

第一章

热力学的基本规律



热力学系统的平衡状态及其描述

系统
状态

状态参量 状态方程

热力学系统：是有大量微观粒子
组成的宏观体系

这些大量微观粒子的无规热运动
形成了热力学系统的宏观状态

孤立系统，封闭系统（闭合系统），开放系统

$$H = H_1(x) + H_2(y) + H_{12}(x, y)$$

宏观状态

热力学平衡态：是指这样一种状态，其系统的各种宏观性质，在长时间内不发生变化。

注意区分定态和平衡态

如果系统开始处于非平衡态，经过一定的时间之后，才能达到平衡态。

(1) 系统从非平衡状态过渡到平衡状态，这个过程称为驰豫过程。

注意区分扩散，做功，热传导

所需要的时间成为驰豫时间。驰豫时间的长短，由系统的性质及驰豫机制来决定。

(2) 平衡态的特点是：一旦孤立系统达到平衡态，则系统失去对其历史的记忆，而且，其**宏观状态**也不再随时间变化了，即：描述系统状态的**宏观参量**不再随时间变化，系统内部也不再有**宏观物理过程**发生。

从而可以引入状态参量来描述系统的平衡态。

注意：

1. **宏观状态**不随时间变化，并不意味着系统内部的粒子没有运动。
2. 系统不能**自发地**改变自己所处的平衡状态。如果要改变系统的平衡状态，必须有外力的作用：**传热或做功**。
3. **状态参量的确定是一个问题**

多少个？是什么？

(3) 当系统处于热力学平衡状态时，它的宏观状态参量不再随时间变化，但从微观的角度来看，组成系统的**微观粒子仍在进行复杂的运动**，只是此时不论个别分子如何运动，大量分子的总体给出的宏观物理参量不再随时间变化。（**统计涨落的来源**）

涨落是统计物理学中一个独特的，十分重要的概念。

(4) 当系统处于**非平衡态**时，描述系统的**宏观参量必然随时间变化**。系统内部会存在各种宏观的物理过程，如导电，导热，扩散等。也就是说，系统内部的微观粒子呈现出某种**有序的运动**。当系统达到平衡态后，系统内部的微观粒子不显现出任何有序的运动。因此，与非平衡态相比，**平衡态系统内部微观粒子的运动是最无序，最无规则的。**

Equation of States 物态方程

平衡状态下，系统仅由少量变量来描写

$$(x_i, p_i), i = 1, 2, \dots, 6N \rightarrow x, y, z \dots$$

这是一个未解的、基本物理问题

$$f(x, y, z) = 0$$

具体情况下，物态方程的确定，
依赖于系统的特征和实验的测量。

强度量，广延量

请注意：共轭变量的概念



Exact Differential (全微分, 恰当微分, 精确微分)

$$f(x_1, x_2)$$
$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2} dx_1 + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right)_{x_1} dx_2$$
$$\left(\frac{\partial}{\partial x_2} \left(\frac{\partial f}{\partial x_1} \right)_{x_2} \right)_{x_1} = \left(\frac{\partial}{\partial x_1} \left(\frac{\partial f}{\partial x_2} \right)_{x_1} \right)_{x_2}$$

积分值与路径无关, 仅与两端点有关

沿闭合回路积分, 积分值为0

如果已知dF, 则F可确定到差一个常数

请注意: 所有的态参量都可做恰当微分

课堂练习

已知 $df = (x^2 + y)dx + xdy$

请确定： $f(x, y) = ?$

$$f(x, y, z) = 0$$

W is the function of any two of x,y or z

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_z}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial w} \right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial w} \right)_z$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_w + \left(\frac{\partial x}{\partial w} \right)_y \left(\frac{\partial w}{\partial y} \right)_z$$

以上这些有用的公式希望大家做出证明

与物态方程有关的量

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

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

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

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

从实验出发，确定状态方程

热力学第零定律

如果两个物体，同时与第三个物体达到热平衡，则这两个物体也处于热平衡。

Two bodies, each in thermoequilibrium with a third system, are in the thermodynamical equilibrium with each other.

体系的热平衡状态完全由体系内部的热运动情况决定。

处于同一热平衡状态下的热均匀体系具有相同的内部特征-温度

温度相等是热均匀体系达到热平衡的充分必要条件。

课堂练习

证明函数方程 $F(T_2, T_1) = \frac{F(T_2, T_3)}{F(T_1, T_3)}$ 的解是：

$$F(T_2, T_1) = \frac{f(T_2)}{f(T_1)}$$



理想气体(Ideal Gases)

现象：各种气体在压强趋于零的极限情况

本质是什么？

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_{i < j} V_{ij}(r_i, r_j) = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} + u_i \right) + \sum_{i < j} (V_{ij}(r_i, r_j) - u_i) \approx \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} + u_i \right)$$

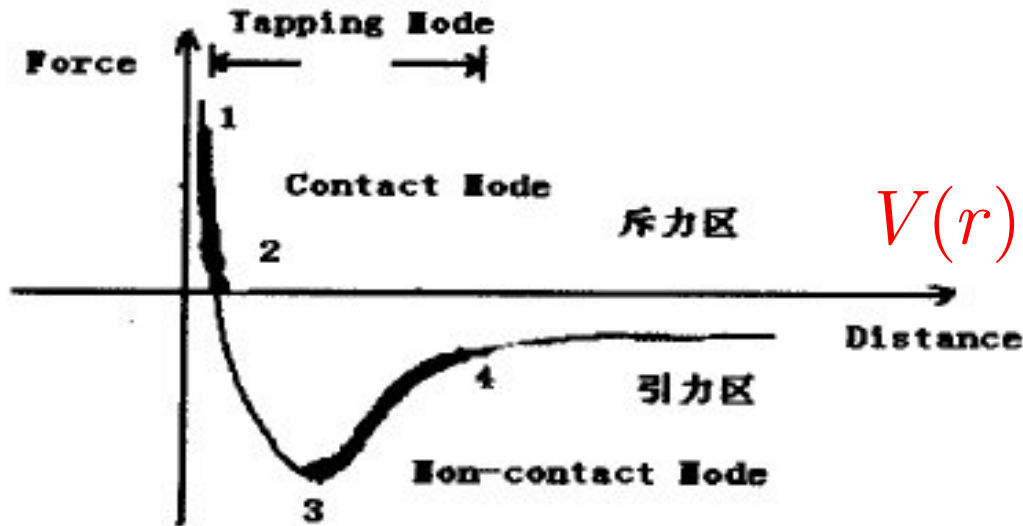
理想气体定律(Ideal Gas Law)

*Boyle*定律：对于固定质量的气体，在温度不变时，其体积和压强的乘积为一常数。

*Avogadro*定律：在相同的温度和压强下，相等体积所含各种气体的物质的量相等。

$$pV = nRT$$

Van der Waals 气体



$$V(r) = V_0 \left(\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right)$$

Van der Waals 气体模型曾在相变理论的研究中起过重要的决定

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

Virial 展开

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

习题

- Two equations of state often used in place of the van der Waals equation are the Berthelot equation

$$\left(p + \frac{n^2 a_B}{TV^2}\right) (V - nb_B) = nRT \quad (14)$$

and the Dieterici equation

$$pe^{\frac{na_D}{VKT}}(V - b_D) = nRT \quad (15)$$

where a_B, b_B , and a_D, b_D are experimental constants. Find the second virial coefficient for each of these equations of state.

- Experimentally one finds that for a rubber band

$$\left(\frac{\partial J}{\partial L}\right)_T = \frac{aT}{L_0} \left(1 + 2\left(\frac{L_0}{L}\right)^3\right)$$
$$\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_L = \frac{aL}{L_0} \left(1 - \left(\frac{L_0}{L}\right)^3\right)$$

where J is the tension. $a = 1.0 \times 10^3 \text{ dyne}/K$ and $L_0 = 0.5m$ is the length of the band when no tension is applied.

- Compute $(\partial L/\partial T)_J$ and discuss its physical meaning
- Find the equation of state and show that dJ is an exact differential.

热力学过程



热力学过程

热力学体系的宏观状态随时间的变化

准静态过程：体系的宏观状态随时间的变化非常缓慢的极限情况。系统在过程中经历的每一个状态都可以看成是平衡态。

如果没有摩擦阻力，外界在准静态过程中对系统的作用力，可以用描写系统平衡状态的参量表达出来。

在状态空间中准静态过程中，可以用一根线来表示

功的表示 $\bar{d}W = -p\Delta V + \sum_i X_i dx_i$ 功与过程有关！

符号约定：外界对系统做功为正，系统从外界吸热为正

绝热过程：一个过程，其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，而没有受到其他影响。

在绝热过程中，外界对系统所做的功，仅取决于一个态函数在终态与初态之差 \rightarrow 内能 U

如果不是绝热过程，则

$$(U_B - U_A) - W = Q$$

热力学第一定律的积分表示

First Law: Energy is conserved

关于热力学第一定律的讨论

1 热力学第一定律是包含热交换在内的广义的能量守恒定律。是大量实验事实的总结

2 热功转换，给出了热与能量的等价关系

3 “第一类永动机是不可能制造的”

第一类永动机是指这样一种机器，它在循环过程中对外做了功，但不消耗任何能量。

4 热力学第一定律的核心是建立了一个态函数(内能 U)的定义

关于内能的讨论

- 1 是态函数，而且是状态的单值函数。
- 2 热力学第一定律仅定义了内能的差值，零点能的选取并不重要。
- 3 内能是一个广延量。

分子间的作用力是短程力，即使把系统划分成很小的部分，每一个小部分仍然包含大量的分子，各部分之间的相互作用相对于各部分中分子之间的相互作用力很小。

- 4 从宏观的角度看，体系的内能是指体系除了宏观整体机械运动的动能之外的全部能量。
- 5 从微观角度来看，内能是系统中分子无规热运动的能量总和的统计平均值。



热容量

Heat Capacity

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

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

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p$$

强度量

与过程和物
质的固有属
性有关

焓

(Enthalpy)

$$H = U + pV$$

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

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

$$C_p - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

对于一般过程: $dQ = dU + pdV$

$$= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV$$
$$C_x = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_x$$

请注意, 对于热力学过程的计算, 热容量是一个重要物理量

例题: 试求理想气体在下述过程中的热容量

$$(1) PV^2 = x; (2) P^2V = x; (3) PV^{-1} = x$$

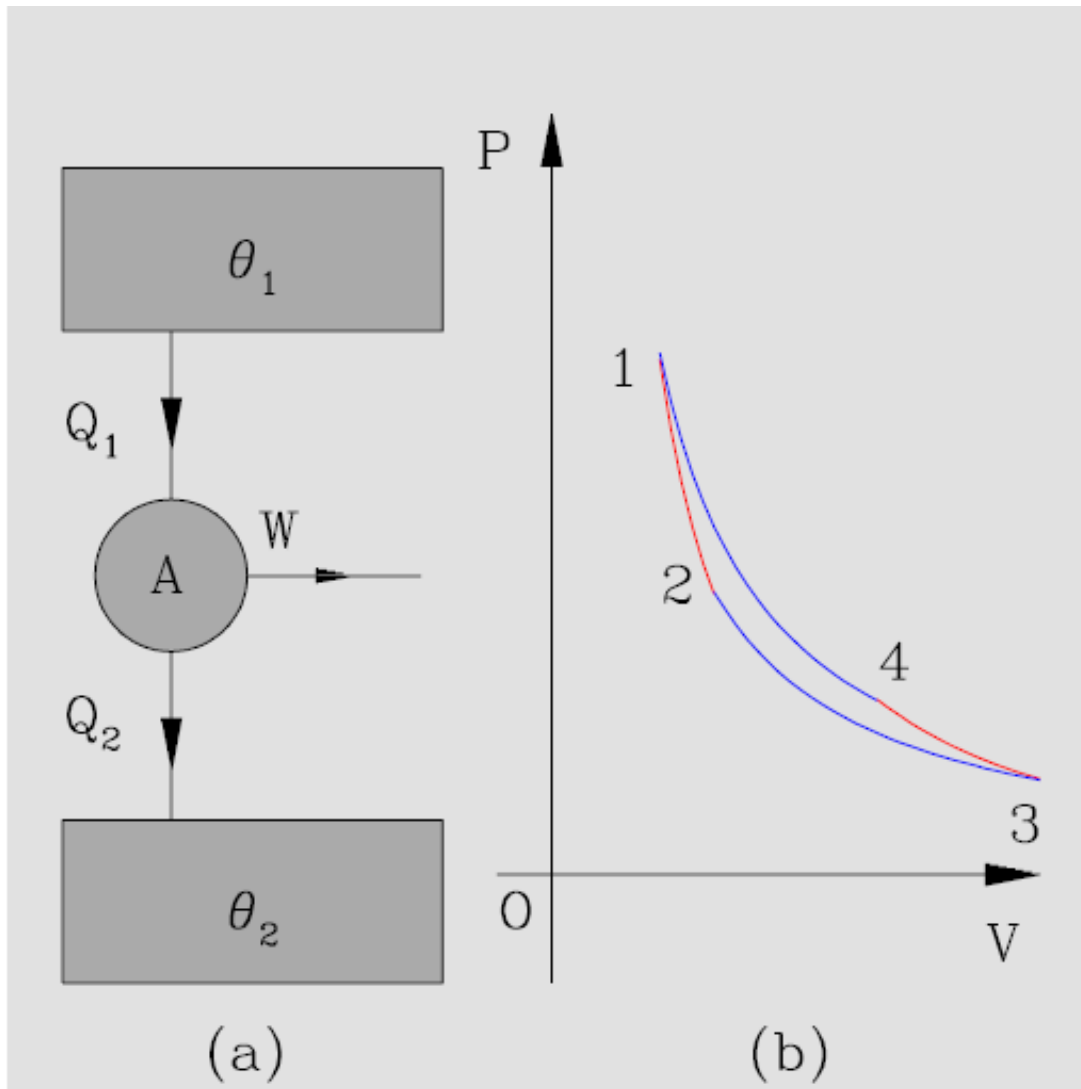
(X为常数), 并就一般多方过程作讨论



P-V图上同一点绝热线与等温线斜率之比

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S = \gamma \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$$

Carnot 循环



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

热力学过程要点

1 准静态过程，绝热过程。

2 功的计算

3 热力学第一定律

4 理想气体的多方过程，卡诺循环。

习题

设有一理想气体，从状态 (p_1, V_1) 出发，经过绝热膨胀到达状态 (p_2, V_2) ，再经过等压压缩到状态 (p_2, V_1) ($V_1 < V_2$)，然后再等容加热使体系回到状态 (p_1, V_1) ，求这一循环的效率。

热力学第二定律



热力学第二定律

在自然界中，违反热力学第一定律的过程是不能实现的。

但是不违反热力学第一定律的过程是否都能实现？

自发过程（如热传导过程，气体膨胀过程…）

在自然界中必然还存在不同于热力学第一定律的其他规律，制约着自然过程的发展。

定性
定量



热力学过程的**方向性**

三种表述

Clausius表述 不可能把热从低温物体传到高温物体，而不引起其他变化。

Kelvin表述 不可能从单一热源吸热，把它变为有用的功，而不产生其他影响。

Planck表述 不可能制造一种机器，在循环动作中把一重物升高而同时使一热库变冷。

请注意关键词：**不可能，不产生其他影响**

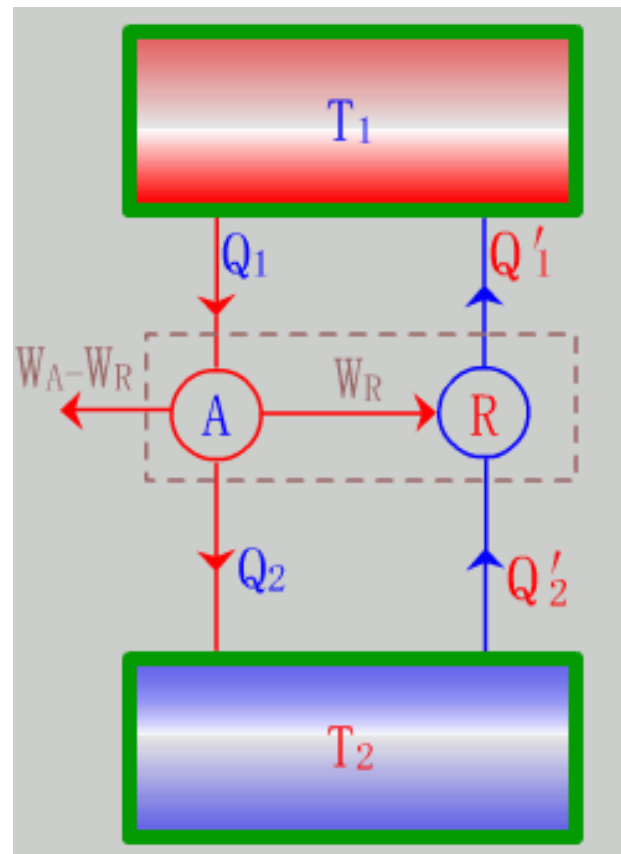
与所利用的方法无关

可逆过程：一个过程，如果每一步都可在相反的方向进行而不引起外界的其他任何变化，则此过程称为可逆过程

- 1 所谓一个过程不可逆，并不是说一个不可逆过程的逆过程不能进行，而是说当过程逆向进行时，逆过程在外界留下的痕迹不能将原来正过程的痕迹完全消去
- 2 一切自发过程都是不可逆的
- 3 可逆过程具有时间反演不变性
- 4 准静态过程就是可逆过程
- 5 自然界中的各种不可逆过程是相互联系的。可以从一个过程的不可逆性推断另一个过程的不可逆性。
- 6 一个过程的不可逆性，主要取决于过程的初态和末态

定理1 (卡诺定理, 1824): 所有工作于两个恒温热源之间的热机, 以可逆热机的效率为最大, 并且, 所有可逆热机的效率相等, 它只与两个恒温热源的温度有关, 与工作物质无关。

$$\eta_A = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}, \quad \eta_B = 1 - \frac{Q'_2}{Q'_1}$$
$$\eta_A \geq \eta_B$$



¶ 利用这一定理，可以定义所谓的绝对热力学温标，在绝对热力学温标中的温度称为绝对热力学温度，或简称绝对温度，一般用 T 来表示。假定一个可逆热机工作于绝对热力学温度为 T_1 和 T_2 两个热源之间，卡诺定理可改写成：

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}, \quad (1.6)$$

把卡诺定理的结论与上节的理想气体的卡诺循环的结论进行比较，我们发现绝对热力学温标与理想气体温标是完全一致的。

定理 2 (Clausius, 1854) 在任意循环过程中,

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

其中等号仅对可逆循环过程成立。

¶ 当过程是可逆的时候, 克劳修斯不等式告诉我们 dQ/T 在两个态之间的积分与积分的路径(过程)无关, 这说明可以定义一个态函数熵 (Entropie) :

$$S - S_0 = \int_{(P_0)}^{(P)} \frac{dU - dW}{T} . \quad (1.8)$$

其微分表达是:

$$TdS = dQ = dU - dW . \quad (1.9)$$

注意, 虽然熵是通过一个可逆过程中 dQ/T 的积分定义的, 但是它是态函数, 与过程无关。从数学意义上讲, 态函数熵的存在说明: 虽然 $dU - dW$ 并不是一个全微分, 但是乘上一个积分因子后就变成了全微分, 这个积分因子就是 $1/T$, 而相应的全微分就定义了态函数熵。

关于熵的讨论

(1) 熵是态函数，这是热力学第二定律最重要的结论

$$(2) \quad dS = \frac{dQ}{T}$$

(3) 熵是广延量； (4) T-S图

(5) 可逆绝热过程是等熵过程

(6) 熵的微观诠释：

熵是系统中微观粒子无规运动的混乱程度的量度。熵增加原理的统计意义是，孤立系统中发生的不可逆过程总是朝着混乱度增加的方向进行。



热力学第二定律如何规定过程的方向性？

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$$

对于一个可逆过程

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

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

对于一个一般的过程

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}, \text{ 或 } dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

结合热力学基本方程和Clausius不等式

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

$$dU \leq TdS - pdV$$



熵增加原理(最大熵原理)

定理 3 当体系由一个平衡态经绝热过程到达另一个平衡态时，体系的熵永不减少。如果过程是可逆的，它的熵不变；如果过程是不可逆的，它的熵增加。

¶ 考虑热力学体系所经历的一个微小的准静态过程，热力学第一定律和热力学第二定律结合可以写成：

$$dU = TdS + dW = TdS + \sum_{i=1}^r Y_i dy_i, \quad (1.10)$$

其中 dU 是体系内能的微分改变， T 为体系的绝对温度， dS 为体系的熵的微分改变， dW 为外界对体系所做的功。在准静态过程中，这个功可以用体系的态变量（广义力和广义位移）表示。这就是热力学中最核心、最重要的方程，它被称为热力学基本微分方程，它是平衡态热力学的基础。

Helmholtz自由能

$$F = U - TS \quad \text{利用 } dU \leq TdS - pdV$$

$$U = TS + F \quad dF \leq SdT - pdV$$

$$\text{由于 } dQ \leq TdS$$

$$dF \leq 0$$

在等温等容过程中，系统的自由能永不增加。在等温等容条件下系统中发生的不可逆过程，总是朝着自由能减少的方向进行。

请注意：根据上面的定义式，F实际上代表着系统与外界“功”的性质



最大功原理

$$dW \leq -dF$$

在等温等容过程中，系统对外界所作的功
不大于自由能的减少。

方向性

Gibbs函数(自由能)

$$G = U - TS - W$$

利用 $dU \leq TdS - pdV$

$$G = U - TS + PV$$

$$dG \leq -SdT + Vdp$$

$$dG \leq 0$$

在等温等压过程中，系统的Gibbs自由能永不增加。

$$dW \leq -dG$$

等温等压过程中的最大功原理。

请思考：根据自由能的定义式，G实际上是系统内能中去除了“热交换”和“功”两部分，那么，G代表着系统的什么性质：



习题

以均匀杆的两端分别与温度为 T_1 和 T_2 的大热源接触并达到稳态，今取去与杆接触的热源，经过一段时间后杆趋于平衡态，设杆的质量为 m ，定压比热容 C_p 为常熟，求这一过程熵的变化是多少？

习题

1. 质量为 m ,温度为 T_1 的水与同质量但温度为 T_2 的水在等压下绝热的混合, 证明该体系的熵变为 $2mC_p \ln \frac{(T_1+T_2)/2}{\sqrt{T_1T_2}}$, 并证明此量为正