热力学第二定律的开尔文表述和克劳修斯表述直接指出，第一，摩擦生热和热传导的逆过程不可能发生，这就说明摩擦生热和热传导过程具有方向性；第二，这两个过程一经发生，就在自然界留下它的后果，无论用怎样曲折复杂的方法，都不可能将它留下的后果完全消除而使一切恢复原状。

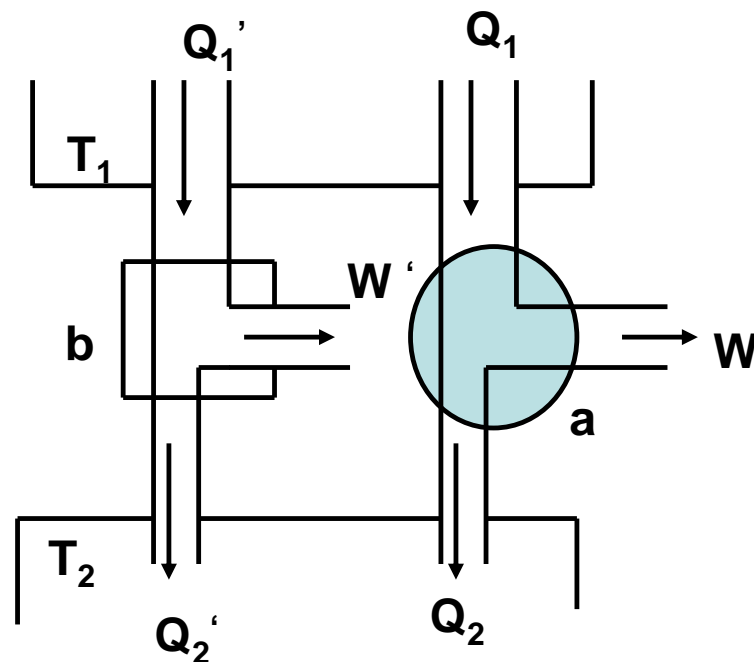
§ 1.11 卡诺定理

卡诺定理： 所有工作于两个一定温度之间的热机，以可逆热机效率最高。

可逆热机效率： $\eta_A = \frac{W}{Q_1}$

非可逆热机效率： $\eta_B = \frac{W'}{Q_1'}$

卡诺定理： $\eta_A \geq \eta_B$



两个热机 A 和 B 的效率

$$\eta_A = \frac{W}{Q_1} \quad \eta_B = \frac{W'}{Q_1'}$$

若 A 可逆, 应有 $\eta_A \geq \eta_B$

可逆机:

正 $Q_1 - Q_2 = W$

逆 $W + Q_2 = Q_1$

反证法 **假设** $\eta_A < \eta_B$

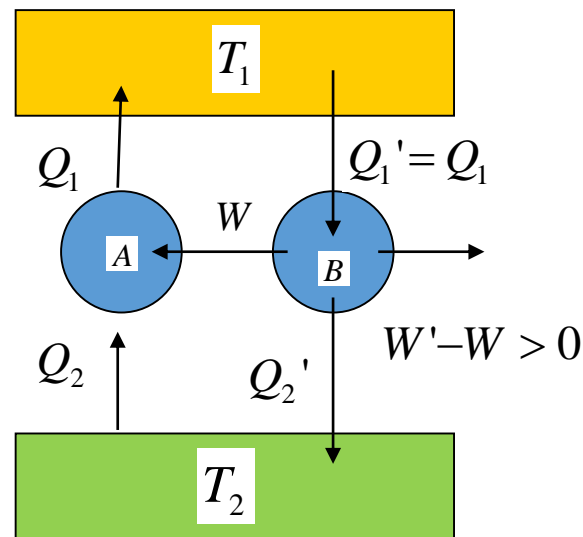
不失一般性, 令 $Q_1 = Q_1'$

据假设有 $W' > W$

以 T_2 为单源热机 $W' - W = Q_2 - Q_2' > 0$

卡诺定理: $\eta_A \geq \eta_B$

推论: 所有工作于两个温度一定的热源之间的一切可逆热机, 其效率都相等, 与工作物质无关

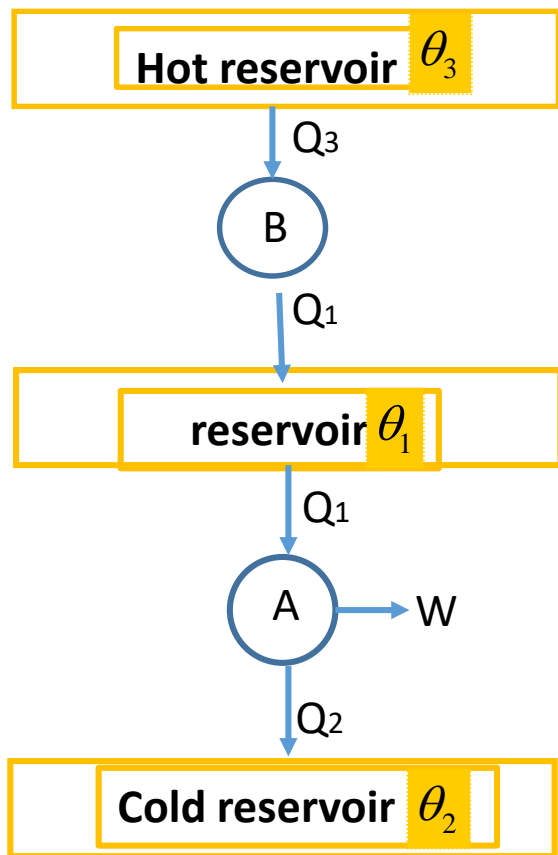


§ 1.12 热力学温标

热力学温标:

热机效率: $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$ 只是温度的函数 (T_1, T_2)

提出建立一种不依赖于任何测温物质的温标。



$$\begin{aligned}
 &\Rightarrow \frac{Q_1}{Q_3} = F(\theta_3, \theta_1) \\
 &\frac{Q_2}{Q_3} = F(\theta_3, \theta_2) \\
 &\Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = F(\theta_1, \theta_2)
 \end{aligned}
 \left\{
 \begin{aligned}
 &\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{F(\theta_3, \theta_2)}{F(\theta_3, \theta_1)} = F(\theta_1, \theta_2) \\
 &= \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)} = \frac{T_2^*}{T_1^*},
 \end{aligned}
 \right.$$

选择一种温标 $f(T^*) \propto T^*$.

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2^*}{T_1^*}$$

式中，两个温度的比值是通过在这两个温度之间工作的可逆热机与热源交换的热量的比值来定义的。由于比值元与工作物质的特性无关，所引进的温标显然不依赖于任何具体物质的特性，而是一种绝对温标，称为热力学温标。该温标是开尔文引进的，所以也称为开尔文温标。由热力学温标计量的温度为热力学温度，单位用K。

水的三相点的温度（热力学温标） $\theta_{\text{tr}} = 273.16 \text{ K}$

热力学温标，和理想气体温标一致

根据热力学温标可以建立绝对零度的概念。

§ 1.13 克劳修斯等式和不等式

一、克劳修斯等式

对于任意热机: $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$

→ $\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$

统一定义Q为热机从热源吸收的热量: $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$

(1. 一个系统作可逆卡诺循环时, 系统从热源吸收的热量与热源的温度相除的商的代数和为零; 2. 若循环是不可逆的, 则商的总和小于零)

对于有n个热源的:

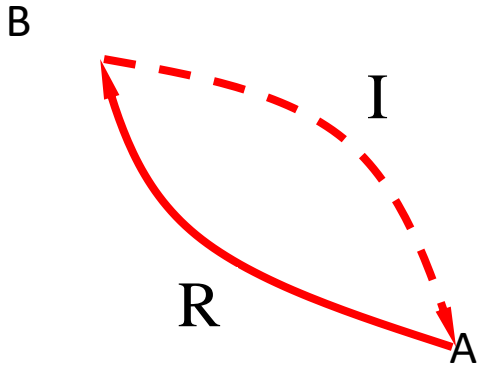
↓ $n \rightarrow \infty$

更加普遍的形式:

$$\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$
$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

§ 1.14 熵和热力学基本方程

克劳修斯等式 $\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} = 0$



$$\int_A^B \frac{\mathrm{d}Q_R}{T} + \int_B^A \frac{\mathrm{d}Q_I}{T} = 0$$

$$\int_A^B \frac{\mathrm{d}Q_R}{T} = - \int_B^A \frac{\mathrm{d}Q_I}{T} = \int_A^B \frac{\mathrm{d}Q_I}{T}$$

注意：R,I是两个任意的可逆过程，所以引入了一个态函数熵

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{\mathrm{d}Q_I}{T} \quad \text{或} \quad dS = \frac{\mathrm{d}Q_I}{T}$$

$\frac{1}{T}$ 是 $\mathrm{d}Q$ 的积分因子

定义熵

代入热力学第一定律表达式：

$$dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - pdV$$

$$\longrightarrow dS = \frac{dU + pdV}{T}$$

或 $dU = TdS - pdV \longrightarrow dS = \frac{dU + pdV}{T},$

这是热力学基本微分方程

S 是广延量： $S = \sum S_i$

§ 1.15 理想气体的熵

(1) 选择 T, V 作为自由变量

$$dU = TdS - pdV$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T},$$



$$dU = C_V dT, \quad pV = nRT,$$

$$dS = \frac{C_V dT}{T} + \frac{nR dV}{V},$$



$$S = \int \frac{C_V dT}{T} + \int \frac{nR dV}{V} = \int \frac{C_V dT}{T} + nR \ln V + S_0, \quad \text{曲线积分}$$



把 C_V 看做常量

$$S = C_V \ln T + nR \ln V + S_0,$$

(2) 选择T, p 作为自由变量

$$dU = TdS - pdV$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T},$$



$$dU = C_V dT, \quad pV = nRT, \quad \frac{pdV}{T} = \frac{p}{T} d\left(\frac{nRT}{p}\right) = nR \frac{dT}{T} - nR \frac{dp}{p},$$

$$dS = \frac{C_V dT}{T} + nR \frac{dT}{T} - nR \frac{dp}{p},$$



曲线积分 $C_p = C_V + nR,$

$$S = \int \frac{C_p dT}{T} - \int \frac{nR dp}{p} = \int \frac{C_p dT}{T} - nR \ln p + S_0,$$



把Cp 看做常量

$$S = C_p \ln T - nR \ln p + S_0,$$

例：理想气体，经过准静态等温过程，体积由 V_A 变成 V_B 。
求过程前后气体的熵变。

初态： (T, V_A)

$$S_A = C_V \ln T + nR \ln V_A + S_0$$

终态： (T, V_B)

$$S_B = C_V \ln T + nR \ln V_B + S_0$$

熵变：

$$\Delta S = S_B - S_A = nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

如果 $V_B > V_A$, 则 $S_B - S_A > 0$, 若 $V_B < V_A$, $S_B - S_A < 0$.

通常熵的求解方法: $dS \rightarrow S = \int dS,$

$$dS(T, V) = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV = \dots,$$

$$dS(T, p) = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp = \dots,$$

如果选择V, p为自由变量, 如何计算熵?

$$dS(V, p) = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p dV + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V dp = \dots,$$

§ 1.16 热力学第二定律的数学表述

1. 克劳修斯等式和不等式

一般循环 $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0,$

$$\int_A^B \frac{dQ_R}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{R'}}{T} \leq 0$$

$$S_A - S_B = \int_B^A \frac{dQ_{R'}}{T}$$

$$\Rightarrow \int_A^B \frac{dQ_R}{T} + (S_A - S_B) \leq 0$$

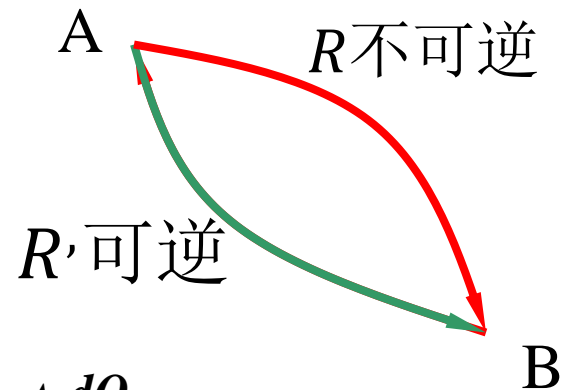
$$\Rightarrow S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ_R}{T}$$

所以有: $dS \geq \frac{dQ}{T}$

热力学第二定律的数学形式

代入 $dU = dQ + dW$ 可得 $dU \leq TdS + dW$

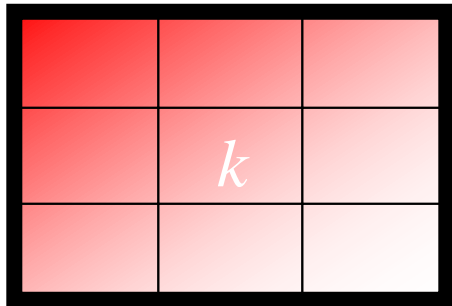
可逆过程 $dU = TdS - pdV,$



绝热系统 $\dot{d}Q = 0$, $S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ_R}{T}$ $S_B - S_A \geq 0$,

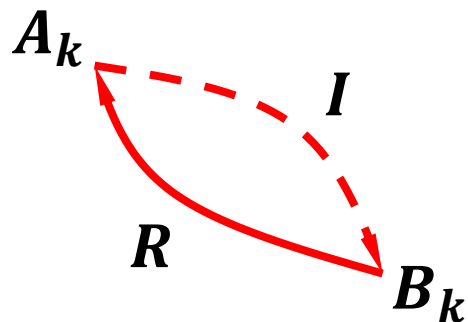
熵增加原理: 绝热过程的熵永不减小。

初终态均为非平衡态时: $S = \sum S_k$



每一个k均为平衡态时:

$$\int_A^B \frac{dQ_I}{T} + \sum_{k=1}^n \int_{B_k}^{A_k} \frac{dQ_{kR}}{T_k} < 0$$



$$S_{B_k} - S_{A_k} = \int_{A_k}^{B_k} \frac{dQ_{kR}}{T_k}$$

$$S_B - S_A = \sum_{k=1}^n S_{B_k} - \sum_{k=1}^n S_{A_k} > \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

§ 1.17 熵增加原理的简单应用

热量 Q 从高温热源 T_1 传到低温热源 T_2 , 求熵变 $dS = \frac{dQ_I}{T}$

设想高温热源 T_1 将热量 Q 传给另一个温度为 T_1 的热源.
在温度相同的物体之间传递热量, 过程是可逆的. 由熵函数的定义
知高温热源的熵变为

$$\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_1}$$

同理: $\Delta S_2 = \frac{Q}{T_2}$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = Q \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \Delta S > 0 \quad \left\{ \begin{array}{l} T_1 > T_2, Q > 0, \\ T_1 < T_2, Q < 0, \end{array} \right.$$

〔例二〕 将质量相同而温度分别为 T_1 和 T_2 的两杯水在等压下绝热地混合,求熵变.

〔解〕 两杯水等压绝热混合后,终态温度为 $\frac{T_1 + T_2}{2}$

两杯水的初态分别为 (T_1, p) 和 (T_2, p)

终态为 $\left(\frac{T_1 + T_2}{2}, p\right)$

根据热力学基本方程, $dS = \frac{dU + p dV}{T}$

在压强不变时 $dH = dU + p dV$

故 $dS = \frac{dH}{T} = \frac{C_p dT}{T}$

积分后得两杯水的熵变分别为

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{\frac{T_1+T_2}{2}} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_1}$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{\frac{T_1+T_2}{2}} \frac{C_p dT}{T} = C_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_2}$$

总的熵变等于两杯水的熵变之和

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_p \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2}$$

$T_1 \neq T_2$ 时, $(T_1 - T_2)^2 > 0$ 易证 $(T_1 + T_2)^2 > 4T_1 T_2$

$\Delta S > 0$ 是一个不可逆过程

〔例三〕 理想气体初态温度为 T , 体积为 V_A , 经绝热自由膨胀过程体积膨胀为 V_B , 求气体的熵变.

根据理想气体熵函数的表示式

$$S = nC_{V,m} \ln T + nR \ln V + S_0$$

气体初态的熵为 $S_A = C_V \ln T + nR \ln V_A + S_0$

终态的熵为 $S_B = C_V \ln T + nR \ln V_B + S_0$

过程前后气体的熵变为 $S_B - S_A = nR \ln \frac{V_B}{V_A}$

由于 $\frac{V_B}{V_A} > 1$, 故 $S_B - S_A > 0$

是一个不可逆过程

如果是非自由膨胀的绝热过程？

对于绝热过程： $T_A V_A^{\gamma-1} = T_B V_B^{\gamma-1}$

→ $T_B = (V_A/V_B)^{\gamma-1} T_A$

→ $S_B = C_V \ln[(V_A/V_B)^{\gamma-1} T_A] + nR \ln V_B + S_0$

有： $S_A = C_V \ln T_A + nR \ln V_A + S_0$

→ $\Delta S = S_B - S_A$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

$$C_p - C_V = nR$$

$$= C_V(\gamma - 1) \ln(V_A/V_B) + nR \ln(V_B/V_A)$$

$$= (C_p - C_V) \ln[(V_A/V_B)] + nR \ln(V_B/V_A)$$

$$= 0$$

§ 1.18 自由能和吉布斯函数

热力学第二定律: $(dS \geq dQ/T)$

等温过程:

$$S_B - S_A \geq \int dQ/T = Q/T \qquad U_B - U_A = Q + W$$

$$T(S_B - S_A) \geq Q \qquad -W \leq \underline{U_A - U_B + T(S_B - S_A)}$$

自由能: $F = U - TS \qquad -W \leq F_A - F_B$

↑
对外做功的上限

自由能的减小是在等温过程中从系统所获得的最大的功

若体积不变: $(dV = 0, W = 0)$ $F_B - F_A \leq 0$

等温等容过程, 自由能永不增加

若压强不变: ($p = \text{const}, W = -p(V_B - V_A)$)

$$-W \leq F_A - F_B$$

$$p(V_B - V_A) \leq F_A - F_B \quad F_B + pV_B - (F_A + pV_A) \leq 0$$

定义吉布斯函数: $G = F + pV = U - TS + pV$

$G_B - G_A \leq 0$ 在等温等压条件下, 系统中发生的不可逆过程, 总是朝着吉布斯函数减少的方向进行

等温等压过程, 吉布斯函数永不增加

总结: 绝热过程: $dS \geq 0$

等温等容过程: $dF \leq 0$

等温等压过程: $dG \leq 0$

简单回顾

第一章：热力学的基本规律

一、基本概念

- 1、系统（孤立系、闭系、开系）
- 2、平衡态及其描述（状态参量：压强、体积等）
- 3、准静态过程 绝热过程 可逆过程 不可逆过程
- 4、内能、焓、自由能、吉布斯函数、熵：状态函数

$$W + Q = U_B - U_A \quad H = U + pV \quad F = U - TS \quad G = U - TS + pV \quad S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

功、热量：过程量

- 5、物态方程 体胀系数、压强系数、等温压缩系数

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

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

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

二、 热平衡定律 热力学第一定律 热力学第二定律

内容及数学描述

三、 热容量 $C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{dQ}{dT}$ $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$

四、理想气体

1、理想气体的内能、焓、等容热容量、等压热容量

$$\left\{ \begin{array}{l} C_V = \frac{dU}{dT} \\ C_p = \frac{dH}{dT} \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} C_p - C_V = nR \\ C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \\ C_p = \gamma \frac{nR}{\gamma - 1} \end{array} \right. \quad \text{只适用于理想气体}$$

2、理想气体的绝热过程 $pV^\gamma = \text{常数}$ $\frac{p^{\gamma-1}}{T^\gamma} = \text{常数}$ $TV^{\gamma-1} = \text{常数}$

$$\left\{ \begin{array}{l} S_{\text{总}} = S_A + S_B \\ S_{\text{总}} = S_A + S_B \end{array} \right.$$

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

4、理想气体的卡诺循环

可逆

五、热机、制冷机

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \eta' = \frac{Q_2}{W}$$

六、卡诺定理及推论

七、克劳修斯等式和不等式

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad \oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

八、熵增原理及其应用

绝热过程: $dS \geq 0$

九、热力学基本方程 $dS = \frac{dU + pdV}{T}$

等温等容过程: $dF \leq 0$

等温等压过程: $dG \leq 0$

关系梳理:

第零定律: $f(p, V, T) = 0, \longleftrightarrow \alpha, \kappa_T, \beta,$

第一定律: $dU = \delta Q + \delta W$

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \rightarrow$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \rightarrow$$

$$dU = \delta W \rightarrow$$

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

第二定律:

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

$$dU \leq TdS - pdV$$

$$dS = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T}, \rightarrow$$

$$dS \geq 0,$$

$$dF = d(U - TS) \leq \delta W,$$

$$dG = d(U - TS + pV) \leq 0,$$

1.1 推导理想气体的系数

$$pV = nRT, \quad \Rightarrow \quad \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \dots, \quad \kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \dots,$$

1.2 导出系统的状态方程，其中体积膨胀系数和等温压缩系数为

$$\alpha = \frac{1}{T}, \quad \kappa_T = \frac{1}{p}.$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = V \alpha dT - V \kappa_T dp = \frac{V}{T} dT - \frac{V}{p} dp,$$

$$\Rightarrow \quad \frac{dV}{V} = \frac{1}{T} dT - \frac{1}{p} dp = d \ln T - d \ln p = d \ln V, \quad \Rightarrow \quad \boxed{\frac{pV}{T} = C},$$

1.3 基于给定的系数， α ， κ_T ，推导简单固体系统的状态方程

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = V \alpha dT - V \kappa_T dp,$$

$$\Rightarrow \quad \frac{dV}{V} = \alpha dT - \kappa_T dp, \quad \Rightarrow \quad V(T, p) = V_0(T_0, 0) [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T(p - p_0)],$$

(α , κ_T , Are small.)