9 热力学第零定律

在这一节，我们将给出热力学第零定律，并引入经验温度、物态方程、理想气体温标等概念。

9 .1 热力学第零定律、经验温度

定律 9 .1 (热力学第零定律) *如系统 A、B 分别与处于恒定状态下的系统 C 达到热平衡，则 A、B 彼此也是热平衡的。*

该定律表明热平衡是一种等价关系，具有传递性。一般而言，并不是所有的“关系”都具有传递性。x=z 和 y=z，则 x=y，所以 = 具有传递性；显然，x>z 和 y>z，你无法得出 x>y 或 y>x，> 则不具有传递性。另外，作为一个自然法则，热力学第零定律所阐述的，是物理世界的本质之一，而不是从某些更基本的假设推演出来的。

由热力学第零定律，我们可引入一状态函数，即经验温度，用来描述热平衡关系。为简单起见，设想有三个（两参量的）热力学系统，记为系统 1、2 和 3，系统的状态参量分别为：(p_1, V_1)、(p_2, V_2) 和 (p_3, V_3)。我们选择系统 3 处于状态 (p_3, V_3) 时为参考态，当系统 1 与系统 3 通过热接触达到热平衡，在整个过程中让参考态固定不变，如选定 p_1 为一给定值时，那么 V_1 的值必然为一确定的值。也就是说，这四个状态参量之间有某种固定的关系。这种关系可表示为：

$$F_1(p_1, V_1, p_3, V_3) = 0 \tag{9 .1}$$

当系统 2 和 3 热平衡时，同理有：

$$F_2(p_2, V_2, p_3, V_3) = 0 \tag{9 .2}$$

一般地，由方程(9 .1)和(9 .2)可解得 p_3：

可参看隐函数定理，之所以考虑 p_3 是为后面的推导服务的，当然也可以选择其它状态参量。

$$\begin{aligned} p_3 &= f_1(p_1, V_1, V_3) \\ p_3 &= f_2(p_2, V_2, V_3) \end{aligned}$$

于是有

$$f_1(p_1, V_1, V_3) = f_2(p_2, V_2, V_3) \tag{9 .3}$$

由(9 .3)可解得

$$p_1 = g(V_1, p_2, V_2, V_3) \tag{9 .4}$$

但是由热力学定律可知，当系统 1、2 分别与系统 3 热平衡时，系统 1 和 2 彼此之间也是热平衡的，同理有

$$F_3(p_1, V_1, p_2, V_2) = 0 \tag{9 .5}$$

由(9 .5)可解得

$$p_1 = h(V_1, p_2, V_2) \tag{9 .6}$$

等式(9 .6)表明 p_1 只依赖于变量 V_1、p_2 和 V_2，这意味着等式(9 .4)中的 V_3 不会出现（换句话说，p_1 是关于 V_3 的常数函数，即 $\frac{\partial p_1}{\partial V_3} = 0$）；由此，我们可以推断之前等式(9 .3)中的 V_3 可以被消除，等式(9 .3)可简化为

例如等式(9 .3)中的函数 f_1 和 f_2 为以下的形式：

$$\begin{aligned} f_1 &= \Phi_1(p_1, V_1)\varepsilon(V_3) + \eta(V_3) \\ f_2 &= \Phi_2(p_2, V_2)\varepsilon(V_3) + \eta(V_3) \end{aligned}$$

$$\Phi_1(p_1, V_1) = \Phi_2(p_2, V_2) \tag{9 .7}$$

此式表达了系统 1 和 2 达到热平衡的条件。

以上形式上的数学论证表明：对每个系统，存在一个关于该系统状态的函数，当这些系统彼此热平衡时，相应的函数取值相同。因此，对任一热力学系统有

$$\Theta = \Phi(p, V) \tag{9 .8}$$

方程(9 .8)称作该系统的物态方程，其中 Θ 为经验温度（简称温度）。

(9 .8)中的 (p, V) 仅代表系统的状态参量，其种类和数目不尽相同，这依赖于具体系统；另外，在某给定的经验温度下，Φ 的函数形式也依赖于具体系统，见例9 .1。物态方程有时也可以表示为 $\Psi(\Theta, p, V) = 0$ 的形式。

一旦物态方程(9 .8)确定下来，换句话说，Φ 的函数形式一旦确定下来，这其实也意味着选定了一种经验温度。关于这一点，该如何理解？由前面的讨论可知，当系统 1 和 2 热平衡时，有等式(9 .7)成了，也就是

$$\Theta = \Phi_1(p_1, V_1) \tag{9 .9}$$

$$\Theta = \Phi_2(p_2, V_2) \tag{9 .10}$$

方程(9 .9)和(9 .10)分别为系统 1 和 2 的物态方程，对该经验温度 Θ，如果系统 1 和 2 不“相同”，Φ_1 和 Φ_2 的函数形式是不一样的。如果令 $\Theta' = F(\Theta)$，那么有

一般地，F 应为一对一的映射。

$$\Theta' = \Phi'_1(p_1, V_1) = F(\Phi_1(p_1, V_1)) \tag{9 .11}$$

$$\Theta' = \Phi'_2(p_2, V_2) = F(\Phi_2(p_2, V_2)) \tag{9 .12}$$

这时，我们就定义了新的温度 Θ'；显然，物态方程也发生了变化，即 Φ'_1（Φ'_2）的函数形式不同于 Φ_1（Φ_2）了。简言之，我们可以定义多种经验温度。

例 9 .1 考虑以下三个热力学系统：(A) 压强为 P 体积为 V 的气体；(B) 处于磁场 B 中磁化强度为 M 的顺磁体；(C) 长度为 L 内部张力为 F 的弦。实验发现当系统 (A) 和 (C)、(A) 和 (B) 达到热平衡时，三者的状态参量 (P, V)、(B, M) 和 (F, L) 满足以下关系：

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b)(L - L_0) - c[F - K(L - L_0)] = 0$$

$$(P + \frac{a}{V^2})(V - b)M - dB = 0$$

由此，我们可以定义温度

$$\Theta = (P + aV^{-2})(V - b) = c(F(L - L_0)^{-1} - K) = dB/M$$

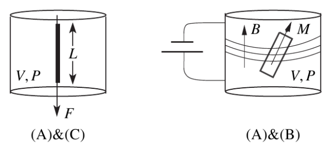

图 26: 例9 .1示意图

9 .2 温度计的实现、温度的标度

温度计的实现需要三个要素：测温物质、测温属性和标度法。以理想气体温度计为例（见下节），理想气体就是测温物质；如果考虑的是定容气体温度计，压强为测温属性（对定压气体温度计，容积为测温属性）。

标度法指的是温度的标度法 (以后简称温标)，无非是对系统所处热平衡态赋予温度值的方法。由物态方程(9 .8)可知，如选择 p 为测温属性，则有

$$\Theta = \Phi(p, V_0) = f(p) \tag{9 .13}$$

标度法其实就是选定 f 的函数形式；如果我们令

一般地，f 为一对一的映射；通常，对所谓越“热”的状态赋予越大的温度值，以便与我们对“热”的直观印象相一致。

$$T = g(\Theta) = g \circ f(p) \tag{9 .14}$$

那么就得到了一个新的温标。如果令 $g = \alpha f^{-1}$（f^{-1} 为 f 的反函数，α 为常数），则

$$T = \alpha p \tag{9 .15}$$

(9 .15)就是所谓的线性标度法——即定义温度为测温属性的线性函数。

9 .3 理想气体温标

实验发现：对固定容积的气体，其压强随着“温度的上升”而增加。鉴于此，我们用压强的比率来定义温度的比率是合理的。当气体分别与处于沸点和冰点的水接触达到热平衡时，于是有：

该说“热度的上升”，因为此时温度还被没确定。

$$\frac{T_s}{T_i} = \frac{p_s}{p_i} \tag{9 .16}$$

其中下标 s 和 i 分别是指水的沸点和冰点[4]。如果在（图 27）容器 B 中分别装几种气体，比如氦、氧、氢等，实验发现，只要气体足够稀薄，我们会得到几乎完全一样的 p_s/p_i 比值（图 28）：

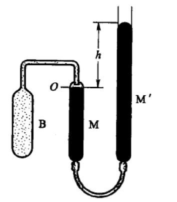

图 27: 定容气体温度计

$$\frac{T_s}{T_i} = \lim_{p_i \to 0} \frac{p_s}{p_i} = 1.36609 \tag{9 .17}$$

该方程还不能完全确定温标，为此，我们还需要一个关系式：

$$T_s - T_i = 100K \tag{9 .18}$$

其中 K 为温度单位。由方程(9 .17)和(9 .18)可得：

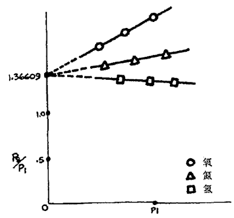

图 28: 在压强（密度）极低的极限时，所有气体的 p_s/p_i 值会汇集到同一点。

$$T_i = 273.16K, \quad T_s = 373.16K \tag{9 .19}$$

于是，对于其它任何温度 T，由其相应的压强 p，有：

$$T = T_i \lim_{p_i \to 0} \frac{p}{p_i} = 273.16K \lim_{p_i \to 0} \frac{p}{p_i} \tag{9 .20}$$

式(9 .20)中 $\lim\limits_{p_i \to 0}$ 表示气体足够稀薄，也就是当气体在冰点时通过对容器抽气使得气压趋向于零，从而容器内的气体变的足够稀薄。根据之后更精确的测量，此式被替换为

$$\boxed{T = T_{tp} \lim_{p_{tp} \to 0} \frac{p}{p_{tp}} = 273.16K \lim_{p_{tp} \to 0} \frac{p}{p_{tp}}} \tag{9 .21}$$

下标 tp 表示水的三相点（triple point）——固态、液态和气态共存状态下的温度，该状态下的温度很稳定。三相点对应 $T_{tp} = 273.16K$，而水的冰点和沸点被修正为 $T_i = 273.15K$ 和 $T_s = 373.15K$。

方程(9 .21)就定义了所谓的理想气体温标;与 (9 .15)比较,可知(9 .21)符合线性标度法，即温度 T 为压强 p 的线性函数。如果对 T 作变化

$$t = f(T) = (T/K - 273.15)\,^\circ\mathrm{C} \tag{9 .22}$$

那么就得到了摄氏温标。

9 .4 理想气体物态方程

我们先列举关于理想气体的两条实验定律：

定律 9 .2 (波意耳定律) 当一定量气体的温度保持不变时，其压强和体积的乘积为一常量（该常量依赖于温度）：

$$pV = C_1(T) \tag{9 .23}$$

[4]是 1 个大气压下的水的沸点和冰点。

定律 9 .3 (查理定律) 当一定量气体的压强保持不变时，其体积与温度之比为一常量（该常量依赖于压强）:

$$V/T = C_2(p) \tag{9 .24}$$

(9 .24)中的 T 为理想气体温标，而 (9 .23)中的 T 可以不是。

由(9 .23)和(9 .24)可推得:

$$C_1(T)/T = pC_2(p) = C \tag{9 .25}$$

于是，我们得到:

$$\frac{pV}{T} = C \tag{9 .26}$$

常量 C 依赖于气体的量。

定律 9 .4 阿伏加德罗定律：同温同压下，相同体积的任何气体含有相同的分子数。

结合阿伏加德罗定律和方程(9 .26)，我们定义普适气体常量:

$$R = \left[\frac{pV}{T}\right]_m \tag{9 .27}$$

下标 m 表示 1 摩尔。对 ν 摩尔气体，方程(9 .26) 中的常量 C 显然等于 νR，故有

$$\boxed{\frac{pV}{T} = \nu R} \tag{9 .28}$$

方程(9 .28)称为理想气体的物态方程。[5]

[5] 又称为理想气体定律。