

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， 电磁学性质， 化学性质等等。

✓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，实际上就已经不是研究客观物体本身了，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

✓对不同的假想体系具体考虑某一方面的性质，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、化学反应体系等等。基本规律也适用于这些广泛的体系，不需要简化！

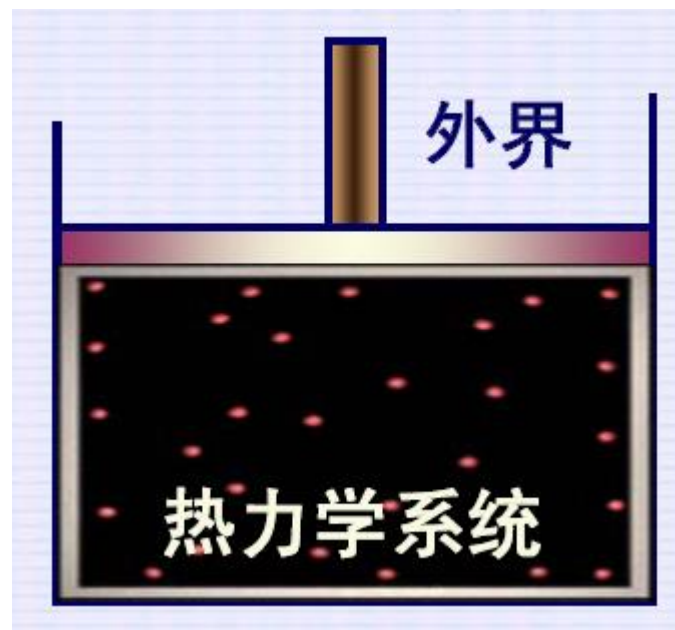
2 热力学平衡态及其描述

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

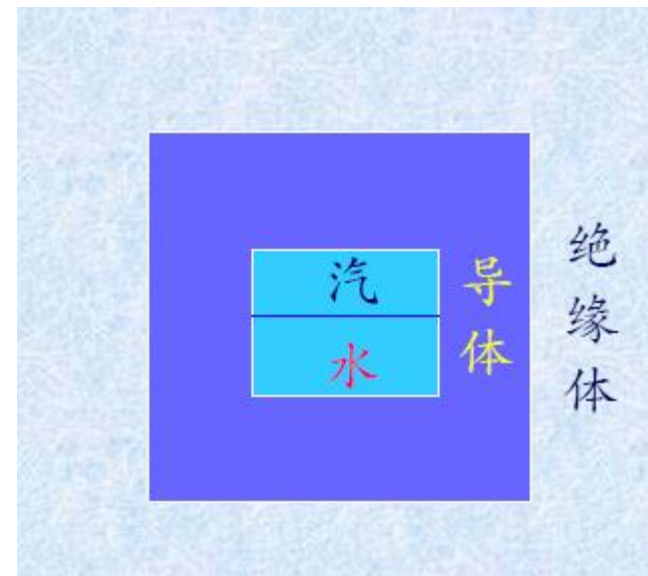
✓ 孤立系是一个理想的极限概念

✓ 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

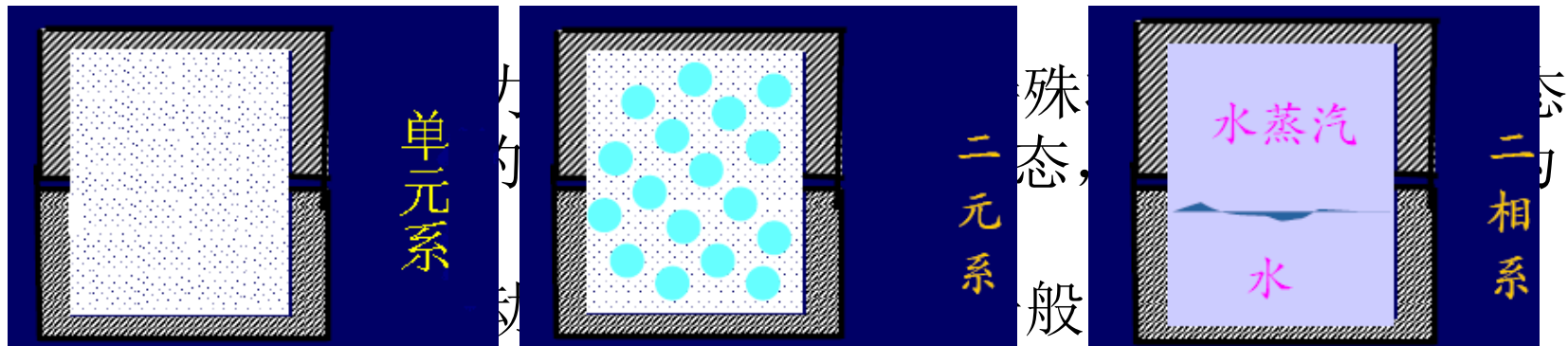
单元系：系统中只包含一种化学组分

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。



✓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

（参见汪志诚书1.3，1.5两节）

2、还要求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（附加作业题）

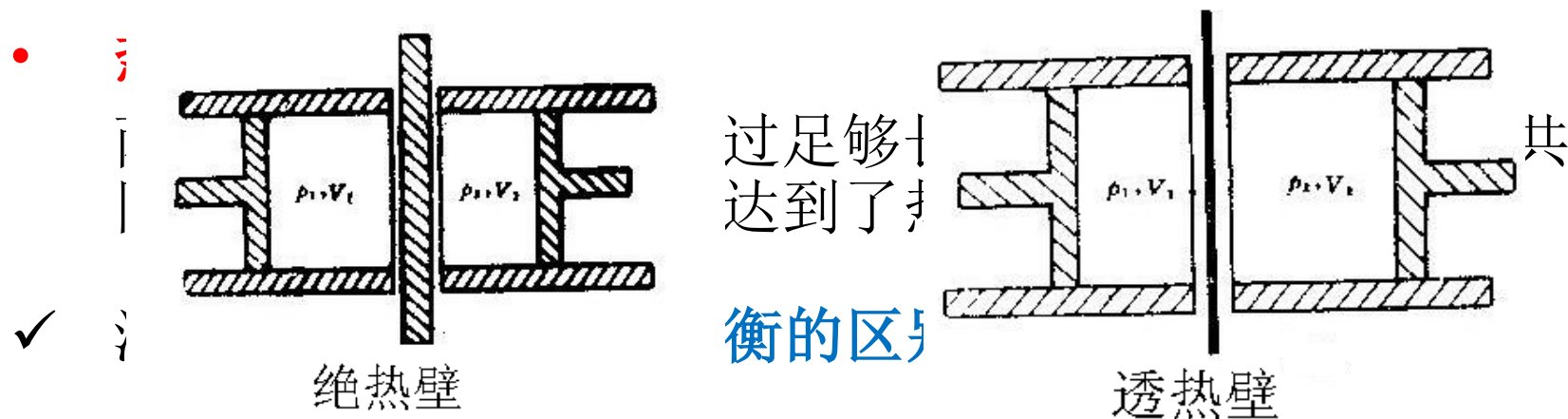
3 热平衡定律和温度

3.1 热平衡

- 绝热壁及透热壁

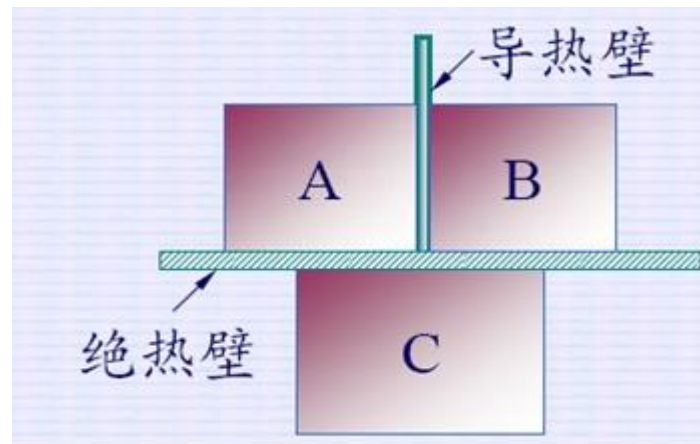
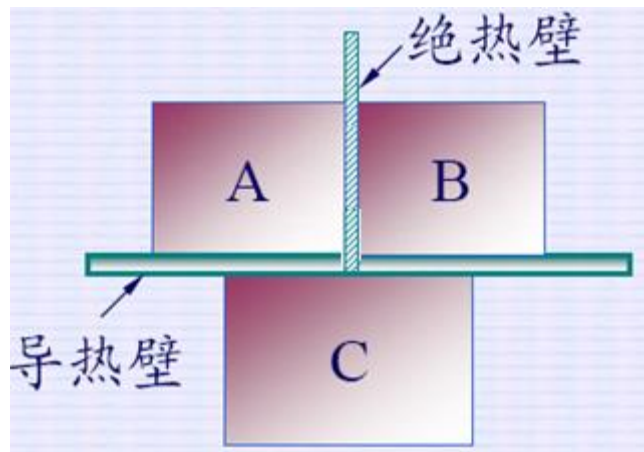
绝热壁：两个物体通过器壁接触（无物质交换，不考虑电磁作用），若两物体的状态可以**完全独立改变**，则器壁称为绝热壁（无热量交换）。

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

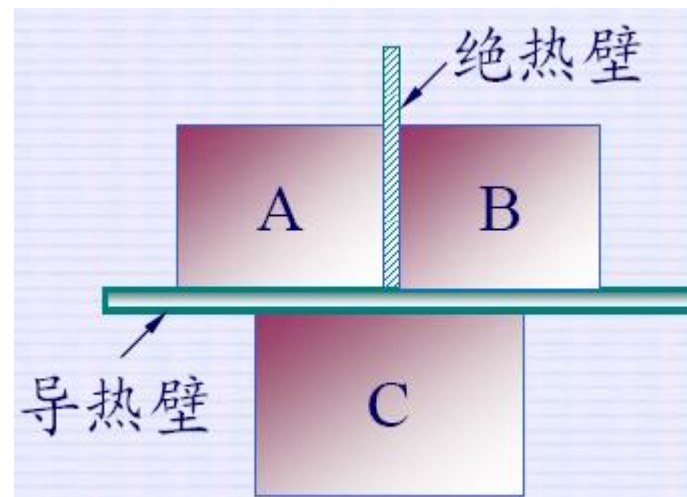
$A(p_A, V_A)$ 与 $C(p_C, V_C)$ 达到热平衡

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

$B(p_B, V_B)$ 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:

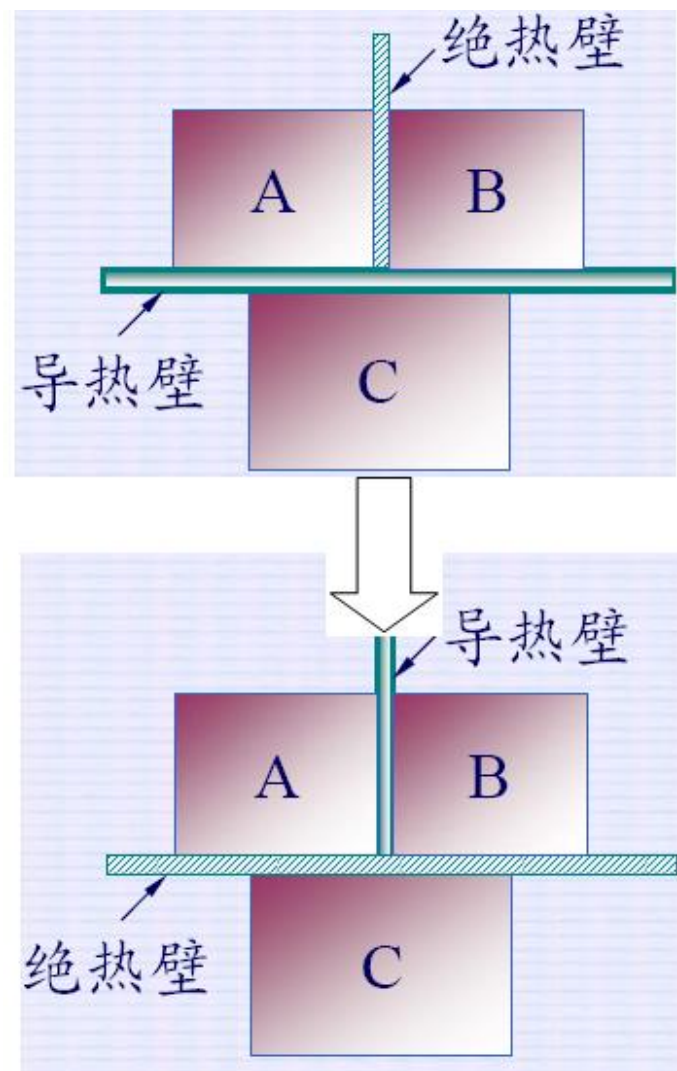
$$f_{AB}(p_A, V_A; p_B, V_B) = 0 \text{ 与 C 无 (4) 关}$$

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