

# 第一章

## 热力学平衡态、温度

# 1 热力学研究对象及其状态参量描述

## 1.1 热力学研究对象

包含**大量**（无限多）微观粒子的**宏观物体**的性质。

✓ **宏观物体的性质是很复杂的，多方面的**

例：一块橡皮，一个铜棒

可以研究力学性质， 电学性质， 磁学性质， 化学性质

## ✓物理模型的建立

- 集中研究某种性质，忽略其它性质。

这样的做法，实际上就已经不是客观物体本身了，而是把客观物体作了一个抽象，引进了一个假想的体系，即模型。

- 在研究某种特定性质时，只考虑我们认为最重要最本质的因素：建立理想模型，引进理想过程。

力学中：质点、刚体、弹性介质，理想流体，弹性碰撞

电磁学中：点电荷、电偶极子、磁偶极子

固体学中：无穷大的完美晶体

热力学中：孤立系统，理想气体，准静态过程

- ✓物理学家和数学家处理问题的原则在于**简化问题**。
- ✓对不同的假想体系进行具体考虑某一方的性质，就有了力学体系、电磁学体系、化学体系，形成了物理学的不同分支，它们是对实际系统进行不同的抽象，引进**不同的状态参量**来描述。

## 1.2 状态参量

确定体系（或系统）状态的参量。

- 力学系统 → 力学参量：坐标，速度，加速度，角速度
- 电磁学体系 → 电磁学参量：电极化强度  $\mathbf{P}$ ，电场  $\mathbf{E}$  ( $\mathbf{D}$ )，磁化强度  $\mathbf{M}$ ，磁场  $\mathbf{H}$  ( $\mathbf{B}$ )
- 化学体系 → 化学参量：摩尔数
- 热力学系统 → 力学参量+电磁学参量+化学参量+几何参量+**温度!**

### 1.3 热力学研究的特点

与力学、电磁学、化学等学科比较，热力学把**温度**的影响以及**热量**做为能量之一考虑进来了。

### 1.4 热力学系统及规律的广泛性和普遍性

研究对象包括气体、固体、液体、生物体系、电池组、黑体辐射、化学反应体系。基本规律也适用于这些广泛的体系，不需要简化！

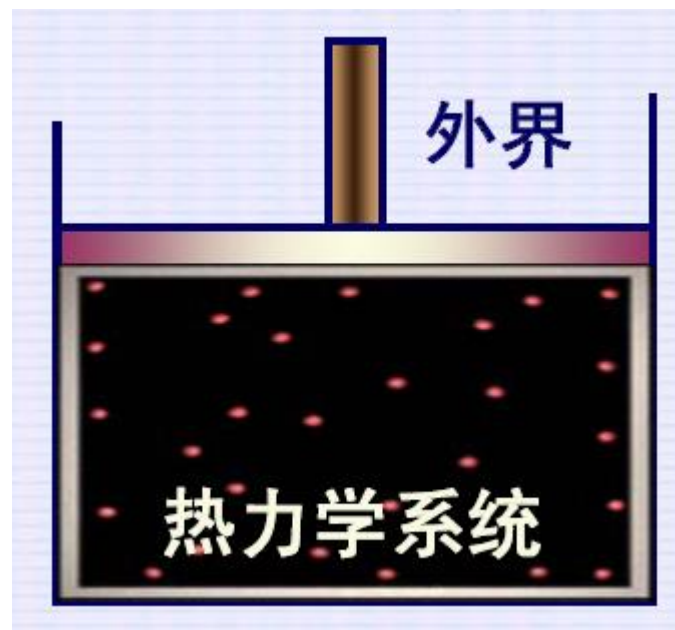
## 2 热力学平衡态及其描述

### 2.1 热力学系统及其分类

- **热力学系统**

把研究的对象视为一个系统，称为热力学系，而系统以外的部分则称为外界。

- ✓ 热力学系统是由大量的微观粒子（分子、原子）组成的宏观系统。
- ✓ 热力学系统与外界之间通过能量和物质交换而相互联系。



## • 孤立系、闭系、开系

孤立系：系统与外界无能量交换和物质交换

闭系：有能量交换但无物质交换

开系：有能量交换和物质交换

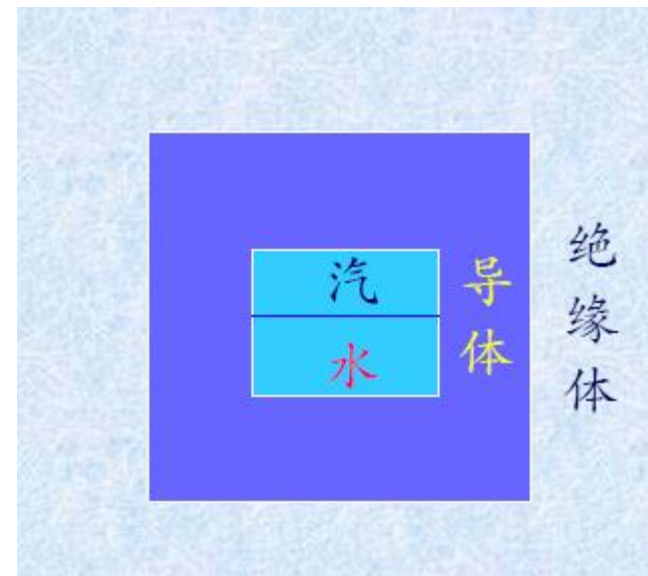
✓ 孤立系是一个理想的极限概念

✓ 热力学系统和外界的选择是相对的

开系：水（或者汽）

闭系：水+汽

孤立系：水+汽+导体





## • 单相系与复相系、单元系与多元系

单相系：系统中各个部分的性质完全一样

复相系：系统可分成若干个均匀的部分

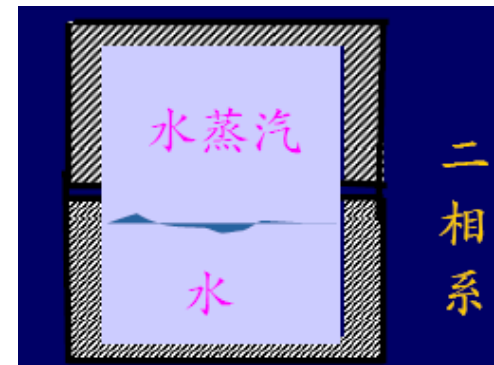
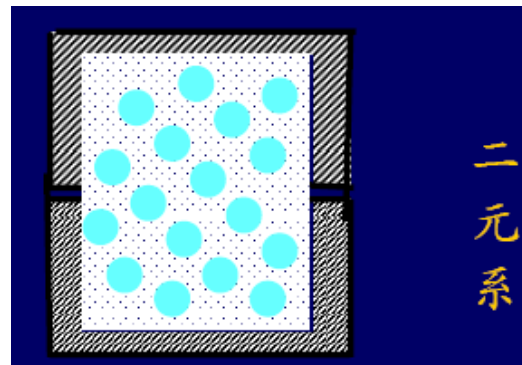
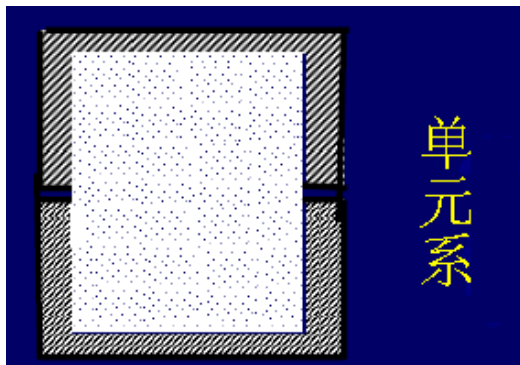
单元系：系统中只包含一种化学组分

多元系：系统中包含多种化学组分

## 2.2 热力学平衡态

### 热力学平衡态

在**不受外界影响**的条件下，系统的宏观性质不随时间改变（各宏观量保持恒定）的状态。



## 2.2 热力学平衡态

### 热力学平衡态

在**不受外界影响**的条件下，系统的宏观性质不随时间改变（各宏观量保持恒定）的状态。

- ✓弛豫时间：热力学平衡态是一种特殊状态。系统从初态到达平衡态之间的状态，称为非平衡态，所需要的时间为弛豫时间。
- ✓热力学平衡态是动态平衡，但我们一般不考虑涨落。
- ✓热力学平衡态的概念适用于各种系统。

## 热力学平衡态的判断

力学平衡：系统各部分受力平衡

化学平衡：各组份物质无宏观定向流动

相平衡：各相物质无宏观定向流动

热平衡：热量无定向流动

- ✓ 主要讲热力学平衡态，非平衡态讲一点：
  - 实际中感兴趣的多为非平衡态；
  - 平衡态的物理是非平衡态的物理基础。

## 2.3 热力学参量

- 几何参量：长度、面积、体积( $V$ )、应变张量等
  - 力学参量：压强( $p$ )、应力张量等
  - 化学参量：各组分的量：摩尔数( $n$ )、质量、浓度等
  - 电磁参量：电场强度、电极化强度、磁场强度、磁化强度等
  - 温度（热力学特有的）
- 
- ✓ 具体问题中并不要求把所有参量都考虑在内；
  - ✓ 简单系统（ $P, V, T$ ）。

## 2.4 广延量和强度量

广延量：与系统的量成正比： $V$ 、 $U$ 、 $S$ ...

强度量：与系统的量无关： $p$ 、 $T$ ...

注意：1、广延性的满足要求热力学极限  
2、原子间的有效相互作用是短程的  
长程力的能量不是广延量（附加题1.2）

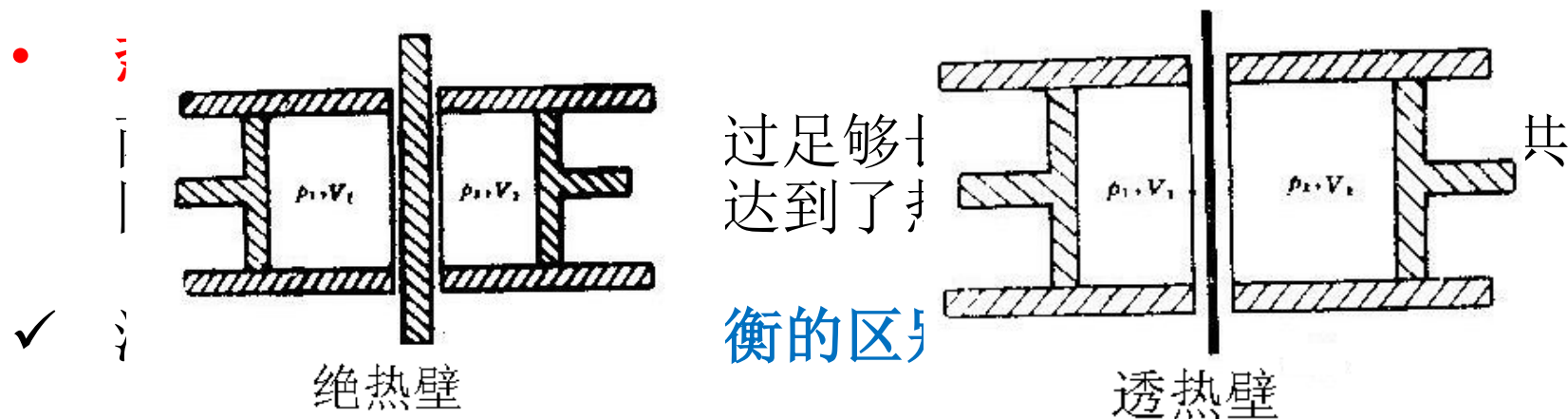
### 3 热平衡定律和温度

#### 3.1 热平衡

- 绝热壁及透热壁

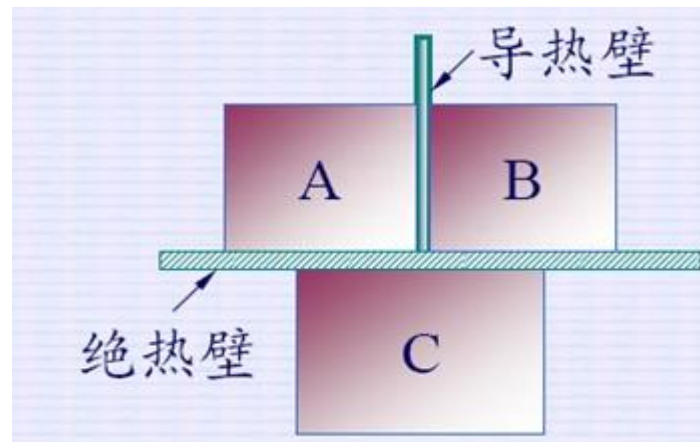
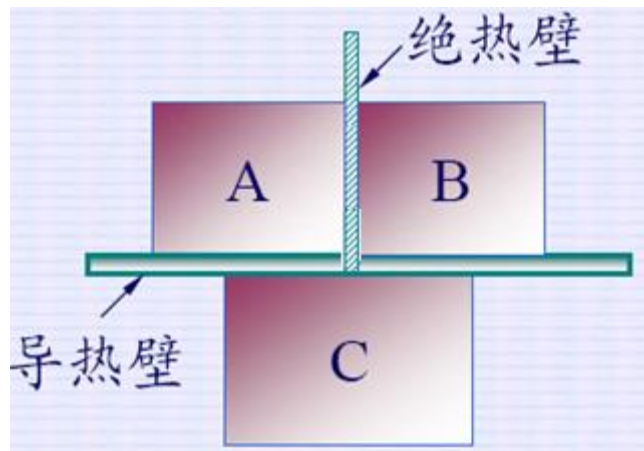
绝热壁：两个物体通过器壁接触（无物质交换，不考虑电磁作用），若两物体的状态可以**完全独立改变**，则器壁称为绝热壁（无热量交换）。

透热壁：非绝热壁。



## 3.2 热平衡定律（热力学第零定律）

如果两个热力学系统中的每一个都与第三个热力学系统处于热平衡，则它们彼此间也一定处于热平衡。



## 3.3 第零定律的物理意义

- 1、平衡态的存在
- 2、一切互为热平衡的系统都具有一个共同的宏观性质，即存在一个共同的状态函数。



**证明：** 处于热平衡的物体有一共同的状态函数

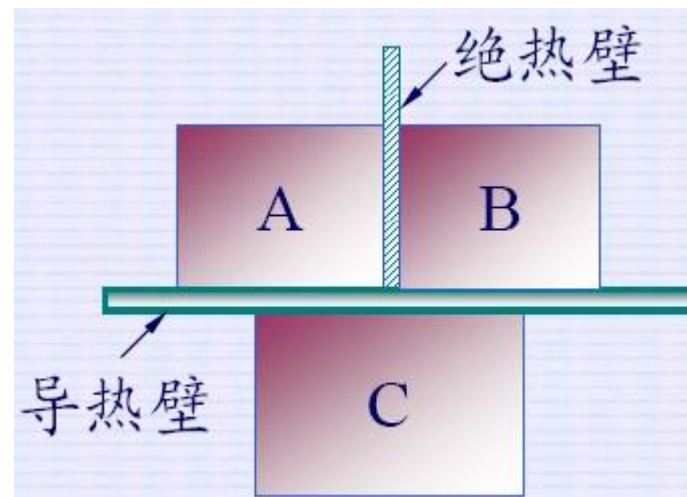
$A(p_A, V_A)$  与  $C(p_C, V_C)$  达到热平衡

$$\begin{aligned} f_{AC}(p_A, V_A; p_C, V_C) &= 0 \\ \rightarrow p_C &= F_{AC}(p_A, V_A; V_C) \quad (1) \end{aligned}$$

$B(p_B, V_B)$  与  $C(p_C, V_C)$  达到热平衡

$$\begin{aligned} f_{BC}(p_B, V_B; p_C, V_C) &= 0 \\ \rightarrow p_C &= F_{BC}(p_B, V_B; V_C) \quad (2) \end{aligned}$$

$$(1) = (2) \rightarrow F_{AC}(p_A, V_A; V_C) = F_{BC}(p_B, V_B; V_C) \quad (3)$$



A( $p_A, V_A$ ) 与 B( $p_B, V_B$ ) 达到热平衡:

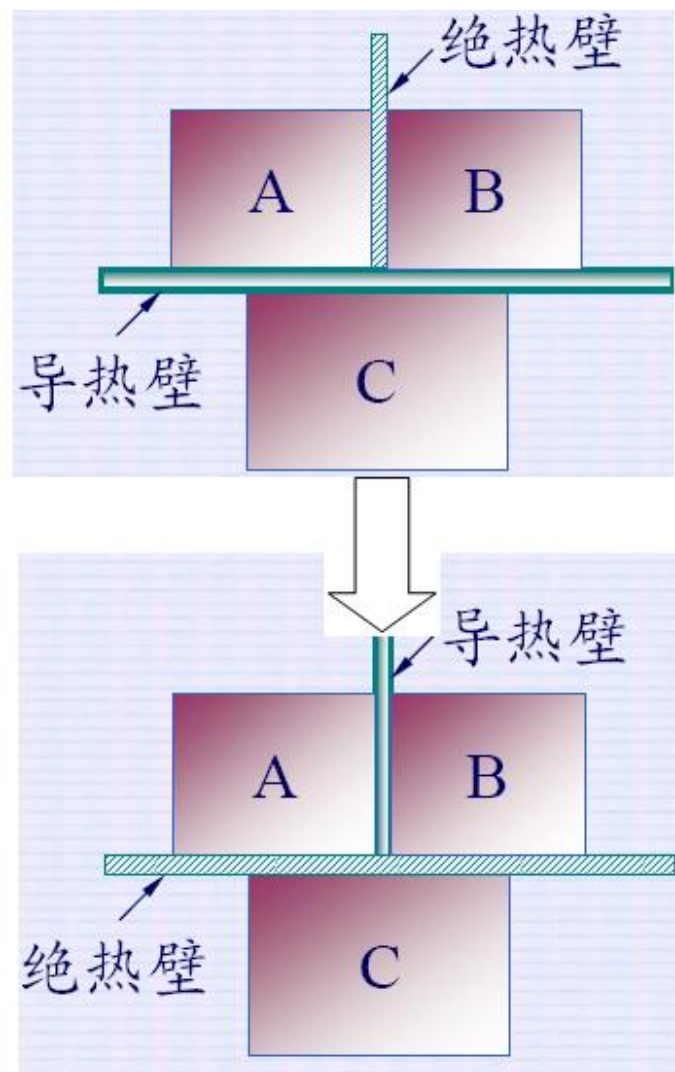
$$f_{AB}(p_A, V_A; p_B, V_B) = 0 \text{ 与 C 无关} \quad (4)$$

根据热平衡定律: (4) 式必须是  
(3) 式的必然结果:

$$F_{AC}(p_A, V_A; V_C) = g_A(p_A, V_A)\phi_C(V_C)$$

$$F_{BC}(p_B, V_B; V_C) = g_B(p_B, V_B)\phi_C(V_C)$$

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



✓上述证明可**推广**到更复杂的系统。

✓热平衡定律 → 温度的**定义**

✓热平衡定律 → **测量**温度的方法

### 3.4 温度

描述两个或多个相互间处于热平衡的热力学系统所具有的**共同态函数**。

$$T = g(P, V, \dots)$$

## 3.5 温标

### 温度的数值表示法

#### 3.5.1 经验温标及其三要素

**经验温标** 通过测温物质的某一随温度单调变化的性质来标度，这种温标称为经验温标。

比如：定容气体温度计，定压气体温度计

经验温标的**三要素**：

- 选择测温物质及其特性

- 选择固定点

- 规定测温物质的性质与温度的关系（如线性关系）

### 例一 定容气体温标:

a, 水的三相点:  $T_t = 273.16K, p = p_t$

问题: 三相点温度与水的冰点温度的差别?

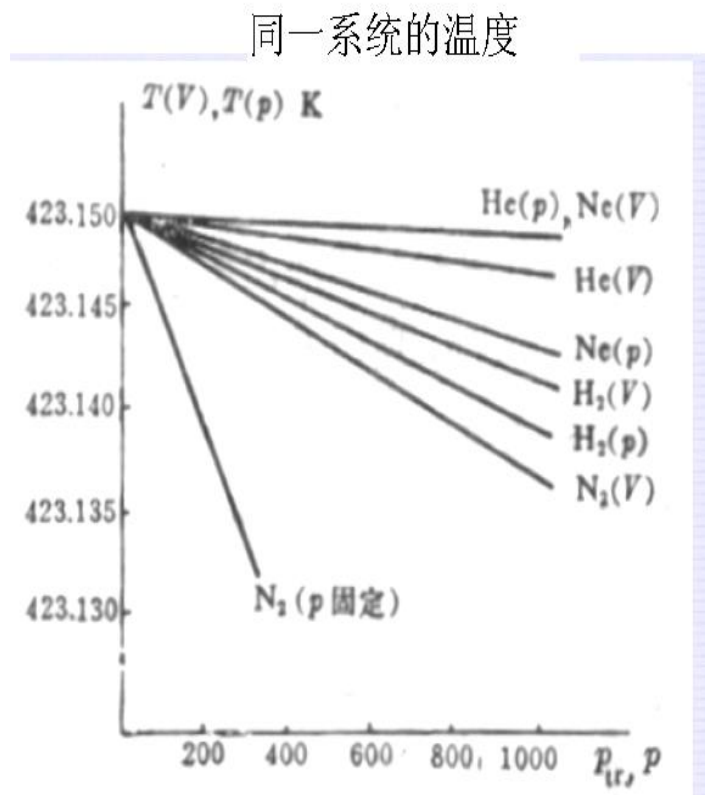
b, 温度T与压强的关系:  $T = \kappa p$

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

### 例二 定压气体温标:

$$T_p = \frac{V}{V_t} \times 273.16$$

- ✓同种气体的定容与定压温度计的测量会不同
- ✓不同气体的温度计测量会不同
- ✓当压强趋于零时, 测量则趋于一致!



### 3.5.2 理想气体温标

当气体**压强趋于零**时，用不同气体温度计标度同一系统的温度，其结果趋于一致，这一标度结果称为理想气体温标。

$$T = \lim_{p \rightarrow 0} T_p = \lim_{p \rightarrow 0} T_v$$

#### 理想气体

✓ **定义**：满足波义耳-马略特定律、阿伏伽德罗定律、焦耳定律的气体。

波义耳-马略特定律： $pV = C$

阿伏伽德罗定律：给定 $p, T$ ，摩尔数  $n \propto V$

焦耳定律：内能 $U$ 只与温度 $T$ 有关（详情见后）

✓ 气体 $p \rightarrow 0$ 时，可看成理想气体

✓ 从微观来讲：理想气体是忽略气体中分子之间相互作用的一个理想模型。

### 3.5.3 热力学温标

热力学第二定律 → 热力学温标（详情见后）

- ✓ 不依赖于测量物质
- ✓ 温度值：理想气体温标=热力学温标



### 3.5.4 热力学温标、摄氏温标、和华氏温标的关系

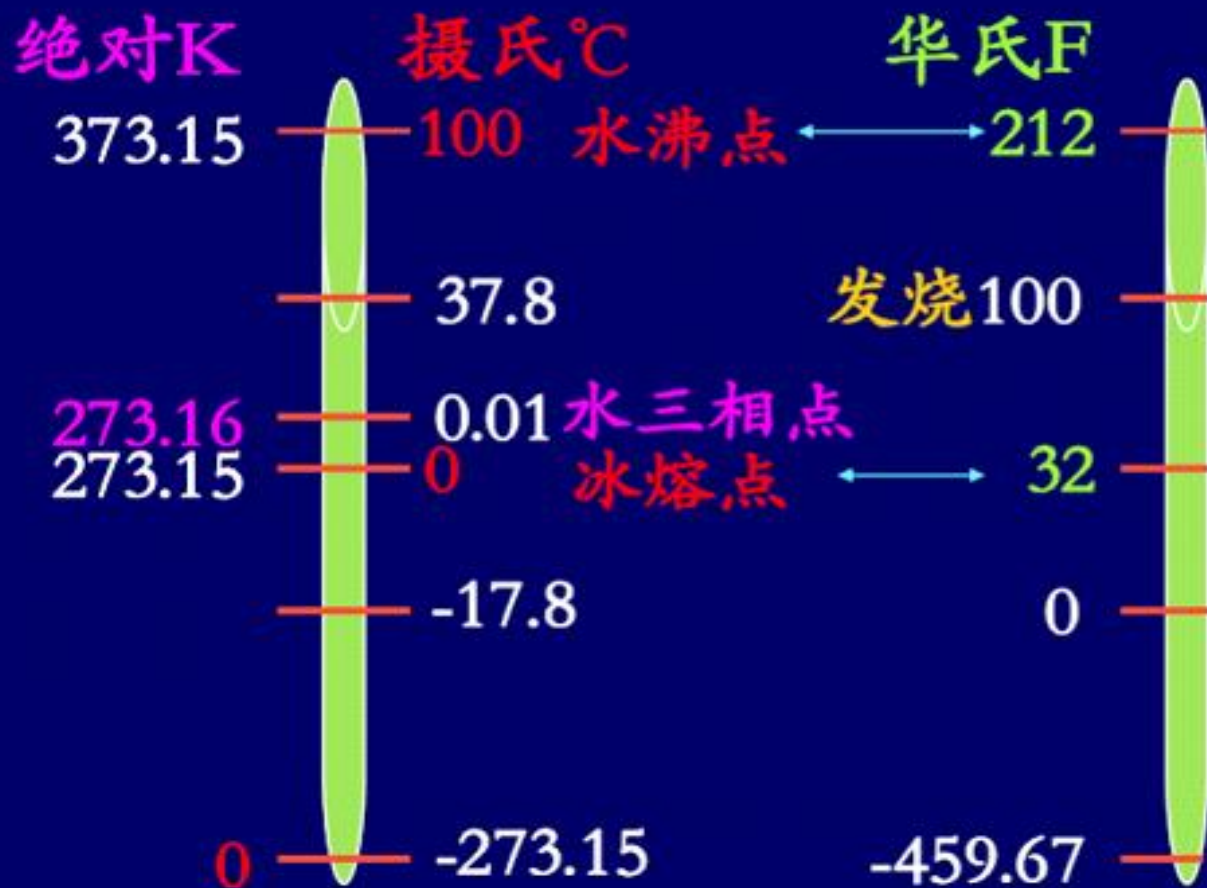
热力学温标 (K) 摄氏温标 (°C) :

$$T = t + 273.15$$

摄氏温标 (°C) 华氏温标 (F) :

$$t = \frac{5}{9} (F - 32)$$

# 常用温标



# 一些辅助信息

✓压强**P**的单位  $\text{Pa} = \text{N}/\text{m}^2$  (帕斯拉)

常用单位:  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$        $1 \text{ MPa} = 10^6 \text{ Pa}$

$m = 760 \text{ mmHg} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  (标准大气压)

$1 \text{ at} = 735.6 \text{ mmHg} = 9.80665 \times 10^4 \text{ Pa}$  (工程大气压, 1公斤的力垂直作用在1平方厘米的单位面积上所产生的压力)

$1 \text{ mmHg} = 133.3 \text{ Pa}$

✓常见温度计:

温度计	测温特性
液体温度计	液柱长度
定容气体温度计	气体压强
定压气体温度计	气体体积
铂电阻温度计	电阻
铂—铂铑热电偶温度计	热电动势

✓常见的一些实际温度值

表 1.1 一些实际的温度值

激光管内正发射激光的气体	<0K (负温度)
宇宙大爆炸后的 $10^{-43}\text{s}$	$10^{32}\text{K}$
氢弹爆炸中心	$10^8\text{K}$
实验室内已获得的最高温度	$6 \times 10^7\text{K}$
太阳中心	$1.5 \times 10^7\text{K}$
地球中心	$4 \times 10^3\text{K}$
乙炔焰	$2.9 \times 10^3\text{K}$
金的凝固点 *	1337.33K
铝的凝固点 *	933.473K
锡的凝固点 *	505.078K
月球向阳面	$4 \times 10^2\text{K} (127^\circ\text{C})$
地球上出现的最高温度 (利比亚)	331K ( $58^\circ\text{C}$ )
吐鲁番盆地最高温度	323K ( $50^\circ\text{C}$ )
水的三相点 *	273.16K ( $0.01^\circ\text{C}$ )
地球上出现的最低温度 (南极)	185K ( $-88^\circ\text{C}$ )
月球背阴面	90K ( $-183^\circ\text{C}$ )
氮的沸点 (1atm) ①	77K
氧的三相点 *	54.3584K
氢的三相点 *	13.8033K
氮的沸点 (1atm)	4.2K
星际空间	2.7K
实验室内已获得的最低温度: 核自旋冷却法	$2 \times 10^{-10}\text{K}$
激光冷却法	$2.4 \times 10^{-11}\text{K}$

# 温度到底是什么意思？！

- 用温度计测出来的东西？冷热？
- 把两个接触了足够长时间的物体（热平衡）所共有的东西叫做温度  
热平衡 → 温度
- 力学平衡定义了什么？力学平衡中什么是共有的？  
→ 压强
- 扩散平衡定义了什么？扩散平衡中什么是共有的？  
→ 化学势

# 温度到底是什么意思？！

- 温度表示传热的趋势
- 那压强又表示什么？化学势又表示什么？
- 压强  $\rightarrow$  膨胀趋势
- 化学势  $\rightarrow$  扩散趋势

# 温度到底是什么意思？！

- 微观解释——考虑理想气体  
**温度是微观粒子平均平动能的度量**
- 为了说明这一点，我们先由分子动理论计算压强，而计算压强就要先回顾一下速度分布的概念：

$$dN = Nf(\vec{v})d^3\vec{v} \qquad f(\vec{v}) = \frac{1}{N} \frac{dN}{d^3\vec{v}}$$

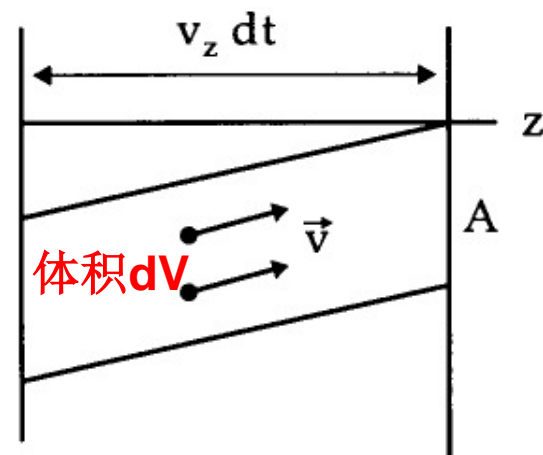
- 下面再考虑容器中理想气体对容器壁的压强  
(热学学过，这里简单推导)

$dV$ 体积内速度在 $\vec{v} \sim \vec{v} + d^3\vec{v}$ 的粒子数:

$$dN = N \frac{dV}{V} f(\vec{v}) d^3\vec{v}$$

假设完全弹性碰撞， $dt$ 时间内，速度在 $\vec{v} \sim \vec{v} + d^3\vec{v}$ 的粒子对面积为 $A$ 的容器壁的冲量为：（ $dV$ 之外的粒子无贡献）

$$dF_A dt = 2mv_z dN = 2N m v_z^2 f(\vec{v}) d^3\vec{v} \frac{A dt}{V}$$



$$dV = A v_z dt$$

对所有可能速度积分，得压强：

$$p = \frac{1}{A} \int dF_A = \frac{N}{V} \int_{-\infty}^{+\infty} dv_x \int_{-\infty}^{+\infty} dv_y \int_0^{+\infty} dv_z f(\vec{v}) 2m v_z^2$$



进一步，气体无流动， $f(\vec{v})$ 只与 $|\vec{v}|$ 有关，故有  
 $\int_0^\infty dv_z = \frac{1}{2} \int_{-\infty}^\infty dv_z$ ，即：

$$pV = mN \int_{-\infty}^{+\infty} d^3\vec{v} f(\vec{v}) v_z^2$$

由于气体运动的各向同性：

$$\int_{-\infty}^{+\infty} d^3\vec{v} f(\vec{v}) v_z^2 = \langle v_z^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle$$

最后得到：
$$pV = mN \frac{1}{3} \langle \vec{v}^2 \rangle = \frac{2}{3} N \langle \varepsilon_{kin} \rangle$$

这里 $\langle \varepsilon_{kin} \rangle$ 是粒子的平均动能

- 将上面的结果与理想气体状态方程对比

$$pV = NkT \quad (k \text{ 是波尔兹曼常数})$$

- 我们立即得到：

$$\langle \varepsilon_{kin} \rangle = \frac{3}{2} kT$$

- 即  $kT$  恰巧是理想气体中一个粒子平均动能的度量，以后能均分定理的一节中我们将看到这结果并不限于理想气体，可被推广。

# 麦克斯韦速度分布

- 前面说过,  $f(\vec{v})$  只与  $|\vec{v}|$  有关, 故将分布函数写成  $f(\vec{v}^2)$  的形式,  $f(\vec{v}^2) = f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$
- 另一方面, 我们可以假设每一分量  $v_x$ 、 $v_y$ 、 $v_z$  的速度分布函数彼此独立, 即有

$$f(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) = f(v_x^2)f(v_y^2)f(v_z^2)$$

- 指数函数符合上式的数学形式, 我们猜测:

$$f(\vec{v}^2) = C e^{-a\vec{v}^2}$$

- 附加题1.3 对理想气体求  $C$  和  $a$

## 4 物态方程

### 4.1 定义

给出温度和状态参量之间的函数关系的方程

简单系统:  $f(P, V, T) = 0$

一般系统:  $f(P, V, x_1, x_2, \dots, x_n, T) = 0$

- ✓ 重要性: 应用热力学理论研究实际问题, 往往要用到物态方程!
- ✓ 不同物质的物态方程一般是不同的。
- ✓ 物态方程无法由热力学理论推导出来。
  - 一般由实验测定
  - 原则上, 统计物理可以推导出物态方程

## 4.2 几个与物态方程有关的物理量

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

✓  $\alpha$  可正可负

定容压力系数:  $\beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$

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

三者关系:  $\alpha = \beta \kappa_T p$

(附加题1.4)

## 4.3 全微分，偏微分的性质

全微分性质：

若  $dA = P(x, y)dx + Q(x, y)dy$  , 则

(1), Cauchy-Riemann 条件:  $\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y$

(2), Newton-Lebnitz 积分:  $\int_a^b dA = A(x_b, y_b) - A(x_a, y_a)$

偏微分性质：

若  $F = F(x, z), z = z(x, y)$  , 则  $\left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial F}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x$  (传递公式)

若  $f(x, y, z) = 0$  , 则：

(1), 循环公式:  $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -1$

(2), 互逆公式:  $\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = 1$

## 循环和互逆两公式的证明

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

$$\Rightarrow \begin{cases} x = x(y, z) \\ y = y(x, z) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \\ dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \end{cases}$$

$$\Rightarrow dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left[\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz\right] + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$$

$$\Rightarrow \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z - 1\right] dx + \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right] dz = 0$$

因为  $x, z$  是独立的两个变量，所以

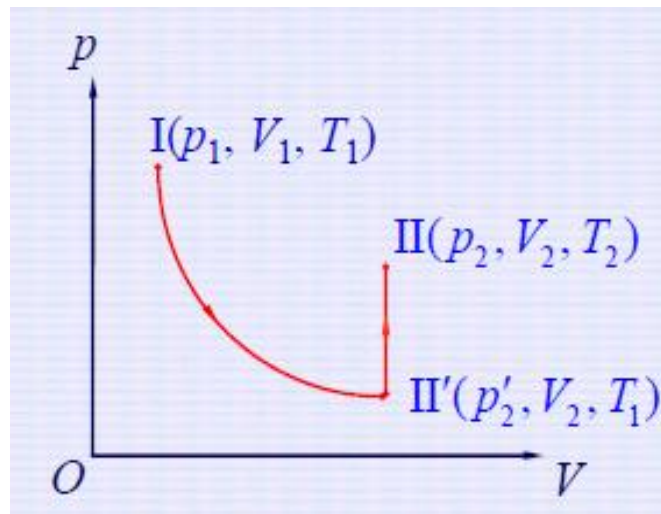
$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 0, \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z - 1 = 0$$

证毕！

## 4.4 气体的状态方程

理想气体  $PV = nRT$

推导使用右图所示过程，用到玻意尔定律、阿伏伽德罗定律、理想气体温标的定义。



阿 氏 定 律：在相同温度和压强下，1 mol的任何气体所占的体积都相同

$$p_0 = 1 \text{ atm}, T_0 = 273.15 \text{ K} \Rightarrow V_{m_0} = \frac{V_0}{n} = 22.414 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{mol}$$

玻意尔定律：  $p_1 V_1 = p_2' V_2$       据理想气体温标定义有：  $\frac{p_2'}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$

$$\Rightarrow \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \Rightarrow \frac{PV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0} = n \frac{P_0 V_{m_0}}{T_0} = nR$$

$$(R = \frac{p_0 V_{m_0}}{T_0} = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$



## 非理想气体

范德瓦尔斯方程

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

其中a、b由实验确定。

昂尼斯方程

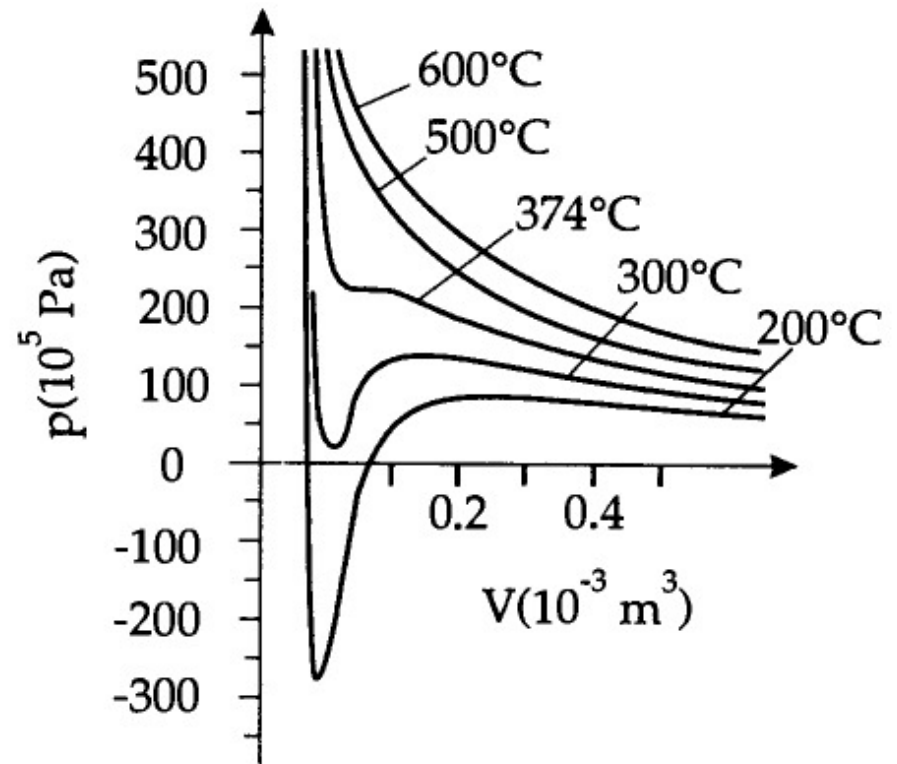
$$p = \frac{RT}{V_m} \left(1 + \frac{B(T)}{V_m} + \frac{C(T)}{V_m^2} + \dots\right)$$

其中B(T)、C(T)称作第二、三...位力系数。

**附加题1.5**，满足范德瓦尔斯方程的气体的位力系数

# p-V图上的等温线

- 理想气体的等温线是双曲线， $p$ 随 $V$ 的增加单调减小
- 非理想气体（满足范德瓦尔斯方程）的等温线在某些温度并不单调
- 右图采用水的最优常数 $a, b$
- 非单调  $\rightarrow$  不稳定
- 负压强？



## 4.5 简单固体和简单液体

$$\begin{aligned} V(T, P) &\approx V(T_0, 0) + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{T=T_0, p=0} (T - T_0) + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{T=T_0, p=0} (p - p_0) \\ &= V(T_0, 0)[1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T(p - p_0)] \end{aligned}$$

## 4.6 顺磁性固体

一般磁性物质  $f(M, H, T) = 0$

顺磁性物质（居里定律）  $M = \frac{CH}{T}$

**例1.1** 已知某系统  $\alpha = \frac{R}{pV}$ ,  $\beta = \frac{1}{T}$ , 求该系统物态方程

**解:**  $V = V(p, T)$

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

$$= V\alpha dT - V\kappa_T dp = \frac{R}{p} dT - V \frac{\alpha}{\beta p} dp = \frac{R}{p} dT - \frac{RT}{p^2} dp$$

$$= d\left( \frac{RT}{p} \right) \quad \Rightarrow V = \frac{RT}{p} + C$$

**例1.2** 已知某系统  $\alpha = \frac{1}{T} \left( 1 + \frac{3a}{VT^2} \right)$ ,  $\kappa_T = \frac{1}{p} \left( 1 + \frac{a}{VT^2} \right)$ , 求该系统物态方程。(其中  $a$  为常量)

**解** 用类似上题方法可得

$$pV = bT - \frac{ap}{T^2}$$

例1.3 计算范氏气体的 $\alpha$ 、 $\beta$ 。

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

$$\left[-\frac{2a}{V_m^3}(V_m - b) + p + \frac{a}{V_m^2}\right]\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = R$$

$$\Rightarrow \alpha = \frac{1}{V_m}\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p = R\left[pV_m - \frac{a}{V_m} + \frac{2ab}{V_m^2}\right]^{-1}$$

$$(V_m - b)\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m} = R$$

$$\Rightarrow \beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_m} = \frac{R}{P(V_m - b)}$$

# 本章框架

- 热力学系统的状态参量描述。

致力于用少数几个的宏观参量来描述，

而不考虑大量微观粒子的运动方程。

- 热力学第零定律及温度的定义。
- 物态方程（宏观状态参量的关系）。