

群聊：2024统计物理



该二维码7天内(3月6日前)有效，重新进入将更新

# 课程基本安排

第一～四章 4周

热力学部分：

第五章 不可逆热力学 不讲

第六～九章、第十章部分 12周

统计部分：

第十章部分～十一章 不讲

# 课程考核

- 预计平时成绩60%，期末成绩40%；
- 平时成绩：随堂测验、期中考试、作业和出勤等平时表现
  - 随堂测验；
  - 作业独立完成；
  - 本学期点名3次，通常人数较少的情况下进行。

# 课程答疑

- 课间
- 提问 Email: [ygchen@tongji.edu.cn](mailto:ygchen@tongji.edu.cn)  
微信: [chenyuguang\\_at\\_tj](#)  
微信群内提问或加微信讨论
- 必要时可以另行安排

- 学习本课程的目的？

知识学习：

- 热学→热力学
- 统计物理：经典、量子

能力培养：

逻辑思维能力、分析能力、计算能力、表达能力.....

- 如何学好？

- 课前预习
- 课后复习和习题

参考书目：

- Berkeley Physics Course: Statistical Physics
- 理论物理学教程：统计物理学I
- 热力学与统计物理， Thermodynamics and statistical mechanics  
钟云霄 译，原著：Walter Greiner, Ludwig Neise, Horst Stoecker  
北京大学出版社
- 统计热力学，E. 薛定谔 著 高等教育出版社
- 统计力学， 沈惠川 著， 中国科技大学出版社
- 热力学与统计物理， 林宗涵， 北京大学出版社

# 导言

**研究对象：**宏观物体

**对象特点：**由大量微观粒子构成

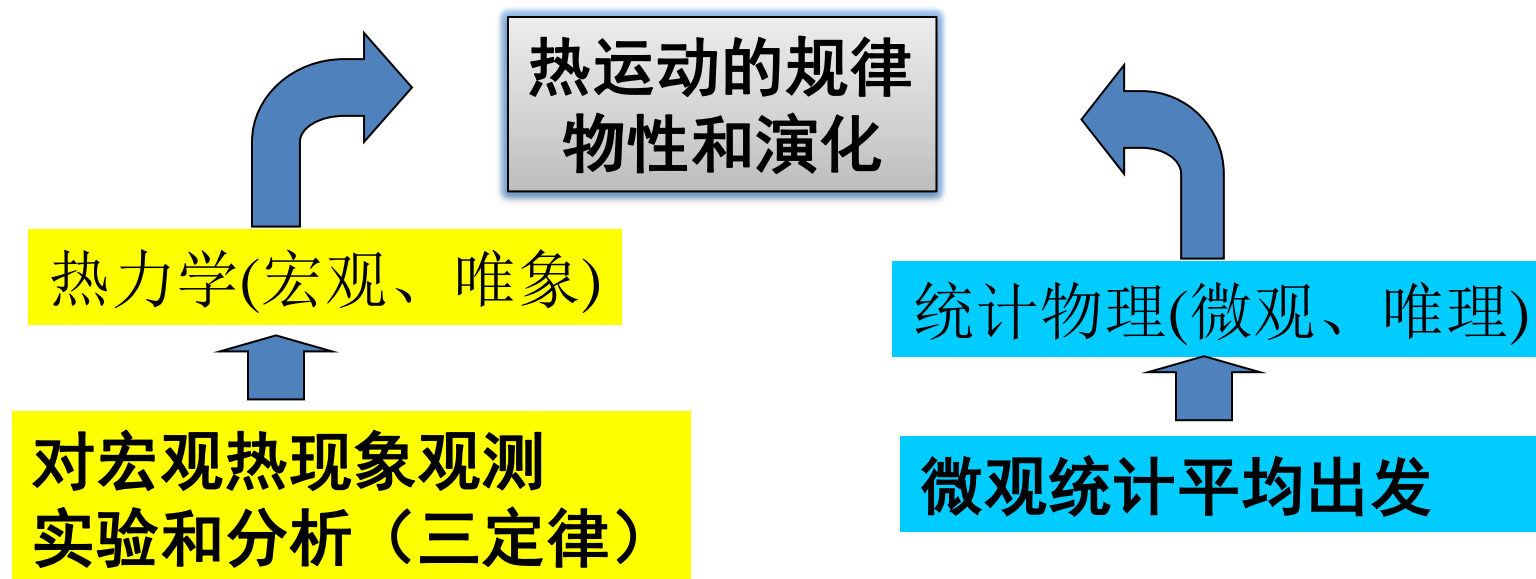
**粒子特点：**不停地进行无规则运动——**热运动**



影响物质的宏观性质和系统演化

**任务**

# 导言



- 优点：高度的可靠性和普适性
- 不能得到具体物质特性
- 局限：连续体假设，不能解释涨落

- 统计原理
- 可得到具体物质特性
- 解释涨落
- 局限：近似



# 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

**研究对象：**大量微观粒子组成的宏观**系统**

**系统分类原则：**系统与**外界**的关系

**系统分类：**

<b>孤立系统</b>	(没有物质和能量交换)	<b>理想极限</b>
<b>闭系</b>	(没有物质交换)	
<b>开系</b>	(既有物质、也有能量交换)	

**孤立系统的热力学平衡态：**

- 弛豫时间 (最长)
- 热动平衡
- 涨落(热力学中不考虑)
- 复合孤立系统

# 如何描述热力学系统的平衡状态？

处在平衡态的系统如何描述？

平衡态特点：宏观物理量确定      可以用宏观物理量描述平衡态

## 状态参量和状态函数

例：化学纯理想气体：	体积、压强
混合气体：	组分物质的量
处在电或磁场中的物质：	极化和磁化

几何参量、力学参量、化学参量和电磁参量

都不是热力学特有的参量

# 如何描述热力学系统的**非**平衡状态？

几个重要概念：

- 简单系统：只有体积和压强两个状态参量
- 均匀系
- 相
- 单相系和复相系

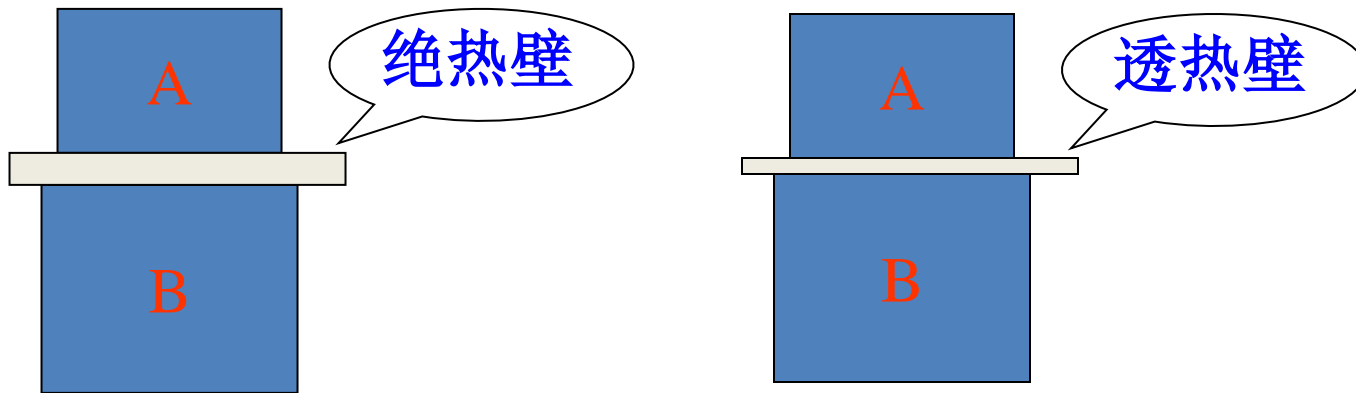
**非平衡态描述：**

把系统分成若干小部分，每部分近似局域平衡态！

# 第一章 热力学的基本规律

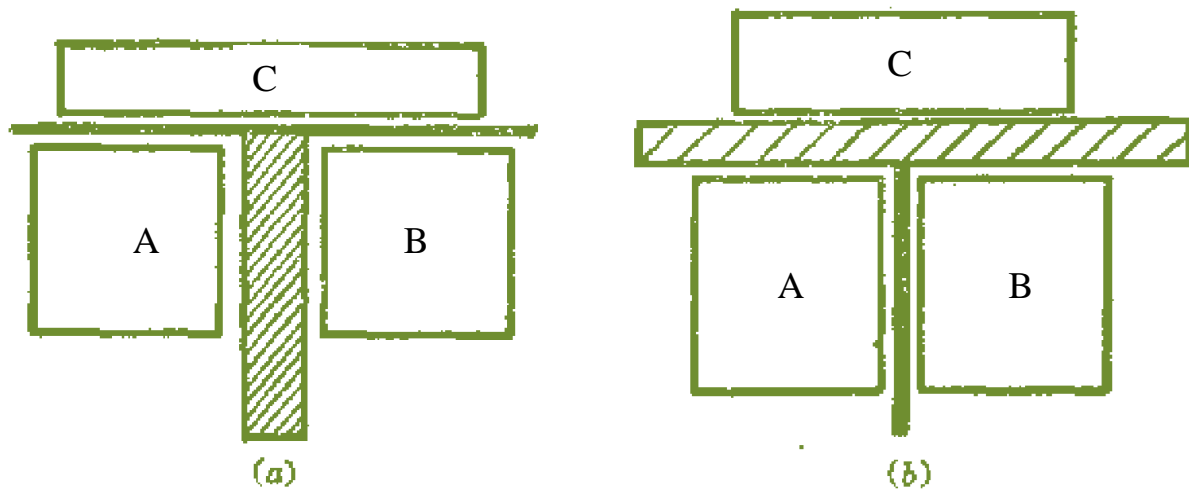
## 1.2 热平衡定律和温度

温度：表征物体的冷热程度，热力学特有的物理量。



**热接触**

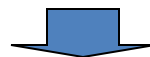
## 热平衡定律：经验事实



处在热平衡状态下的热力学系统，存在一个状态函数，对于互为热平衡的系统，该函数值相等。

考虑简单系统：

A和C达到平衡：  $f_{AC}(p_A, V_A; p_C, V_C) = 0$



$$p_C = F_{AC}(p_A, V_A; V_C)$$

同理： B和C达到平衡：  $p_C = F_{BC}(p_B, V_B; V_C)$

于是可以得到：

$$F_{AC}(p_A, V_A; V_C) = F_{BC}(p_B, V_B; V_C)$$

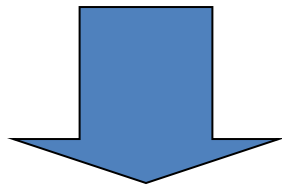
A和B达到平衡：

$$f_{AB}(p_A, V_A; p_B, V_B) = 0$$

处在热平衡状态下的热力学系统，存在一个状态函数，对于互为热平衡的系统，该函数值相等。

消去 $V_C$ 有： $g_A(p_A, V_A) = g_B(p_B, V_B)$

经验表明：达到热平衡时两物体具有相同的冷热程度！



## 热力学第零定律

- 给出了温度的概念
- 比较温度的方法



温度计

## 温标

温标：用数值表示不同冷热程度

理想气体温标：定容气体温度计！

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

$p_t$ ：水的三相点的压强

热力学温标：基于热力学第二定律，不依赖具体物质性质的温标！



# 第一章 热力学的基本规律

## 1.3 物态方程

物态方程描述系统的平衡状态下温度与状态参量间的关系

1) 由实验测定; 2) 可由物质微观结构, 在统计物理学中得到

几个与物态方程有关的物理量:

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

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

$$\alpha = \kappa_T \beta p$$

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

等温压缩系数:  $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$

由物态方程可以得到这几个物理量, 由实验测量的这几个物理量也可以得到物态方程的信息!

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.3 物态方程

气体： 理想气体（最重要的理论模型）

1662年 玻意耳发现：  $pV = C$  （固定质量）

1811年 阿伏伽德罗： 相同温度、压强、体积的气体  
质量与分子量成正比！

结合理想气体温标可以得到：

$$pV = nRT$$

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.3 物态方程

- $T$ 是理想气体温标，可以理解为热力学温标！
- 严格遵从玻意耳定律、焦耳定律和阿氏定律的气体称为理想气体！
- 微观近似模型！

对实际气体的修正： 范德瓦耳斯方程

$$\left( p + \frac{\alpha n^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.3 物态方程

### 简单固体(各向同性)和液体:

通过实验测得的体胀系数和等温压缩系数得到物态方程

- 膨胀系数是温度的函数，与压强近似无关

钠、钾：  $\alpha = 2 \times 10^{-4}/K$

水银：  $\alpha = 1.8 \times 10^{-4}/K$

- 等温压缩系数近似为常量（非常小）

$$V(T, P) = V_0(T_0, 0)[1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T p] \quad \kappa_T \sim 10^{-10} / Pa$$

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.3 物态方程

**顺磁固体：** 顺磁固体在磁场中会被磁化。

$$f(M, H, T) = 0$$

$M$ : 磁化强度  
 $H$ : 磁场强度

磁相互作用 居里定律:  $M = \frac{C}{T} H$  居里外斯定律:  $M = \frac{C}{T - \theta} H$

均匀系统热力学量可分为:

- **广延量:** 与系统质量或者物质的量成正比
- **强度量:** 与系统质量或者物质的量无关

热力学极限: 系统粒子数和体积趋向无穷大,  
系统粒子数/体积趋向有限

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.4 功

**系统的状态发生变化 → 过程**

**过程中可能有能量交换：做功是一种方式！**

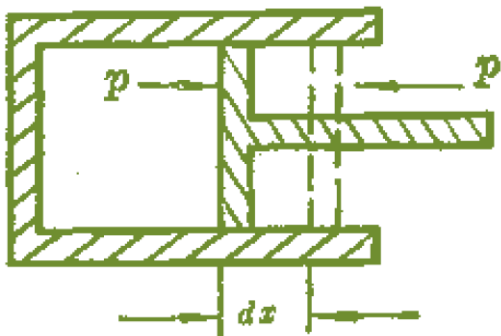
**准静态过程**的概念，如何判断：状态改变时间  $\gg$  弛豫时间

仅讨论**无摩擦的准静态过程**：作用力可以用平衡态参量表达

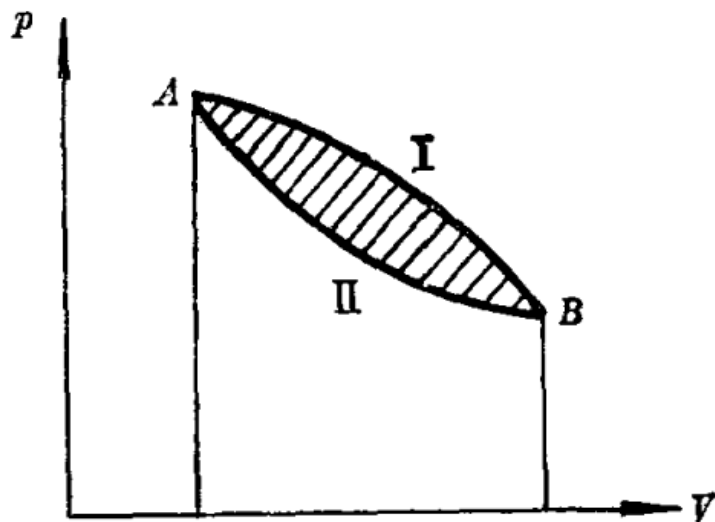
**重要性质**

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.4 功



$$dW = -pdV$$
$$W = -\int_{V_A}^{V_B} pdV$$



做功与过程有关

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.4 功

- 非静态过程
  - 外界对系统作的功仍等于作用力与位移的乘积
  - 等容过程:  $W=0$
  - 等压过程:  $W=-p\Delta V$

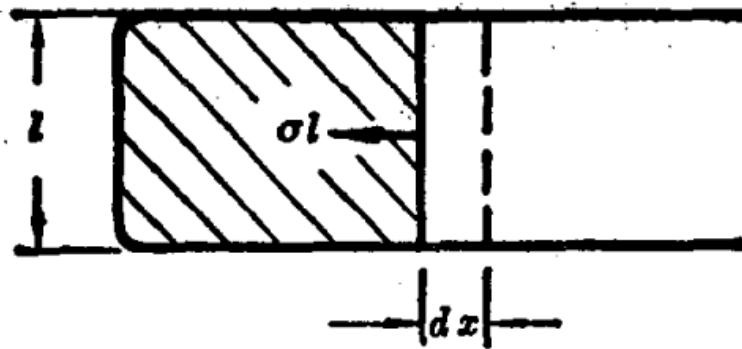


# 第一章 热力学的基本规律

## 1.4 功

其它形式的功：

(1) 液体表面薄膜

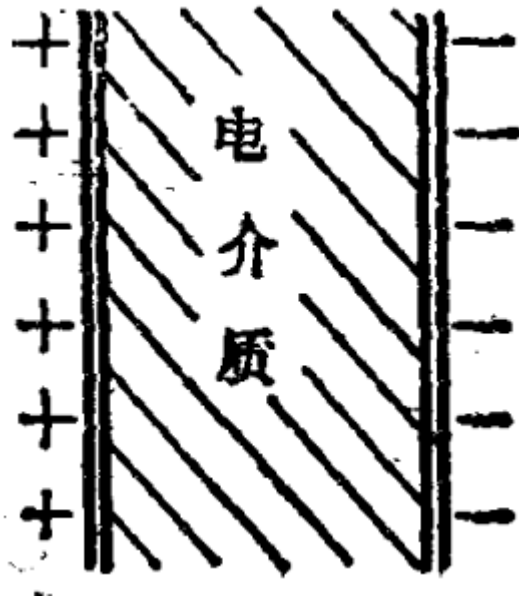


$$\delta W = 2\sigma l dx = \sigma dA$$

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.4 功

### (2) 电介质



电容增加 $dq$ 时，外力做功：

$$\bar{d}W = Vdq$$

另外有：  $dq = Ad\sigma$ ,  $El = V$

于是有：  $\bar{d}W = VE d\sigma$

由高斯定律：  $\sigma = D$

$$D = \varepsilon_0 E + P$$

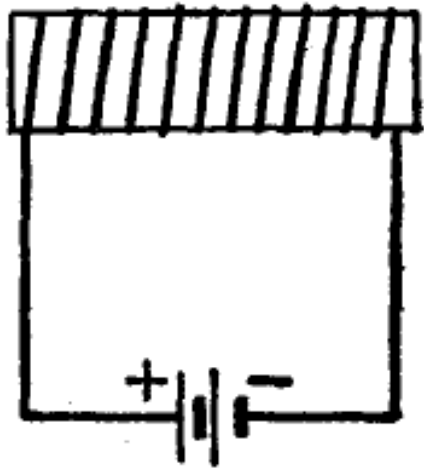
$$\bar{d}W = Vd\left(\frac{\varepsilon_0 E^2}{2}\right) + VE dP$$

- 1) 激发电场
- 2) 介质极化

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.4 功

### (3) 磁介质



$$\vec{d}W = UI dt$$

法拉弟电磁感应:  $U = N \frac{d}{dt}(AB)$

安培定律:  $Hl = NI$

$$\vec{d}W = VH dB \qquad B = \mu_0(H + M)$$

$$\vec{d}W = Vd\left(\frac{\mu_0 H^2}{2}\right) + \mu_0 VH dM$$

- 1) 激发磁场
- 2) 介质磁化

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.4 功

准静态过程外界对系统作的功可以表述为：

$$dW = \sum_i Y_i dy_i$$

$y_i$       **外参量**

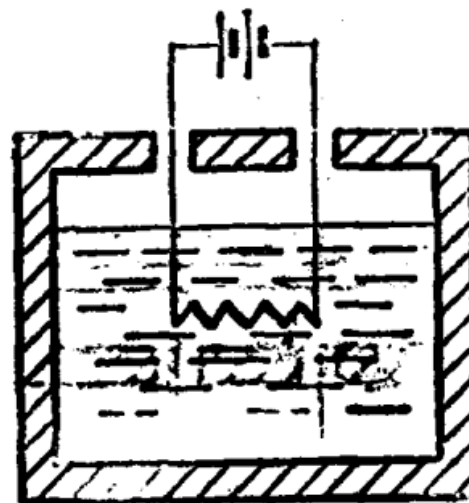
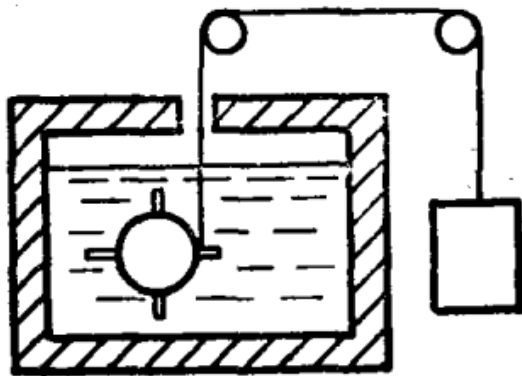
$Y_i$       广义力

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.5 热力学第一定律

- 系统与外界交换能量的另外一种方式是传热！外参量不变
- 分子碰撞或热辐射

绝热过程(焦耳实验):



各种不同的绝热过程使物体升高一定的温度，所需的功相等

外界对系统做功仅仅取决于系统终态和初态！

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.5 热力学第一定律

$$U_B - U_A = W_s$$

态函数称作内能，单位为焦耳

对于非绝热过程：

外界对系统做的功不等于系统内能的变化，  
二者的差就是从外界吸收的热量！ 热量定义

$$Q = U_B - U_A - W_s$$

$$U_B - U_A = Q + W_s \quad \text{热力学第一定律！}$$

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.5 热力学第一定律

- 内能为状态量，功和热量为过程量。
- 热量和功没有完整微分！

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

- 初态和终态为平衡态，过程没有要求。
- 微观上看内能是系统中分子无规运动能量总和的统计平均
- 内能看作广延量是很好的近似。

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.5 热力学第一定律

- 热力学第一定律就是能量守恒定律。(第一类永动机不可能)

自然界一切物质都具有能量，能量有各种不同的形式，可以从一种形式转化为另一种形式，从一个物体传递到另外一个物体，在传递与转化中能量的数量不变。



# 第一章 热力学的基本规律

## 1.6 热容量和焓

热容量：系统温度升高 $1K$ 所吸收的热量！

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right) \quad \text{广延量！}$$

mol热容：  $C_m$  强度量！

比热容：单位质量的物质在某一过程的热容量。

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.6 热容量和焓

等容过程热容： $C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$

等压过程热容：

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

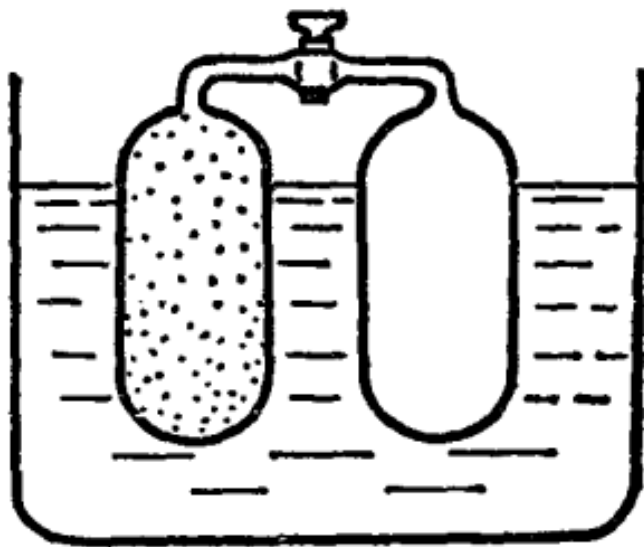
**焓：**  $H = U + pV$  （态函数！）

等压过程： $\Delta H = \Delta U + p\Delta V$

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.7 理想气体的内能

1845年，焦耳气体自由膨胀实验



$$\left. \begin{array}{l} W = 0 \\ Q = 0 \end{array} \right\} \Delta U = 0$$

焦耳实验（水温不变！）

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.7 理想气体的内能

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

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

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

内能只是温度的函数，与体积无关，焦耳定律！

更精确的实验发现，内能还与体积有关（实际气体！）

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.7 理想气体的内能

对于理想气体：

$$C_V = \frac{dU}{dT} \quad \Rightarrow \quad U = \int C_V dT + U_0$$

$$H = U + pV = U + nRT$$

$$C_p = \frac{dH}{dT} \quad \Rightarrow \quad H = \int C_p dT + H_0$$

可得到：

$$C_p - C_V = nR$$

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

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.7 理想气体的内能

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \quad C_p = \gamma \frac{nR}{\gamma - 1}$$

当温度变化范围不大时， $\gamma$  为常数！

$$\begin{aligned} U &= C_V T + U_0 \\ H &= C_p T + H_0 \end{aligned}$$

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.8 理想气体的绝热过程

准静态绝热过程：

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

与外界没有热量交换：  $\delta Q = 0$

于是对于理想气体有：  $C_V dT + p dV = 0$

又由理想气体状态方程有：  $p dV + V dp = nR dT$

$$C_p - C_V = nR \quad \gamma = \frac{C_p}{C_V}$$

有：  $V dp + \gamma p dV = 0$  理想气体准静态绝热过程微分方程

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.8 理想气体的绝热过程

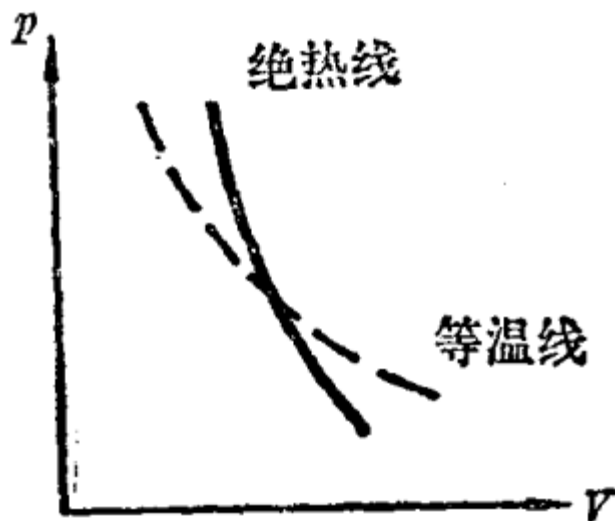
温度在过程中变化不大时有：

$$pV^\gamma = \text{常数}$$

其它表达：

$$TV^{\gamma-1} = \text{恒量}$$

$$\frac{p^{\gamma-1}}{T^\gamma} = \text{恒量}$$





# 第一章 热力学的基本规律

## 1.8 理想气体的绝热过程

$\gamma$  与声速的关系:

声波传播时压缩与膨胀过程振幅很小运动很快, 可以视为绝热过程!

$$a = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}} \quad \Rightarrow \quad a^2 = \left(\frac{dp}{d\rho}\right)_s = -v^2 \left(\frac{dp}{dv}\right)_s$$

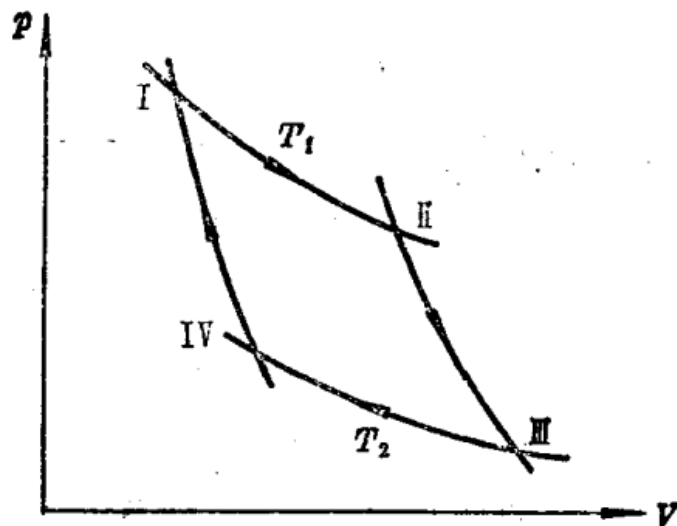
其中  $v = \frac{1}{\rho}$  介质比体积!

由绝热方程有:  $\left(\frac{dp}{d\rho}\right)_s = -\gamma \frac{p}{v}$

于是有:  $a^2 = \gamma p v = \gamma \frac{p}{\rho}$

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.9 理想气体的卡诺循环



等温膨胀：从热源吸收热量，全部转化为对外做功

绝热压缩：外界对气体做功，全部转化为气体内能

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.9 理想气体的卡诺循环

等温膨胀:  $Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$

绝热膨胀:  $Q = 0$

等温压缩:  $Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$

绝热压缩:  $Q = 0$

整个循环过程对外做功:  $W = Q_1 - Q_2 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} - RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$

由绝热方程有:  $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.9 理想气体的卡诺循环

热机的转化效率： $\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$  恒小于1

制冷机：令卡诺热机反向进行，从低温热源吸收热量送到高温热源。

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

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.10 热力学第二定律

热力学第一定律：能量转化与守恒定律。

过程进行的方向性？

正卡诺循环

具有普遍性

逆卡诺循环

1842年卡诺定理

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.10 热力学第二定律

克氏表述：不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其它变化！

开氏表述：不可能从单一热源吸热使之完全变成有用的功而不引起其它变化！

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.10 热力学第二定律

- “不引起其它变化”的前提条件
- “不可能”的最终效果
- 第二类永动机是不可能造成的。

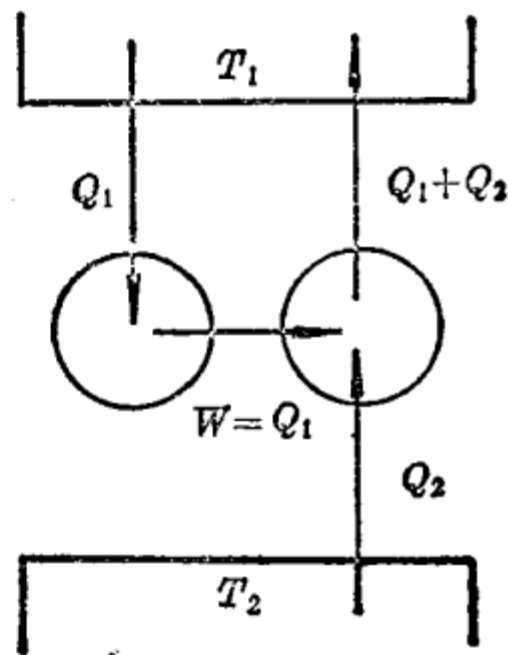
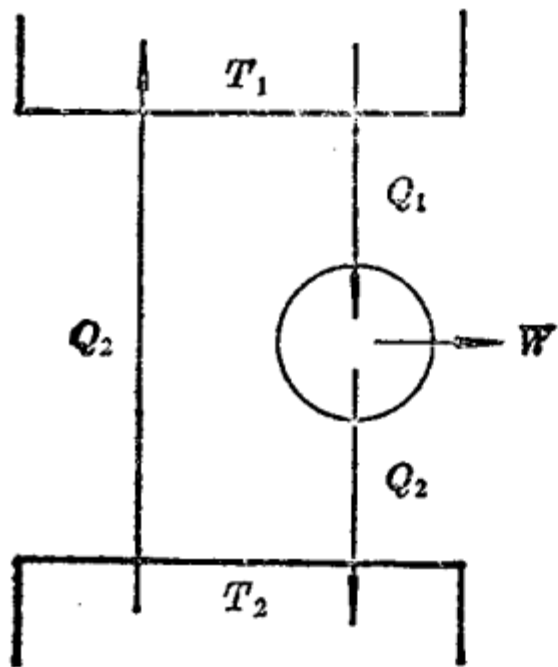
满足热力学第一定律，典型的第二类永动机：



# 第一章 热力学的基本规律

## 1.10 热力学第二定律

两种表述等价！





# 第一章 热力学的基本规律

## 1.10 热力学第二定律

- 热力学第二定律的含义：指出了方向性
- 可逆过程与不可逆过程：
  - 不可逆过程：例如：摩擦生热与热传导
  - 可逆过程：无摩擦的准静态过程（受迫）
- 自然界中与热有关的实际过程都是不可逆过程！  
自由膨胀、扩散、爆炸.....
- 不可逆过程都是关联的：热力学第二定律有各种表述。

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.10 热力学第二定律

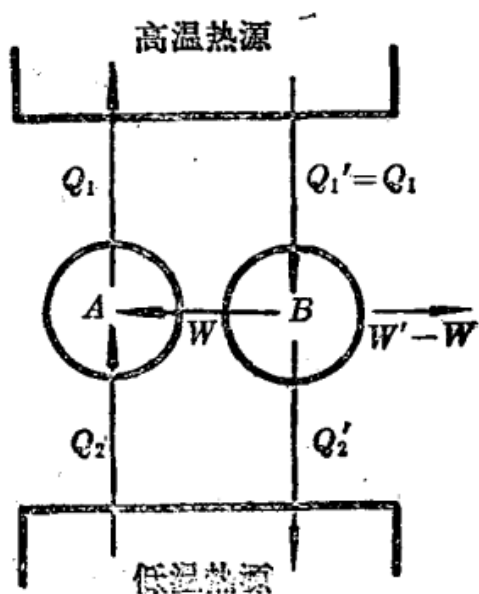
- 可能存在一个态函数？

# 第一章 热力学的基本规律

## 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，以可逆热机的效率最高！

$$\eta_A = \frac{W}{Q_1} \quad (\text{可逆}) \quad \eta_B = \frac{W'}{Q'_1}$$



可以令：  $Q_1 = Q'_1$

用反证法： 若  $\eta_A < \eta_B$

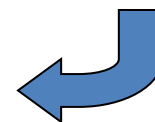
令A反向运行，联合B有：

$$W = Q_1 - Q_2$$

$$W' = Q'_1 - Q'_2$$

$$\Rightarrow W' - W = Q_2 - Q'_2$$

从单一热源吸收热量完全变成有用的功！



# 第一章 热力学的基本规律

## 1.11 卡诺定理

推论：所有工作于两个一定温度之间的可逆热机，效率相等！

也可以用反证法证明！

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.12 热力学温标

热力学温标的引入：

可逆热机效率： $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \Rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = F(\theta_1, \theta_2)$

$\theta_1, \theta_2$  为两热源温度

另外一个热机： $\frac{Q_1}{Q_3} = F(\theta_3, \theta_1)$

把这两个热机联合工作： $\frac{Q_2}{Q_3} = F(\theta_3, \theta_2)$

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.12 热力学温标

于是有：

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{F(\theta_3, \theta_2)}{F(\theta_3, \theta_1)}$$

$\theta_3$  为任意温度，可以消去，因此有：

$$\frac{Q_2}{Q_1} = F(\theta_1, \theta_2) = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)}$$

$f$  的具体形式与温标选择有关，若选定：

$$f(T^*) \propto T^* \quad \text{有：} \quad \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2^*}{T_1^*}$$

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.12 热力学温标

于是：所引入的温度比值通过在两个温度间工作的可逆热机与热源交换的热量的比值定义，与工作物质无关，引入的温标不依赖具体物质特性，是绝对温标！

称为开尔文温标，用K表示！

国际计量大会决定取水的三相点的温度为273.16K

热力学温标就完全确定！

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.12 热力学温标

绝对零度的建立：

低温热源温度越低，传给它的热量越少

当传给它的热量趋于零时，其温度趋于绝对零温。

热力学温标与理想气体温标是一致的！



# 第一章 热力学的基本规律

## 1.13 克劳修斯等式和不等式

由卡诺定理可知：

$$1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

整理有：

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

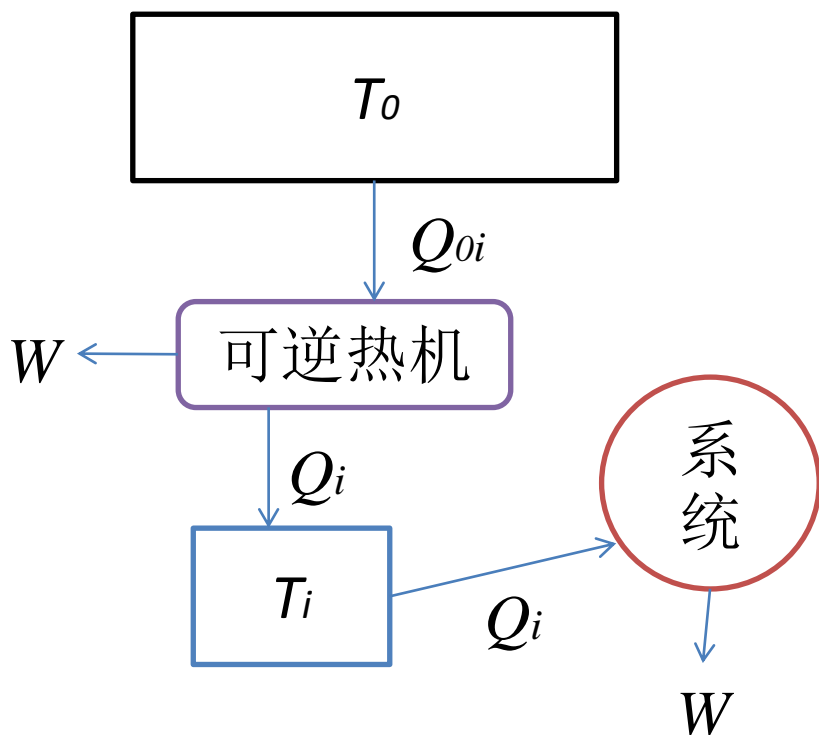
重新定义 $Q_2$ 为从低温热源吸收的热量，有：

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad \text{克劳修斯等式和不等式}$$

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.13 克劳修斯等式和不等式

推广到 $n$ 个热源有：
$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$



$$Q_{0i} = \frac{T_0}{T_i} Q_i, \quad i = 1, 2, \dots, n$$

$$Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_{0i} = \sum_{i=1}^n \frac{T_0}{T_i} Q_i$$

若 $Q_0 > 0$ , 导致从单一热源吸收热量全部转化为机械功

$$Q_0 \leq 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.13 克劳修斯等式和不等式

假如系统原来的循环过程是可逆的，可以令其反向运行：从热源 $T_i$ 吸收的热量为 $-Q_i$ ，于是有：

$$\sum_{i=1}^n \frac{-Q_i}{T_i} \leq 0 \Rightarrow \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \geq 0$$

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

同时满足，必有：
$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.13 克劳修斯等式和不等式

对于可逆循环过程有：

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

对不可逆循环过程有：

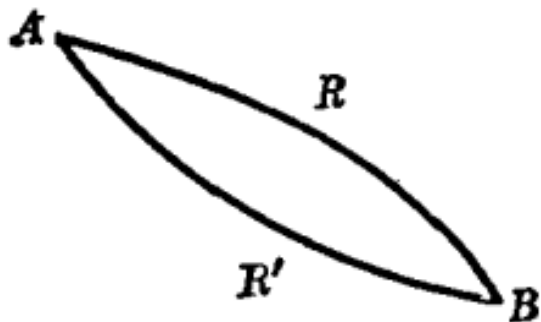
$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} < 0$$

推广到更普遍的循环过程情况：

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.14 熵和热力学基本方程



对于可逆过程：

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

$T$ 为系统温度

$$\int_A^B \frac{dQ_R}{T} + \int_B^A \frac{dQ'_R}{T} = 0$$

$A, B$ 为平衡态

于是有：

$$\int_A^B \frac{dQ_R}{T} = - \int_B^A \frac{dQ'_R}{T} = \int_A^B \frac{dQ'_R}{T}$$

克劳修斯引入态函数熵：

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

熵为广延量

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.14 熵和热力学基本方程

- 非可逆过程：1) 熵差的计算；2) 系统和外界变化
- $1/T$ 为 $\delta Q$ 的积分因子！
- 热力学基本微分方程： $dU = \delta Q + \delta W$

$$\delta W = -pdV$$

$$\delta Q = TdS$$

$$dU = TdS - pdV$$

通过可逆过程得到，可以理解为相邻两个平衡态间的关系！

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.14 熵和热力学基本方程

可逆过程外界对系统做功： $\delta W = \sum_i Y_i dy_i$

$$dU = TdS + \sum_i Y_i dy_i$$

对于非平衡态系统，可应用局域平衡态的概念，  
根据熵的广延性定义：

$$S = S_1 + S_2 + \cdots$$

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.15 理想气体的熵

1mol理想气体:  $dU_m = C_{V,m}dT, \quad pV_m = RT$

$$dS_m = \frac{C_{V,m}}{T}dT + R \frac{dV_m}{V_m}$$

于是有:  $S_m = \int_{T_0}^T \frac{C_{V,m}}{T}dT + R \ln \frac{V_m}{V_{m0}} + S'_{m0}$

若温度范围变化不大:  $S_m = C_{V,m} \ln T + R \ln V_m + S_{m0}$   
 $S_{m0} = S'_{m0} - C_{V,m} \ln T_0 - R \ln V_{m0}$

根据熵的广延性有:  $S = nC_{V,m} \ln T + nR \ln V_m + S_0$

$$S_0 = n(S_{m00} - R \ln n)$$

$n$ mol理想气体



# 第一章 热力学的基本规律

## 1.15 理想气体的熵

另外一种表达:  $\frac{dp}{p} + \frac{dV_m}{V_m} = \frac{dT}{T}$

$$dS_m = \frac{C_{V,m}}{T} dT + R \frac{dV_m}{V_m}$$

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

熵还可以表示为:  $S_m = \int_{T_0}^T \frac{C_{p,m}}{T} dT + R \ln \frac{p}{p_0} + S'_{m0}$

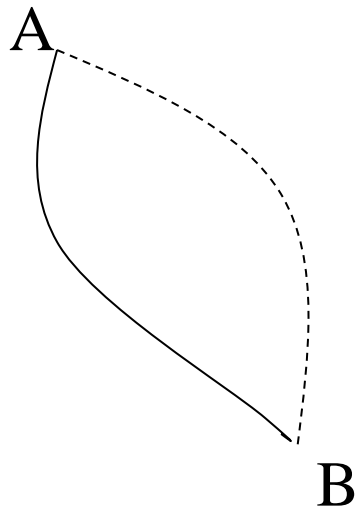
$$S_m = C_{p,m} \ln T + R \ln p + S_{m0}$$

$$S_{m0} = S'_{m0} - C_{p,m} \ln T_0 - R \ln p_0$$

有系统熵函数的表达式后, 只要将初态和终态的状态变量代入相减, 可得一个过程前后的熵变(不论可逆与否)

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.16 热力学第二定律的数学表达



$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad \int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_r}{T} \leq 0$$

由熵的定义可知：

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

于是有：

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

考虑到热力学第一定律有：

$$dU \leq TdS + \delta W$$

**热力学第二定律的数学表达**，这是对热力学过程的限制！

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.16 热力学第二定律的数学表达

绝热条件下:  $S_B - S_A \geq 0$  绝热过程后, 熵不减小!

熵增加原理!

对初态和终态不是平衡态的情况下, 用局域平衡态处理:

将系统分成  $n$  个小部分, 每一部分终态和初态都是平衡态

系统从A变到B, 令每一部分分别经可逆过程由终态 $B_k$ 回到初态 $A_k$ , 于是由克劳修斯不等式有:

$$\int_A^B \frac{\delta Q}{T} + \sum_{k=1}^n \int_{B_k}^{A_k} \frac{\delta Q_r}{T} < 0$$

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.16 热力学第二定律的数学表达

$$\int_{A_k}^{B_k} \frac{\delta Q_r}{T} = S_{B_k} - S_{A_k}$$

于是有：

$$\sum_{k=1}^n S_{B_k} - \sum_{k=1}^n S_{A_k} > \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$



$$S_B - S_A > \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$$

如果过程是绝热的有：  $S_B - S_A > 0$

证明了在非平衡态的情况下熵增加原理！

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.16 热力学第二定律的数学表达

熵增加原理的应用：对孤立系统中的过程分析

熵增加原理的统计意义：混乱度增加

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.17 熵增加原理的简单应用

热量 $Q$ 从高温热源 $T_1$ 传递到低温热源 $T_2$ ,求熵变。

总熵变等于两个热源熵变之和！

不可逆过程的熵变用设想的可逆过程求！

高温热源将热量 $Q$ 传出：  $\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_1}$

低温热源将热量 $Q$ 吸收：  $\Delta S_2 = \frac{Q}{T_2}$

总熵变为：  $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = Q \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.17 熵增加原理的简单应用

质量相同温度不同的两杯水等压绝热混合，求熵变。

初态分别为：  $(T_1, p)$   $(T_2, p)$       终态为：  $(\frac{T_1 + T_2}{2}, p)$

由热力学基本方程有：  $dS = \frac{dU + pdV}{T}$

当压强不变时：  $dH = dU + pdV$

可以得到：

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

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

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

不可逆过程

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.17 熵增加原理的简单应用

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。

根据熵的表达式有：
$$S_A = nC_{V,m} \ln T + nR \ln V_A + S_0$$

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

熵变为：

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

不可逆过程



# 第一章 热力学的基本规律

## 1.18 自由能和吉布斯函数

为方便起见引入新的热力学函数！

系统由初态A经等温过程到达终态B：

$$Q \leq T(S_B - S_A) \quad U_B - U_A - W \leq T(S_B - S_A)$$

引入新的热力学函数：  $F = U - TS$  （自由能！）

可以简化：  $F_A - F_B \geq -W$

**等温过程中，系统对外界所作的功 $-W$ 不大于自由能的减少**

**系统自由能的减少是在等温过程中从系统所能获得的最大功**

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.18 自由能和吉布斯函数

- 与绝热过程中，内能有类似的地方
- 可逆等温过程，系统将减小的自由能转化为对外做功
- 只有体积变化功时，体积不变时，等温等容自由能不增加
- 复相系，多元系！

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.18 自由能和吉布斯函数

等温等压条件下的系统：

$$S_B - S_A \geq \frac{Q}{T} = \frac{U_B - U_A - W}{T}$$

考虑体积功和非体积功：  $W = -p(V_B - V_A) + W_1$

$$S_B - S_A \geq \frac{U_B - U_A + p(V_B - V_A) - W_1}{T}$$

引入新的热力学函数：  $G = U - TS + pV$  （吉布斯函数）

可以简化：  $G_A - G_B \geq -W_1$

# 第一章 热力学的基本规律

## 1.18 自由能和吉布斯函数

- 吉布斯函数的减少是在等温等压过程中，除体积变化功以外从系统所能获得的最大功
- 如果没有其它形式的功： $G_B - G_A \leq 0$
- 复相系，多元系！

作业:

1.1, 1.2, 1.6, 1.10, 1.11

1.12, 1.14, 1.19, 1.21, 1.22