

热力学与统计物理

Thermodynamics and Statistical Physics

第一章 热力学的基本规律

CH.1 The Basic Laws of Thermodynamics

刘世东

Shidong Liu

School of Physics and Physical Engineering
Qufu Normal University



April 10, 2023

本章目录

- 1 热力学系统的平衡态及其描述
- 2 热平衡定律和温度
- 3 物态方程
- 4 功
- 5 热力学第一定律
- 6 热容量与焓
- 7 理想气体的内能
- 8 理想气体的绝热过程
- 9 理想气体的卡诺循环
- 10 热力学第二定律
- 11 卡诺定理
- 12 热力学温标
- 13 克劳修斯等式和不等式
- 14 熵和热力学基本方程
- 15 理想气体的熵
- 16 热力学第二定律的数学表述
- 17 熵增加原理的简单应用
- 18 自由能和吉布斯函数
- 19 本章总结

基本概念或专业术语

Basic Concepts or RT Terminology

(热力学) 系统/外界

系统(System): 热力学的研究对象 (大量粒子组成), 可以是一容器气体, 一块金属, 电磁场等.

外界(Surrounding): 与所研究系统存在相互作用的周围环境, 如交换质量或者能量等.

系统分类—系统与外界是否存在质量或者能量交换.

闭合系统(Closed System): 与外界没有质量交换, 但是可以有能量交换;

开放系统(Open System): 与外界既有质量交换, 又有能量交换;

孤立系统(Isolated System)¹: 与外界既没有质量交换, 又没有能量交换.

¹简称孤立系或孤系, 是一个理想概念/模型, 类似理想气体, 质点, 刚体等

平衡态 (Equilibrium State)

不受外界影响的情况下, (足够长时间后) 系统的宏观性质不随时间变化的状态² (NOTE: 是一种动态平衡—分子热运动 — 涨落).

系统从初态 (非平衡) 到达某平衡态所经历的时间称为弛豫时间 (Relaxation Time)³, 期间经历的是输运过程 (Transport Process).

平衡态判据 (Criteria of Equilibrium State)

判据: 是否存在粒子流或者热流.

一般无外场的情况下: 同时达到热平衡, 力学平衡和化学平衡的系统处于平衡态. 换句话说: 非平衡态系统内部存在某个或某些宏观量的梯度.

描述: 状态参量 (State Variables) (变数)

为描述系统的宏观性质而引入的物理量, 如压强 p —力学参量, 体积 V —几何参量, 温度 T —(热学参量), 物质的量 n —化学参量等.

简单系统: 只需要体积 V 和压强 p 两个状态参量描述的系统.

²孤系而言, 宏观性质不再变化时处于平衡态. 是一个理想模型

³弛豫时间与准静态过程之间存在联系

(状) 态函数 (State Function)

系统处于平衡态后, 系统的宏观性质可以用其他有限个独立状态参量唯一确定, 因此可以将描述这样的宏观性质的物理量称之为态函数, 如内能 U , 焓 H , 熵 S 等.

热力学的任务: 寻找各宏观量与状态参量之间的函数关系.

态函数数学形式上可以写成精确的全微分或者闭合路径积分为 0, 而过程量 (功, 热量) 则不可: 如

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial V} dV$$

或者

$$\oint dU = 0$$

为与态函数微分区分, 过程量的微分形式用 \bar{d} 表示, 如元功: $\bar{d}A$

强调: 本课程中涉及到的态函数只与状态参量当时的数值确定, 与系统的历史经历无关.

广延量和强度量

广延量(Extensive Variable): 正比于质量的物理量, 如体积 V , 内能 U .

强度量(Intensive Variable): 与质量无关的物理量, 如温度 T , 压强 p .

一般, 广延量用大写字母表示, 强度量用小写字母表示⁴.

广延量与强度量的转换

广延量与强度量之间可以相互转换. 广延量除以质量得到强度量, 有时称之为比
X. 如比热 (容) c , 比内能 u

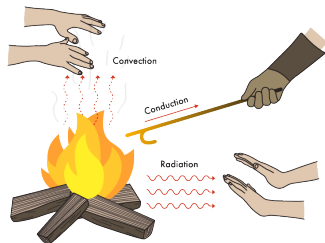
$$c = \frac{C}{m}, \quad u = \frac{U}{m}$$

⁴温度 T 是个例外, 誓与时间 t 区分; 与磁有关的基本上都属于例外的范畴

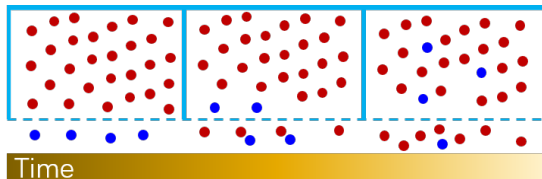
改变系统状态的方法

热学涉及到的系统一般只有闭合系统，因此改变系统的状态只涉及两种：

- 做功：体积功，表面积功，电磁功等；
- 热交换：有 3 种——
 传导(Conduction)，
 对流(Convection)，
 辐射(Radiation)。



但是，对于开放系统，还有一种是物质交换 (质量交换, 粒子交换)



三个热力学常数

普适气体常量 R (Universal Constant of Gases)

$$R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

阿伏伽德罗常数 N_a (Avogadro's Number)

$$N_a = 6.02 \times 10^{23} \text{ /mol}$$

玻尔兹曼常量 k (Boltzmann's Constant)

$$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

三者存在如下关系:

$$R = N_a k$$

本课程, 如无特殊说明, 使用国际单位制.

热力学第零定律

the Zeroth Law of Thermodynamics

热力学第零定律⁵

如果系统 A 和 B 分别与系统 C 处于热平衡, 那么 A 和 B 也处于热平衡.

绝热壁(Adiabatic Wall): 系统与外界不能进行热交换;

透热壁(Diathermal Wall): 系统与外界可以自由进行热交换; 若两物体通过透热壁接触, 称之为热接触.

热力学第零定律的意义

- 1 定义温度⁶——一切互为热平衡的系统具有的相同的宏观性质;
- 2 提供判断温度是否相同的依据.

⁵也叫热平衡定律

⁶要不要推导一下如何定义的?!

温度

Temperature

温度是热力学中的核心概念, 它随着热力学第零定律的提出而被更深入的理解; 是一个强度量.

对温度的理解可以归纳如下:

- 1 反映物体的冷热程度;
- 2 表征分子热运动的剧烈程度, 数学表达 $\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}kT$

为定量描述温度的大小/高低, 须引入**温标(Temperature Scale)**, 如理想气体温标, 热力学温标等, 测量温度数值大小的工具称之为温度计.

热力学的标准温标: **热力学温标**—不依赖于测温物质和测温属性. 热力学温标确定的温度为**热力学温度**, 单位 **K**, 值恒正. 热力学温度与摄氏温度 ($^{\circ}\text{C}$) 之间的关系

$$T = t + 273.15$$

注意: 273.15K 为水的冰点(**Ice point**), 水的三相点(**Triple point**) 是 273.16K, 即 0.01°C .

物态方程

Equations of State

定义: 处于平衡态的系统的状态参量之间的函数关系, 一般写作

$$f(T, p, V) = 0 \quad (1)$$

注意:

- 1 物态方程通常由实验总结而来, 如玻意耳定律, 查理定律, 盖吕萨克定律等;
- 2 物态方程中**必须**含有温度 T ;
- 3 方程(1)中自变量或者自由度减一, 其中只有两个是自由 (独立) 的.

数学上看, 方程(1)是三维坐标 (空间) (T, p, V) 中的一个面, 曲面上的任何一个点都是一个平衡态.

NOTE: 一般情况下, 物态方程的具体函数关系都是实验测量获得, 后面的学习可以看出, 物态方程是最重要的一个函数, 热力学函数都可以用物态方程 (可测) 和热容 (可测) 表示出来.

理想气体物态方程

Equation of State of an Ideal Gas/Perfect Gas

$$pV = nRT \quad (2)$$

其中 $n = m/M$ 为物质的量, m 为质量, M 为摩尔质量.

这一定律包含: 查理定律, 盖吕萨克定律, 玻意耳定律以及阿伏伽德罗定律 (The Laws of Charles, Gay-Lussac, Boyle and Avogadro).

理想气体的定义

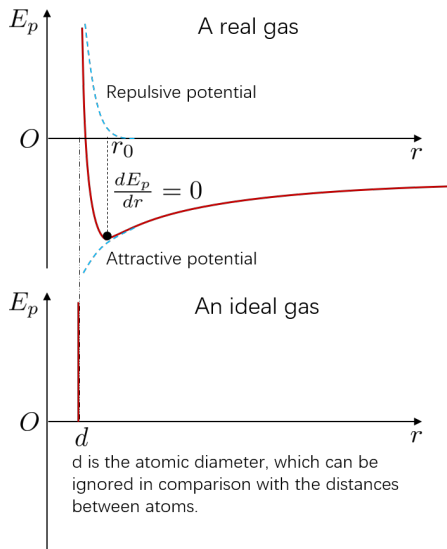
压强 $p \rightarrow 0$ (or 数密度极低的) 的气体; 或者物态方程严格遵守方程 (2) 的气体.

一般情况下, 温度不太低压强不太高 (视具体情况而定) 的气体都可以看作理想气体.

微观上如何理解理想气体.....

气体分子之间的相互作用

Interatomic Potential



物质微观结构:

- i. 物质是由大量分子组成的;
- ii. 分子在做永不停息的不规则运动;
- iii. 分子之间存在相互作用的引力和斥力. (分子之间没有紧密排列, 说明分子之间存在斥力; 分子不停的运动, 却没有四散飞开, 说明分子之间存在引力.)

分子间作用力随距离增大而减小, 且斥力减小的更快. 当不考虑分子之间的相互作用时, 气体可以看成理想气体.

实际气体的物态方程

Equation of State of a real Gas

实际气体的物态方程可以用级数方程无限接近——昂内斯方程 (Onnes' Equation of State).

压强展开, 在 $p = 0$ 的附近展开

$$pV = nRT + Bp + Cp^2 + \dots \quad (3)$$

密度展开, 在 $N/V = 0$ 的附近展开

$$pV = nRT + \tilde{B} \left(\frac{N}{V} \right) + \tilde{C} \left(\frac{N}{V} \right)^2 + \dots \quad (4)$$

系数 B, \tilde{B}, \dots 为位力系数, 均是温度 T 的函数.

范德瓦尔斯方程

Van der Waals' Equation

常用的实际气体的物态方程为范德瓦尔斯方程—根据气体分子动理论在理想气体物态方程的基础上作出修正得来

$$\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad (5)$$

其中 a, b 分别为考虑分子间引力和分子固有体积引入的修正参数.

范式方程不仅可以描述气体的状态, 还在一定程度上能够解释气液相变.

温度 T 越高, 范式方程等温线越接近 $PV = \text{Const}$, 即修正引起的差异随温度升高而越来越小.

在极限情况下 (???), 所有的物态方程均应该收敛于理想气体物态方程, 这是检验所得物态方程是否准确的一个方法

$$(1) p \rightarrow 0 \quad (2) V \rightarrow \infty$$

膨胀和压缩相关的物理系数

Coefficients related to Expansivity and Compressibility

对于给定的物质, 设其物态方程 $f(T, p, V) = 0$, 改写为

$$V = V(T, p) \quad (6)$$

可以将 V 视作一个态函数 (状态参量), 故其微分形式可写作

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp \quad (7)$$

定压体膨胀系数(Coefficient of Volume Expansion)

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (8)$$

等温压缩系数(Coefficient of Isothermal Compressibility)

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (9)$$

冷却降压

Cooling

工程生活中, 容器的体积往往不能或不易改变, 因此为保证安全, 通常通过冷却达到降低压强的目的.

对于液体和固体而言, 热胀冷缩效应不明显, 也可以看作这种情况——体积不变 (即 α, κ 可以视为常数).

根据偏导数的循环法则 (Cyclical Rule, 又叫循环关系Cyclical Relation, 三乘积法则Triple Product Rule) 有

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -1 \quad (10)$$

根据 α, κ_T 的定义有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\kappa_T} \quad (11)$$

据此定义定容压强系数 $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$ —这个常数的定义并没有太大的意义.

三个系数之间的关系及计算

Relations and Calculations

关系式

三个系数 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$, $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ 中只有两个独立, 三者之间满足

$$\alpha = \kappa_T \beta p \quad (12)$$

在理论分析中, 通常选择 α, κ_T 作为独立系数.

计算—物态方程求偏导数

对理想气体, $PV = nRT$, 有

$$\alpha = 1/T, \quad \kappa_T = 1/p, \quad \beta = 1/T$$

可见, α, β, κ_T 不为常数, 随状态参量而发生变化.

基于实验: 与气体不同, 对于固体和液体, α, κ_T 在相当大的温度和压强范围内几乎不变.

练习

Practice

试计算范氏方程的膨胀系数和压缩系数. 范氏方程如下

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

练习

Practice

试计算范氏方程的膨胀系数和压缩系数. 范氏方程如下

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

解: 两边同时 p 不变对温度 T 求偏导数, 得

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

整理得

$$\begin{aligned} \alpha &= \frac{R}{V_m (p + a/V_m^2) - (V_m - b) (2a/V_m^2)} \\ &= \frac{1}{T} \cdot \frac{1}{\frac{V_m}{V_m - b} - \frac{2a/V_m^2}{p + a/V_m^2}} \quad \text{极限}(a \& b \rightarrow 0, \alpha = 1/T) \end{aligned}$$

同理求得

$$\begin{aligned}
 \kappa_T &= \frac{V_m - b}{V_m (p + a/V_m^2) - (V_m - b) (2a/V_m^3)} \\
 &= \frac{1}{p + a/V_m^2} \cdot \frac{1}{\frac{V_m}{V_m - b} - \frac{2a/V_m^2}{p + a/V_m^2}} \quad \text{极限}(a \& b \rightarrow 0, \kappa_T = 1/p) \\
 \beta &= \frac{R}{p(V_m - b)} \\
 &= \frac{1}{T} \cdot \frac{1}{p/(p + a/V_m^2)} \quad \text{极限}(a \& b \rightarrow 0, \beta = 1/T)
 \end{aligned}$$

据此可以验证关系式 $\alpha = \kappa_T \beta p$,

在极限情况下, 系数收敛于理想气体对应的系数.

(简单) 固体和液体的物态方程

the Equations of State of Liquids and Solids

α, κ_T 可以惟一确定物态方程, 即

$$\boxed{dV = \alpha V dT - \kappa_T V dp} \quad (13)$$

实际中, 因 α, κ 不为常数, 故上述微分方程一般不能解析求解. 但是对于固体和液体, α, κ_T 在相当大的温度和压强范围内几乎为常数.

请据此计算液体或者固体的近似物态方程:

(简单) 固体和液体的物态方程

the Equations of State of Liquids and Solids

α, κ_T 可以惟一确定物态方程, 即

$$\boxed{dV = \alpha V dT - \kappa_T V dp} \quad (13)$$

实际中, 因 α, κ 不为常数, 故上述微分方程一般不能解析求解. 但是对于固体和液体, α, κ_T 在相当大的温度和压强范围内几乎为常数.

请据此计算液体或者固体的近似物态方程:

$$\ln \left(\frac{V}{V_0} \right) = \alpha (T - T_0) - \kappa_T (p - p_0)$$

取一级近似

(简单) 固体和液体的物态方程

the Equations of State of Liquids and Solids

α, κ_T 可以惟一确定物态方程, 即

$$\boxed{dV = \alpha V dT - \kappa_T V dp} \quad (13)$$

实际中, 因 α, κ 不为常数, 故上述微分方程一般不能解析求解. 但是对于固体和液体, α, κ_T 在相当大的温度和压强范围内几乎为常数.

请据此计算液体或者固体的近似物态方程:

$$\ln \left(\frac{V}{V_0} \right) = \alpha (T - T_0) - \kappa_T (p - p_0)$$

取一级近似

$$V \simeq V_0(T_0, p_0) [1 + \alpha (T - T_0) - \kappa_T (p - p_0)]$$

应用

Applications

利用系数 α, κ_T 求物态方程

已知系数求物态方程的方法:

- 1 利用系数将态函数变换成全微分的形式, 即

$$dz = \frac{\partial z}{\partial x} dx + \frac{\partial z}{\partial y} dy = d(\text{fun}) \rightarrow z = \text{fun} + C;$$

一般要求 $\frac{\partial z}{\partial x}, \frac{\partial z}{\partial y}$ 中不含有 z ; (可以通过改造变形)

- 2 利用积分 \int 计算, 在极限 ($p \rightarrow 0, \text{or } T \rightarrow \infty, \text{or } V \rightarrow \infty$) 时, 方程趋于理想气体物态方程来确定系数.

练习

Practice

已知

$$\alpha = \frac{V - a}{TV}, \quad \kappa_T = \frac{3(V - a)}{4pV}.$$

试求状态方程为

$$p^{3/4}(V - a) = AT$$

其中 a, A 均为常数.

练习

Practice

已知

$$\alpha = \frac{V - a}{TV}, \quad \kappa_T = \frac{3(V - a)}{4pV}.$$

试求状态方程为

$$p^{3/4}(V - a) = AT$$

其中 a, A 均为常数.

解: 根据 α, κ 定义有

$$dV = \frac{V - a}{T} dT - \frac{3(V - a)}{4p} dp$$

分离变量后解得 (即两边同时除以 $(V - a)$)

$$p^{3/4}(V - a) = AT$$

已知某气体的

$$\alpha = \frac{nR}{pV}, \quad \kappa = \frac{1}{p} + \frac{a}{V}.$$

其中 a, n, R 均为常数, 试求此气体的物态方程.

已知某气体的

$$\alpha = \frac{nR}{pV}, \quad \kappa = \frac{1}{p} + \frac{a}{V}.$$

其中 a, n, R 均为常数, 试求此气体的物态方程.

解: 根据 α, κ 定义有

$$dV = \frac{nR}{p} dT - \left(\frac{1}{p} + \frac{a}{V} \right) V dp$$

定 p , 即 $dp = 0$, 以 T 为自变量解得

$$V = \frac{nRT}{p} + f(p)$$

对上式求 p 偏导有

$$-\frac{nRT}{p^2} + \frac{df(p)}{dp} = -\left(\frac{1}{p} + \frac{a}{V} \right) V$$

将 V 的表达式代入上式得

$$\frac{df(p)}{dp} = -\frac{f(p)}{p} - a$$

根据微积分 (先解齐次, 再待定系数) 求得

$$f(p) = \frac{C}{p} - \frac{ap}{2}$$

故

$$V = \frac{nRT}{p} + \frac{C}{p} - \frac{ap}{2}$$

利用 $p \rightarrow 0$ 时, $V = \frac{nRT}{p}$ 知 $C = 0$, 故此气体的物态方程为

$$V = \frac{nRT}{p} - \frac{ap}{2}$$

顺磁性固体的物态方程

顺磁物质(Paramagnetic Material)放入外磁场中后会被磁化. 设 M 表示磁化强度(Magnetization)—单位体积内的磁矩, H 表示磁场强度(Magnetic Field), 则顺磁物质的物态方程可以写作

$$f(M, H, T) = 0 \quad (14)$$

居里定律(Curie's law)

$$M = \frac{C}{T} H \quad (15)$$

其中 C 是与物质属性有关的常数. 此定律是一个实验定律, 适用: 高温或者弱场.

居里—外斯定律(Curie-Weiss Law) ← 考虑磁性离子的相互作用

$$M = \frac{C}{T - \theta} H \quad (16)$$

准静态过程 (Quasi-static Process)

定义

进行的无限缓慢, 以致过程中系统的每个状态都可以看作平衡态的过程.

注意:

- 1 准静态过程是一个理想极限;
- 2 准静态过程与是否存在摩擦等耗散过程没有必然联系;
- 3 如果系统状态改变的时间 t 远远大于弛豫时间 τ , 则这个过程可以认为是准静态过程;
- 4 准静态过程在相图 (例如 p - V 图) 中可以用一条曲线表示 — 数学上的面积与物理中的功.

功 (Work)

功是一个过程量 $\oint dW \neq 0$, 在准静态过程 (Quasi-static process) 中, 功可以表示为系统的一个强度量和一个广延量变化的乘积.

$$dW = \sum_i y_i dX_i, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n,$$

y_i 是强度量, 例如压强 p , X_i 为广延量, 例如体积 V .

不同形式的功的表达形式

System	Intensive Var.	Extensive Var.	Work
gas, liquid, solid	p (pressure)	V (Volume)	$-pdV$
film	σ (surface tension)	S (area)	σdS
electrolytic cell	ε (electromotive force)	q (charge)	εdq
magnetic material	H (magnetic field)	M (magnetization)	HdM
dielectric material	E (electric field)	P (polarization)	EdP

目前, 主要涉及体积功 $-pdV$.

不同过程中功的计算

Work in Different Processes

理想气体等温过程

$$W = \int_1^2 -pdV = -nRT \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right)$$

范式气体等温过程

$$W = \int_1^2 -pdV = -nRT \ln \left(\frac{V_2 - nb}{V_1 - nb} \right) - n^2 a \left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1} \right)$$

理想气体绝热过程

绝热方程 $pV^\gamma = \text{Const}$, 绝热系数 $\gamma = \frac{C_p}{C_V} > 1$ 为常数.

$$W = -\frac{1}{\gamma - 1} (p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

单: $\gamma = 1.67$; 双: $\gamma = 1.40$

利用膨胀系数 α 和压缩系数 κ 将功表示为 dp, dT 的函数

$$dW = -\alpha p V dT + \kappa p V dp$$

对于理想气体而言

$$dW = -nRdT + nRT \frac{dp}{p}$$

热力学第一定律的内容

热力学第一定律的本质: 能量守恒定律. 语言描述: 第一类永动机不可能制成.
数学 (微分) 形式

$$dU = dQ + dW \quad (17)$$

Q, U, W 分别表示热量, 内能, 功.

注意:

- Q 表示系统从外界吸收的热量; W 表示外界对系统做的功.
- 上述方程可以这样理解: 系统内能的增加等于系统从外界吸收的热量和外界对系统做的功之和
- (17)式适用于一切过程, 只需要保证初末状态是平衡态.
- **特别注意:** 这里的功 W 是广义上的功, 包含任意形式的功.
对于开放系统, 粒子数的改变/物质质量的改变同样可以改变内能, 这一部分的影响包含在功内.

内能

Internal Energy

内能 U 是一个广延量 (U_m, u), 可加减; 是一个态函数, 即

$$\oint dU = 0$$

关于内能

- 1 内能的组成: 分子动能和势能 (分子间势能和分子内部势能) 之和;
- 2 内能的相对值比绝对值更有意义;
- 3 一般情况下, $U = U(T, V)$, 对于理想气体 $U = U(T)$ —可理论证明

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$
; (后面填坑)

热

Heat

热量 Q 同功一样, 是一个过程量 $\oint dQ \neq 0$. 其计算通常与热容 C (Heat Capacity) 有关.

只考虑体积功的情况下

对于闭合系统

$$\boxed{dU = dQ - pdV} \quad (18)$$

对于开放系统 *

$$\boxed{dU = dQ - pdV + \mu dn} \quad (19)$$

μ 是化学势 (Chemical Potential), 以后讲.

热容

Heat Capacity

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right) = \frac{dQ}{dT} \quad (20)$$

具有广延性. 比热容 (Specific heat capacity), 简称比热 (Specific heat), 用 c 表示; 摩尔热容 C_m ; 二者关系: $C_m = cM$

热容与系统所处的条件有关:

定容热容 $C_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V$

定压热容 $C_p = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_p$

由于气体的热膨胀系数比较大, C_V 和 C_p 差异较大; 对于液体和固体而言, 二者差异较小. 热容是温度的函数, 且在有限的温度范围内可以认为是常数.

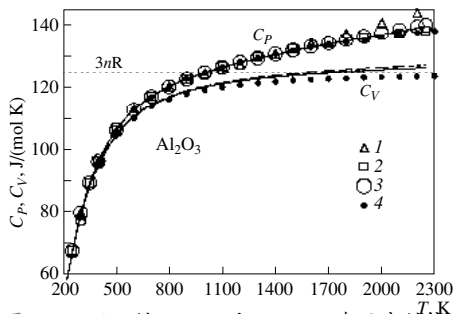


图 1: Al_2O_3 的 $C_{p,m}$ 和 $C_{V,m}$ 随温度的变化关系 (Petrology, 7(1999)574)

焓

Enthalpy

焓的定义 (直接给出):

$$H = U + pV$$

是一个态函数, 广延量 (H_m, h), 与相变潜热 ℓ 有关.

焦耳-汤姆逊实验(Joule-Thomson Experiment): 绝热节流—气体从高压端经过多孔装置流向低压端的过程, 是一个等焓过程.

焦汤系数 μ (Joule-Thomson Coefficient), 即 T - p 中的斜率,

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H \quad (21)$$

μ 值正负反映制冷还是制热. 正制冷, 负制热.

一般情况下, $H = H(T, p)$, 但对于理想气体 $H = H(T)$ —理论可证 (后填坑).

定压过程中, 系统从外界吸收的热量等于焓增量 (正吸热, 负放热).

什么是焓?



Figure 1.15. To create a rabbit out of nothing and place it on the table, the magician must summon up not only the energy U of the rabbit, but also some additional energy, equal to PV , to push the atmosphere out of the way to make room. The *total* energy required is the **enthalpy**, $H = U + PV$. Drawing by Karen Thurber. Copyright ©2000, Addison-Wesley.

图 2: 焓的形象解释! 图来自 [An Introduction to Thermal Physics by Daniel V.Schroeder], 更多讨论请参阅 [☞](#)

为了方便讨论与处理某些热力学过程的中间产物, 类似第三章中的黏性力, 只是量纲赋予的名词!

迈耶公式

Mayer's Equation

迈耶公式: C_p, C_V 之间的关系式. (只考虑可逆过程).

迈耶公式

Mayer's Equation

迈耶公式: C_p, C_V 之间的关系式. (只考虑可逆过程).

$$\begin{aligned} \mathrm{d}Q &= \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V && \leftarrow 1st\ law \\ \mathrm{d}U &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V && \leftarrow U = U(T, V) \end{aligned} \quad (22)$$

式(22)中第 2 式代入第 1 式有

$$\mathrm{d}Q = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right] \mathrm{d}V \quad (23)$$

定容条件: $\mathrm{d}V \equiv 0$, $\mathrm{d}Q = C_V \mathrm{d}T$, 故

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (24)$$

定压条件: $dp \equiv 0$, $dQ = C_p dT$, 故

$$\begin{aligned}
 C_p dT = dQ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \\
 &= C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] dV \\
 &= C_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT \leftarrow V = V(T, p)
 \end{aligned} \tag{25}$$

得迈耶公式

$$C_p = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \tag{26}$$

理想气体迈耶公式

Mayer's Equation for an Ideal Gas

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

对于理想气体有

理想气体迈耶公式

Mayer's Equation for an Ideal Gas

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

对于理想气体有

$$1 \quad U = U(T) \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

$$2 \quad pV = nRT$$

代入上式得

$$C_p - C_V = nR$$

对于摩尔热容

$$C_{p,m} - C_{V,m} = R \quad (27)$$

热容公式总结

Summary of Formulas for Capacities

对于定压热容

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

利用焓的公式 $H = U + pV$ 以及定压热容定义, 有

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

迈耶公式描述定压热容 C_p 和定容热容 C_V 之间的函数关系; 对于理想气体有

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

关于热容一个重要的计算题类型: 给定某过程求热容. 解题思路: 热容的定义, 表示出 $\mathrm{d}Q$ 的表达式.

练习

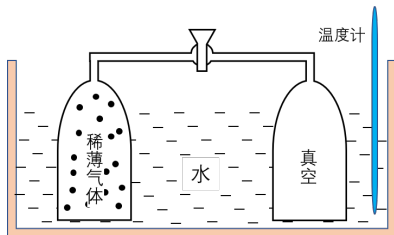
Practice

某气体的物态方程为 $(p + b) V_m = RT$, 已知其摩尔内能可以表示为 $U_m = aT + bV_m + U_{m0}$, 其中 a, b 为常数. 试求

- i. $C_{V,m}$;
- ii. 证明 $C_{p,m} - C_{V,m} = R$.

焦耳实验—绝热自由膨胀

the Joule Experiment—Adiabatic Free Expansion



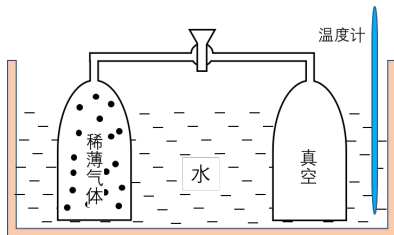
实验结果: 温度计数值不变.

实验结论: 气体内能 U 只是温度 T 的函数.

实验精度不够—水比热较大, 且测温手段误差较大.

焦耳实验—绝热自由膨胀

the Joule Experiment—Adiabatic Free Expansion



Why 水温不变 \rightarrow 气体内能只是温度 T 的函数?

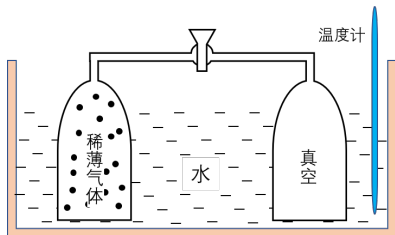
实验结果: 温度计数值不变.

实验结论: 气体内能 U 只是温度 T 的函数.

实验精度不够—水比热较大, 且测温手段误差较大.

焦耳实验—绝热自由膨胀

the Joule Experiment—Adiabatic Free Expansion



实验结果: 温度计数值不变.

实验结论: 气体内能 U 只是温度 T 的函数.

实验精度不够—水比热较大, 且测温手段误差较大.

结论: 理想气体的内能 U 只是温度 T 的函数(理论证明后面填坑).

Why 水温不变 \rightarrow 气体内能只是温度 T 的函数?

$$dU = dQ + dW$$

绝热, $dQ = 0$; 自由膨胀, $dW = 0$.

故 $dU = 0$, 即内能不变.

然, 实验测得温度 T 不变; 体积发生改变, 但体积的改变并没有引起内能改变, 因此 $(\partial U / \partial V)_T = 0$

定义焦耳系数(Joule Coefficient)

$$\eta = \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U$$

分子运动和分子相互作用的角度

从微观角度, 系统的内能等于所有分子热运动的动能 ε_k 和分子势能 ε_p 的总和, 其中 ε_k 是温度的函数, ε_p 是分子间距 (体积) 的函数. 即

$$U = \sum_i \varepsilon_k^i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \varepsilon_p^{ij} \quad \begin{cases} \varepsilon_k = \varepsilon_k(T) \\ \varepsilon_p^{ij} = \varepsilon_{ij}(V) \end{cases}$$

可见, 改变温度或者体积都可以改变系统的内能, 即

$$U = U(T, V)$$

但是, 当气体为理想气体时, $\varepsilon_p^{ij}(V) \equiv 0$, 故

$$U = \sum_i \varepsilon_k^i = U(T) \rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

理想气体的内能与焓

Internal Energy and Enthalpy of An Ideal Gas

内能

$$U = U(T) \rightarrow C_V = \frac{dU}{dT} \quad (28)$$

$$U = \int C_V dT + U_0 \quad (29)$$

焓

$$H = U + pV = U + nRT \rightarrow H = H(T) \quad (30)$$

$$C_p = \frac{dH}{dT} \rightarrow H = \int C_p dT + H_0 \quad (31)$$

温度变化范围不大时, C_V, C_p 可认为常数, 故

$$\begin{cases} U = C_V (T - T_0) + U_0 \\ H = C_p (T - T_0) + H_0 \end{cases} \quad (32)$$

理想气体的绝热过程

Adiabatic Process of An Ideal Gas

绝热过程方程为

$$\boxed{pV^\gamma = C} \quad (33)$$

其中 $\gamma = C_p/C_V$, 称为绝热指数 (Adiabatic Index/Exponent), 又叫热容比 (Ratio of Heat Capacity), 恒大于 1.

利用热力学第一定律和物态方程证明式(33):

根据热力学第一定律

$$dU = dQ + dW \quad (34)$$

对于绝热过程, 故 $dQ = 0$, 对于准静态过程 $dW = -pdV$

对于理想气体有 $dU = C_V dT$, 故有

$$C_V dT = -pdV \quad (35)$$

由理想气体物态方程 $pV = nRT$ 得

$$pdV + Vdp = nRdT \quad (36)$$

联系方程(35)和(36), 并消 dT 得

$$\frac{C_V + nR}{C_V} = -\frac{Vdp}{pdV} \quad (37)$$

由理想气体迈耶公式 $C_p - C_V = nR$, 并令 $C_p/C_V = \gamma$ 得到微分方程

$$Vdp + \gamma pdV = 0 \quad (38)$$

若 γ 为常量⁷, 则上述微分方程可解析, 即

$$\boxed{pV^\gamma = C} \quad (39)$$

适用条件: 理想气体/准静态/绝热过程/且 γ 为常数.

$$\boxed{TV^{\gamma-1} = C} \quad \text{and} \quad \boxed{\frac{p^{\gamma-1}}{T^\gamma} = C}$$

⁷ γ 一般是温度 T 的函数, 参看习题 1.12

声速确定绝热指数

Calculate γ by Sound Speed

$pV^\gamma = C$ 中的关键量: 绝热比 γ . γ 的确定 1) 测热容; 2) 测声速 (相比 1), 2) 更简单)

根据声波的波动方程, 声速 a 的表达式为

$$a = \sqrt{\frac{B}{\rho}} = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}} \quad (40)$$

其中 B 是体积模量(Bulk Modulus), p, ρ 分别为气体的压强和质量密度.

声波在气体中的传播近似 (基本) 是可逆绝热过程, 故熵不变, 有

$$a^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_S = -v^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_S \quad (41)$$

S 表示熵. 利用绝热过程方程 $pv^\gamma = c$ 得, $\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_S = -\gamma \frac{p}{v}$, 故

$$a^2 = \gamma p v = \gamma \frac{p}{\rho} = \frac{1}{3} \gamma \langle (\text{molecular speed})^2 \rangle \quad (42)$$

练习

Practice

1. 试估算：标况下，空气的绝热比 γ ，并与理想空气绝热比进行比较。
2. 设气体可看作理想气体，试利用波速公式(42)，证明比内能 u 和比焓 h 的表达式

$$u = \frac{a^2}{\gamma(\gamma - 1)} + \text{Const} \quad h = \frac{a^2}{\gamma - 1} + \text{Const}$$

(提示：理想气体 $C_{V,m} = \frac{R}{\gamma - 1}$, $C_{p,m} = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$)

卡诺循环

Carnot Cycle

热机/循环

热机(Heat Engine): 利用热工作的机器.

循环: 工作物质 (工质) (Working Substance) 由初态经过一系列过程达到回到初态的过程.

卡诺循环

两个等温过程和两个绝热过程组成. 如无特殊说明: "卡诺循环" 都是指可逆卡诺循环.

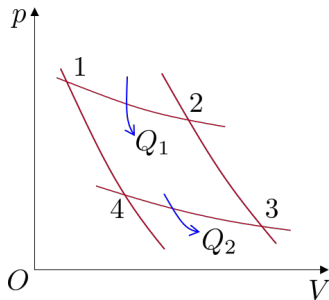


图 3: 卡诺循环示意图 (卡诺循环的示意图因坐标系不同导致形状不同, 教材中常见的形状是对数 p 和线性 V 坐标下的形状).

卡诺循环示意图

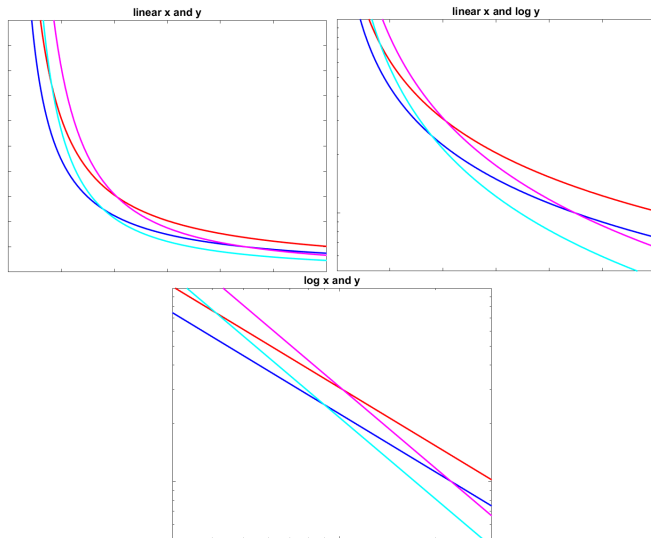


图 4: 不同坐标下的卡诺循环示意图

热机效率

Efficiency of the Engine

描述热机性能的一个重要参数—热机效率

定义

热机做的功与热机从外界吸收的热量, 即

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (43)$$

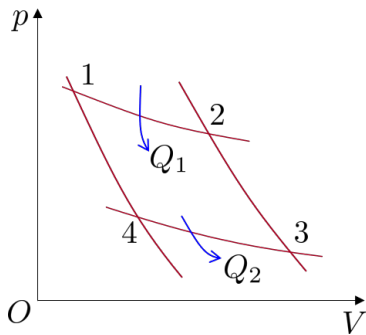
注意:

- 1 功: 指的是总功, 即一般意义的净功;
- 2 吸收的热量 Q_1 仅仅指吸收的热量, 并非净热量.

卡诺热机的效率

Efficiency of Carnot Engine

设卡诺热机的工质为理想气体.



1-2 和 3-4 为等温过程, 温度分别为 T_1, T_2 , 2-3 和 4-1 为绝热过程.

根据热力学第一定律与绝热过程方程可得出卡诺热机的效率为

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (44)$$

该公式只适用于可逆卡诺热机 (效率最大), 但工质可以是任何物质.

欲使效率 $\eta = 100\%$, 则须 $T_2 = 0$. (\leftarrow forbidden by the 3rd Law)

卡诺制冷机的制冷系数

Coefficient of Carnot Refrigerator

制冷机是热机的逆过程——外界对机器做功，使机器从低温吸收热量并向高温放出热量的过程。卡诺制冷机是指卡诺热机的逆过程。

制冷系数的定义

从低温热源吸收的热量与外界做功的比值，即

$$\varepsilon = \frac{Q_2}{A} = \frac{\text{What you get}}{\text{What you pay}} \quad (45)$$

其中 Q_2 表示从低温热源吸收的热量， A 表示对制冷机做的功。

对于卡诺制冷机有

$$\varepsilon = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (46)$$

与热机效率不同，制冷机的制冷系数可以远远大于 1。（若将冰箱视作卡诺制冷机，估算其制冷系数。）

热力学第二定律

the Second Law of Thermodynamics

热力学第一定律是从**能量的数量**描述某个过程, 热力学第二定律则是从**能量的质量**描述过程—热现象过程进行的方向.

克氏表述 (Clausius Statement)

热量不可能从低温热源传到高温热源而不产生任何其他影响.

开氏表述 (Kelvin Statement)

不可能从单一热源吸收热量使之完全变成有用功而不产生其他影响.

注意: 单一热源: 均匀的恒温热源.

不产生其他影响是指: 除表述中所阐述的行为 (热量从低温热源传到高温热源, 从单一热源吸收热量使之完全变成有用功) 外, 其他变化或者效果都属其他影响.

注意零散说法

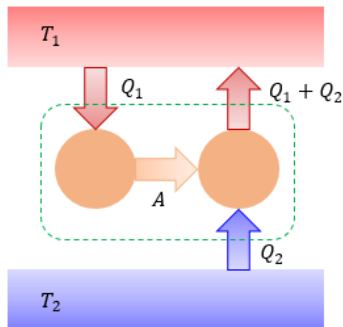
Some Statements

- 1 不均匀的热源不是单一热源，可将其看作若干热源的组合.
- 2 理想气体等温膨胀做功，确将吸收的热量完全对外做功，但气体体积增大，体积增大为其他影响.
- 3 开氏表述也可以表述为：第二类永动机不可能制成.
- 4 开氏表述和克氏表述是等效的 (后证!)
- 5 热力学第二定律描述的是热现象的不可逆性，而自然界中的不可逆过程都是互为等效的，因此任何不可逆过程都可当作热二律的表述.
- 6 **第二定律的本质**：热现象的宏观过程是有方向的.
 开尔文：功可以无条件全部转化为热，但是热不能无条件转化为功. 功的质量比热的高.
 克劳修斯：热传递具有方向性
- 7 第二定律的适用条件：有限的系统. (宇宙这样的无限系统不适用——导致热寂，熵增加原理在细讲)

两种表述的等效性

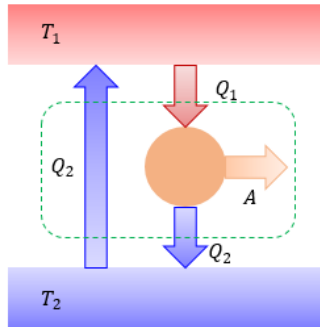
反证法: (只是证明等效, 不是证真!)

若开尔文表述假, 则克劳修斯表述假.



等价效果是 Q_2 的热量自发的从低温热源 T_2 传递到了高温热源 T_1 .

若克劳修斯表述假, 则开尔文表述假.



等价效果是热机从高温热源 T_1 吸收的热量 $Q_1 - Q_2$ 全部转化为功.

可逆过程与不可逆过程

Reversible and Irreversible Processes

系统从初态经过某个过程到达某个末态, 如果存在另一个过程使系统从末态回到初态而不会对外界产生任何影响, 则这个过程是**可逆过程**; 否则为**不可逆过程**.

与热有关的宏观过程都是不可逆的; 但是, 几乎所有的微观过程都是可逆的.⁸

判据: 无耗散的准静态过程是**可逆过程**. 故可逆过程是一种理想极限, 因为准静态过程无论多缓慢, 必然是一个受迫过程.

电池经过电阻放电 (产生了热: **热的品质最差**); 自由膨胀过程; 两种密度不一样的液体混合 (即扩散) 等都是不可逆的.

一般情况下: 温差无限小的热传导过程, 压强差无限小的膨胀/压缩过程, 密度差无限小的扩散过程都可以认为是准静态过程, 故如果此时没有摩擦等耗散因素, 则这些过程都是可逆过程.

⁸除弱相互作用中 K 介子交换

卡诺定理

Carnot's Theorem

内容

所有工作在两个恒温热源之间的热机，以可逆机的效率最高。

注意：

- 1 可逆热机的效率与工质无关只与温度有关，即

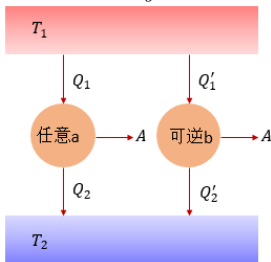
$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

- 2 可逆热机的效率大于不可逆热机的效率，其中可逆卡诺热机效率最高，即

$$\eta_r \geq \eta$$

卡诺定理的证明 — 反证法

设 $\eta_r < \eta_{any}$



热机 a 为任意热机, 热机 b 为可逆热机.
调节两个热机使输出功相同, 则有

$$Q'_1 - Q'_2 = Q_1 - Q_2$$

由 $\eta_a > \eta_b$ 知

$$Q'_1 - Q_1 = Q'_2 - Q_2 > 0$$

令 b 变成制冷机, 让 a 驱动 b, 则 ab 联合的结果是: 热量 $Q'_2 - Q_2$ 自发地从低温热源传到高温热源, 违背了第二定律, 因此必然有

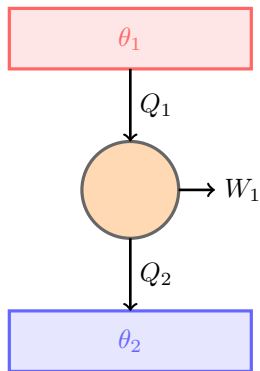
$$\eta_{any} \not\leq (\text{or } \leq) \eta_r$$

再令 a 可逆, b 不可逆, 可得

$$\eta_{ar} = \eta_{br}$$

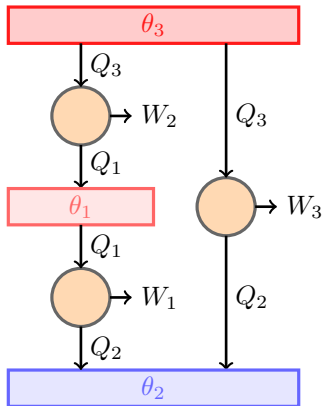
即任意可逆热机的效率相等, 与工作物质无关.

热力学温标的引入



根据卡诺定理, 工作两个恒温热源间的热机效率只与温度有关, 故有

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = g(\theta_1, \theta_2) \rightarrow \frac{Q_2}{Q_1} = f(\theta_1, \theta_2) \quad (47)$$



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

$$\frac{Q_2}{Q_3} = f(\theta_3, \theta_2), \frac{Q_1}{Q_3} = f(\theta_3, \theta_1)$$

联立可得

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

定义温标

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

注意：以上并没有指定工作物质，故热力学温标⁹不依赖于测温物质，从而也就不依赖于测温物质。

⁹绝对温标的数值是人为规定... 没有原因，不要问... 每个人都可以定义温标

克劳修斯等式和不等式

The Clausius Equality and Inequality

根据卡诺定理 $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$ 得

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (48)$$

将 Q_i 视作广义的热量吸收, 则

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (49)$$

任意循环可以用无限小的卡诺循环组成, 有

$$\boxed{\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad \rightarrow \quad \oint \frac{dQ}{T} \leq 0} \quad (50)$$

此即克劳修斯等式和不等式, 等号用于可逆, 小于号用于不可逆.

熵的数学定义

The Mathematical Concept of Entropy

对于可逆过程, 根据克劳修斯等式 $\oint \left(\frac{\mathrm{d}Q}{T} \right)_{\text{可逆}} = 0$, 这说明物理量 $(\mathrm{d}Q/T)_{\text{可逆}}$ 与路径无关, 只与系统的初末状态有关, 因此定义一个新的物理量 S , 即

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\mathrm{d}Q}{T} \right)_{\text{可逆}} \quad (51)$$

S 称之为熵, (51)式熵的热力学 (宏观) 定义¹⁰, 由克劳修斯首先定义并命名¹¹.

注意: 此定义只适用于可逆过程.

熵是一个态函数, 状态确定之后熵即确定—熵变计算的依据; 一般, 更实用的是熵变/差.

据定义, 熵的单位为 J/K, 熵是广延量, 有摩尔熵 $S_{\text{m}} = S/n$ 和比熵 $s = S/m$ 的定义.

¹⁰(统计) 微观意义: 无序度的体现, 统计表达式 $S = k_B \ln \Omega$

¹¹中文熵的命名由南京大学胡刚复于 1923 年首先引入

热力学基本方程

Basic Equation of Thermodynamics

对于准静态过程, 根据热力学第一定律有

$$dU = dQ - pdV$$

对于可逆过程, $dQ = TdS$, 代入上式得

$$\boxed{TdS = dU + pdV} \quad (52)$$

此即热力学基本方程 (TdS 方程)¹² ← 只适用于可逆过程.

若将功采用广义形式, 即 $dW = \sum_i y_i dX$ 的形式, 则热力学基本方程的广义一般形式为

$$dU = T dS + \sum_i y_i dX \quad (53)$$

其中 y_i 为广义力 (强度量), X_i 为广义坐标 (广延量).

¹²其实就是熵定义与热力学第一定律的结合

理想气体的熵

Entropy of An Ideal Gas

以 (T, V) 为变量:

对于理想气体, $dU = C_V dT$, 根据热力学基本方程 (热力学第一定律和熵的定义)

$$dS = \frac{C_V dT + p dV}{T} = C_V \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} \quad (54)$$

若 C_V 是常数, 则

$$S_1 - S_0 = C_V \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right) + nR \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right) \quad (55)$$

注意上述方程是理想气体的熵变的态函数表达式, 即 $S = S(T, V)$, 与过程无关 (无论是否是可逆过程都可以使用).

$$\boxed{S = C_V \ln T + nR \ln V + \text{Const}} \quad (56)$$

$$S_1 - S_0 = C_V \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right) + nR \ln \left(\frac{V_1}{V_0} \right)$$

以 (T, p) 为变量: 利用物态方程 $pV = nRT$ 知: $p_0 V_0 = nRT_0$, $p_1 V_1 = nRT_1$, 则

$$\frac{V_1}{V_0} = \frac{p_0}{p_1} \cdot \frac{T_1}{T_0} \quad (57)$$

带入上述方程有

$$\begin{aligned} S_1 - S_0 &= C_V \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right) + nR \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right) - nR \ln \left(\frac{p_1}{p_0} \right) \\ &= C_p \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right) - nR \ln \left(\frac{p_1}{p_0} \right) \end{aligned} \quad (58)$$

$$\boxed{S = C_p \ln T - nR \ln p + \text{Const}} \quad (59)$$

谈一点

Small Discussions

$$S = C_V \ln T + nR \ln V + \text{Const}$$

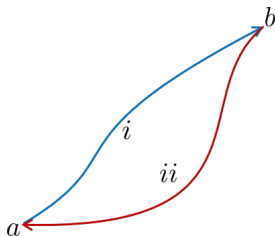
$$S = C_p \ln T - nR \ln p + \text{Const}$$

- 1 不同于内能 U , 焓 H 等态函数只是温度 T 的函数, 理想气体的熵是 T, V 的函数.
- 2 一般只关心熵变.(常数不是特别重要)
- 3 上述公式也同时体现了液体和固体的熵变特点: 温度升高越高, 熵变越大; 体积膨胀越大, 熵变越大.(根据熵的统计意义: 熵表示无序度—均匀度, 当体积越大时, 分子越趋于均匀而不集中, 从而熵趋于增加.)
- 4 气体绝热膨胀时, 温度降低, 从而极有可能造成熵不变—熵增加原理初见端倪.

热力学第二定律的数学表述

Mathematical Statement of the 2nd Law of Thermodynamics

考虑一个任意循环 $a - i - b - ii - a$



根据克劳修斯不等式 $\oint \mathrm{d}Q/T \leq 0$ 得

$$\int_a^b \left(\frac{\mathrm{d}Q}{T} \right)_i + \int_b^a \left(\frac{\mathrm{d}Q}{T} \right)_{ii} \leq 0 \quad (60)$$

设过程 ii 为可逆过程, 则有

$$\int_a^b \left(\frac{\mathrm{d}Q}{T} \right)_i \leq - \int_b^a \left(\frac{\mathrm{d}Q}{T} \right)_{ii} = S_b - S_a \quad (61)$$

即

$$\boxed{S_b - S_a \geq \int_a^b \left(\frac{\mathrm{d}Q}{T} \right)} \quad (62)$$

此即热力学第二定律的数学表达式, 其中等号适用于可逆过程, 大于号适用于不可逆过程.

也可以写成微分形式

$$\boxed{\mathrm{d}S \geq \frac{\mathrm{d}Q}{T}} \quad (63)$$

将其与热力学第一定律 $\mathrm{d}Q = \mathrm{d}U - \mathrm{d}W$ 结合, 可以的 $T \mathrm{d}S$ 不等式:

$$\mathrm{d}U \leq T \mathrm{d}S + \mathrm{d}W \quad (64)$$

熵增加原理

The Law of Increasing Entropy

利用热力学第二定律的数学表达式, 即方程(62), 对于绝热过程, $dQ = 0$, 则积分 $\int \frac{dQ}{T} \equiv 0$, 从而有

$$\Delta S = S_b - S_a \geq 0 \quad (65)$$

此即熵增加原理的数学表达式, 等号适用于可逆过程, 不等号适用于不可逆过程.

熵增加原理

系统从初态经过一绝热过程到达末态, 则系统的熵永不减少; 当此过程是可逆的, 则系统的熵不变; 当过程是不可逆的, 则系统的熵增加.

对于系统从初态经过一绝热过程到达末态, 可以改成, 对于孤立系统, 因为孤立系统的状态改变, 一定是绝热过程.

因此另一种描述: 孤立系统的熵永不减少.

注意: 熵增加原理适用于绝热条件, 不是绝热条件咋办? (请看 1.18 街)

熵变的计算

Calculations of Entropy Change

熵的宏观定义

$$dS = \left(\frac{dQ}{T} \right)_r$$

只适用于可逆过程.

熵变的计算

$$\Delta S = \int_i^f \left(\frac{dQ}{T} \right)_r$$

此公式只适用于可逆过程, 故对于不可逆过程:

1. 需要寻找一个可逆过程连接初末状态, 然后进行计算(Why? 因为熵是一个态函数).
2. 熵的状态表达式(例如理想气体: $S = C_V \ln T + nR \ln V + Const$)

理想气体自由膨胀

Free Expansion of an Ideal Gas

理想气体初始温度为 T , 体积为 V_0 , 经过绝热自由膨胀后, 体积变为 V_2 , 求前后熵变.

理想气体自由膨胀

Free Expansion of an Ideal Gas

理想气体初始温度为 T , 体积为 V_0 , 经过绝热自由膨胀后, 体积变为 V_2 , 求前后熵变.

解: 理想气体的绝热膨胀是一个不可逆等温过程.

方法一: 已知理想气体的熵公式为

$$S = C_V \ln T + nR \ln V + \text{Const} \quad (66)$$

带入题设条件有

$$\begin{aligned} S_1 &= C_V \ln T + nR \ln V_1 + \text{Const} \\ S_2 &= C_V \ln T + nR \ln V_2 + \text{Const} \end{aligned} \quad (67)$$

故熵变:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{可见熵变} > 0) \quad (68)$$

方法二：既然自由膨胀是一个等温过程，故让一个可逆等温过程连接两个初末状态，则等温过程中气体吸收的热量 Q 全部对外做功，因此

$$\mathrm{d}Q = p\mathrm{d}V = nRT\frac{\mathrm{d}V}{V} \quad (69)$$

故熵变：

$$\Delta S = \int \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{V_1}^{V_2} nR\frac{\mathrm{d}V}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (70)$$

与方法一的计算结果相同。

非得必须是可逆等温过程连接吗？用其他可逆过程连接是否可以？

冷热水混合

Mixing Cold and Hot Water

质量相同的而温度分别为 T_1 和 T_2 的两杯水在等压条件下绝热混合, 求熵变.

冷热水混合

Mixing Cold and Hot Water

质量相同的而温度分别为 T_1 和 T_2 的两杯水在等压条件下绝热混合, 求熵变.

解: 两杯水混合后, 温度 T 变为 (问: 质量不同的两杯水混合后温度是多少?)

$$T = \frac{T_1 + T_2}{2} \quad (71)$$

寻找的可逆过程: 等压吸放热过程.

T_1 温度的水:

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^T \frac{\mathrm{d}Q}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p \mathrm{d}T}{T} = C_p \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_1} \quad (72)$$

同理可以算得 $\Delta S_2 = \ln \frac{T_1 + T_2}{2T_2}$, 故总熵变

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \ln \frac{(T_1 + T_2)^2}{4T_1 T_2} \quad (73)$$

恒温热源之间的热交换

Heat Exchange between Two Reservoirs

热量 Q 从高温热源 T_1 传到低温热源 T_2 , 求熵变.

恒温热源之间的热交换

Heat Exchange between Two Reservoirs

热量 Q 从高温热源 T_1 传到低温热源 T_2 , 求熵变.

解: 系统的总熵变为高温热源的熵变与低温热源熵变之和.

恒温热源视为无限大 (足够大), 因此尽管其放出 (吸收) 热量, 但是其温度不变. 故高温热源的熵变

$$\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_1} \quad (74)$$

注意符号; 同理, 低温热源的熵变

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T_2} \quad (75)$$

故总熵变

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2} \quad (76)$$

可见总熵变大于 0. 而欲使总熵变为 0, 则高温热源的温差 $\lim \Delta T = 0$

循环过程的熵变

Entropy Change of Cycle

一个卡诺循环 (可逆 or 不可逆) 循环 (高温热源和低温热源的温度分别是 T_1, T_2 , 从高温热源吸收的热量为 Q_1 , 向低温热源放出的热量为 Q_2), 求工质和热源组成的系统在一个循环后的熵变.

循环过程的熵变

Entropy Change of Cycle

一个卡诺循环 (可逆 or 不可逆) 循环 (高温热源和低温热源的温度分别是 T_1, T_2 , 从高温热源吸收的热量为 Q_1 , 向低温热源放出的热量为 Q_2), 求工质和热源组成的系统在一个循环后的熵变.

解: 总熵变等于高温热源熵变 + 低温热源熵变 + 工质熵变.

可逆情况:

高温热源熵变: $\Delta S_1 = -\frac{Q_1}{T_1};$

低温热源熵变: $\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2};$

工作物质熵变: $\Delta S_m = 0;$

则总熵变

$$\Delta S = S_1 + S_2 + S_m = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + 0 = 0 \quad (Why?)$$

不可逆情况:

高温热源熵变: $\Delta S_1 = -\frac{Q_1}{T_1};$

低温热源熵变: $\Delta S_2 = \frac{Q_2}{T_2};$

工作物质熵变: $\Delta S_m = 0;$

则总熵变

$$\Delta S = S_1 + S_2 + S_m = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + 0 > 0 \quad (Why?)$$

根据熵增加原理: 可逆情况下, 热源和工质组成的系统与外界绝热, 因此系统的熵变为 0; 不可逆情况下, 热源和工质组成的系统虽与外界绝热, 但是根据熵增加原理, 系统的熵变应大于 0.

...
设想温度为 T_1 的系统依次与温度为 $T_1 + \Delta T, T_1 + 2\Delta T, \dots, T_1 + N\Delta T = T_2$ (ΔT 为温度增量, N 为热源数目) 的热源相接触, 假定此过程中系统的热容量 C 与温度 T 无关. 试计算

- (1) 由该系统和热源构成的整个系统的总熵变?
 - (2) 在 $N \rightarrow \infty, \Delta T \rightarrow 0$ 且 $T_2 - T_1$ 保持不变时, 整个系统总熵变又是多少?
-

设想温度为 T_1 的系统依次与温度为 $T_1 + \Delta T, T_1 + 2\Delta T, \dots, T_1 + N\Delta T = T_2$ (ΔT 为温度增量, N 为热源数目) 的热源相接触, 假定此过程中系统的热容量 C 与温度 T 无关. 试计算

- (1) 由该系统和热源构成的整个系统的总熵变?
- (2) 在 $N \rightarrow \infty, \Delta T \rightarrow 0$ 且 $T_2 - T_1$ 保持不变时, 整个系统总熵变又是多少?

解: (1) 该过程是不可逆过程, 因此寻找那个热容 C 不变的可逆过程连接初末态计算熵变, 故系统的熵变

$$\Delta S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C dT}{T} = C \ln \frac{T_2}{T_1}$$

热源的熵变为

$$S_i = -\frac{C\Delta T}{T_1 + i\Delta T}$$

故整个系统的熵变

$$\begin{aligned}\Delta S &= S_1 + \sum_{i=1}^N S_i \\ &= C \left(\ln \frac{T_2}{T_1} - \sum_{i=1}^N \frac{\Delta T}{T_1 + i\Delta T} \right)\end{aligned}$$

(2) 当 $N \rightarrow \infty$, $\Delta T \rightarrow 0$ 且 $T_2 - T_1$ 保持不变时, 物质与热源之间的传热是可逆过程, 对整个系统而言, 又是绝热的, 因此根据熵增加原理, 整个系统的熵变为 0.

证明如下:

对于物质的熵变 ΔS_1 不发生变化, 即

$$\Delta S_1 = C \ln \frac{T_2}{T_1}$$

对于热源的熵变:

$$\begin{aligned}\Delta S_2 &= -C \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\Delta T}{T_1 + i\Delta T} \\ &= -C \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT \quad (\text{离散换连续}) \\ &= -C \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)\end{aligned}$$

故整个系统的总熵变 $\Delta S = 0$

电阻放电

Discharge of Resistor

一电流 I , 通过电阻 R , 通电时间为一个单位. 试求

- (1) 电阻保持室温不变, 即完美散热, 求电阻的熵变;
 - (2) 电阻用绝热材料包裹, 设电阻初始温度为 T , 电阻的质量为 m , 电阻的比热 c_p 为常数, 试求此时电阻的熵变.
-

电阻放电

Discharge of Resistor

一电流 I , 通过电阻 R , 通电时间为一个单位. 试求

- (1) 电阻保持室温不变, 即完美散热, 求电阻的熵变;
- (2) 电阻用绝热材料包裹, 设电阻初始温度为 T , 电阻的质量为 m , 电阻的比热 c_p 为常数, 试求此时电阻的熵变.

解:

- (1) 电阻完美散热, 此情况下, 电阻通电前后状态不变, 因此熵变为 0.
- (2) 绝缘材料包裹之后, 电阻状态发生改变, 电阻温度升高, 升高几何? 从题设探知可以用等压过程连接初末状态 (电阻通电过程是在等压过程中进行的). 故此时的熵变为

$$\Delta S = \int_T^{T_f} \frac{mc_p dT}{T}$$

故题设关键是求解电阻的末温度 T_f .

根据能量守恒可知, 电阻吸收的总热量为电流做的功, 即

$$Q = I^2 R$$

故电阻升高的温度

$$\Delta T = \frac{Q}{mc_p} = \frac{I^2 R}{mc_p}$$

故电阻末温度

$$T_f = T + \frac{I^2 R}{mc_p}$$

故此时电阻的熵变

$$\Delta S = \int_T^{T_f} \frac{mc_p dT}{T} = mc_p \ln \left(1 + \frac{I^2 R}{T mc_p} \right)$$

自由能

Free Energy

根据热力学第二定律有

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (77)$$

等号对应可逆过程, 大于号对应不可逆过程. 结合热力学第一定律有

$$TdS \geq dQ = dU - dW \quad (78)$$

现考虑一个等温过程, 则(78)可以写为

$$dW \geq d(U - TS) \quad (79)$$

定义函数

$$F = U - TS \quad (80)$$

称之为自由能或赫姆霍兹函数(Helmholtz Function)或赫姆霍兹自由能.

最大功原理

Maximum Work Principle

等温下, 根据自由能定义(80)知

$$dW \geq dF \quad \text{OR} \quad -dW \leq -dF \quad (81)$$

此式表明, 等温条件下系统对外界做的功不大于其自由能的减少. 换句话: 系统自由能的减少是等温过程中系统所能对外做的最大功, 此即**最大功原理/定理**.—可以类比对撞中的资用能 (质心的动能是无法利用的).

内能VS自由能VS束缚能: 根据自由能的定义(80)

$$U = F + TS$$

故, 可以认为自由能 F 是内能 U 的一部分, 通常将 TS 称之为束缚能.

只考虑体积功的情况下, 等温等容变化时, 有 $dF \leq 0$, 这说明等温等容变化时, 系统的自由能永不增加 (注意区分熵增加原理). **对于不可逆等温等容过程, 系统总是朝着自由能减小的方向进行**—此时系统的变化要内耗自由能.

吉布斯函数

Gibbs Function

利用热力学第一定律和第二定律, 我们有 (即前述(78)式)

$$TdS \geq dQ = dU - dW \quad (82)$$

对于复杂系统, 外界对系统做的功不止体积功, 因此可以将功分为体积功 W_τ 和非体积功 W_n , 即有

$$dW = dW_\tau + dW_n \quad (83)$$

考虑等压过程 (无论可逆与否), 恒有

$$dW_\tau = -pdV \quad (84)$$

联立(82)-(84)式得

$$dW_n \geq dU + pdV - TdS \quad (85)$$

现考虑等温且等压过程, 则(85)式可以写为

$$\mathrm{d}W_n \geq \mathrm{d}(U + pV - TS) \quad (86)$$

定义函数 G

$$G = U + pV - TS \quad (87)$$

称之为吉布斯函数 (也称之为吉布斯自由能). 如此可以改写(86)式为

$$\mathrm{d}W_n \geq \mathrm{d}G \quad \text{OR} \quad -\mathrm{d}W_n \leq -\mathrm{d}G \quad (88)$$

此式表明: 吉布斯函数的减少, 是在等温等压过程中, 系统所能对外做的非体积功的最大值.

只考虑体积功, 等温等压条件下, $\mathrm{d}W_n = 0$, 故系统的吉布斯函数 $\mathrm{d}G \leq 0$, 即永不增加.

基本概念类 (6)

Basic Concepts

平衡态 (Equilibrium State)

基本概念类 (6)

Basic Concepts

平衡态 (Equilibrium State)

1. 不受外界影响的情况下, 宏观性质不再发生变化的状态.
2. 孤立系统的宏观性质不再发生变化的状态.

热力学第 0 定律 (the Zeroth Law of Thermodynamics)

基本概念类 (6)

Basic Concepts

平衡态 (Equilibrium State)

1. 不受外界影响的情况下, 宏观性质不再发生变化的状态.
2. 孤立系统的宏观性质不再发生变化的状态.

热力学第 0 定律 (the Zeroth Law of Thermodynamics)

若系统 A 和 B 分别与系统 C 处于热平衡, 则系统 A,B 也处于热平衡.

热力学第一定律 (the First Law of Thermodynamics)

基本概念类 (6)

Basic Concepts

平衡态 (Equilibrium State)

1. 不受外界影响的情况下, 宏观性质不再发生变化的状态.
2. 孤立系统的宏观性质不再发生变化的状态.

热力学第 0 定律 (the Zeroth Law of Thermodynamics)

若系统 A 和 B 分别与系统 C 处于热平衡, 则系统 A,B 也处于热平衡.

热力学第一定律 (the First Law of Thermodynamics)

1. 第一类永动机不可能制成.
2. 自然界中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, 从一个物体转移到另一个物体, 在转化和转移过程中能量的总量保持不变.

热力学第二定律 (the Second Law of Thermodynamics)

热力学第二定律 (the Second Law of Thermodynamics)

1. 开氏表述: 第二类永动机不可能制成/ 不可能从单一热源吸收热量使之完全变成有用功而不产生其他影响.
2. 克氏表述: 热量不可能从低温热源传到高温热源而不产生其他影响.

卡诺定理 (Carnot's Theorem)

热力学第二定律 (the Second Law of Thermodynamics)

1. 开氏表述: 第二类永动机不可能制成/ 不可能从单一热源吸收热量使之完全变成有用功而不产生其他影响.
2. 克氏表述: 热量不可能从低温热源传到高温热源而不产生其他影响.

卡诺定理 (Carnot's Theorem)

所有工作在两个恒温热源之间的热机, 以可逆热机的效率最高.

熵增加原理 (the Law of Increasing Entropy)

热力学第二定律 (the Second Law of Thermodynamics)

1. 开氏表述: 第二类永动机不可能制成/ 不可能从单一热源吸收热量使之完全变成有用功而不产生其他影响.
2. 克氏表述: 热量不可能从低温热源传到高温热源而不产生其他影响.

卡诺定理 (Carnot's Theorem)

所有工作在两个恒温热源之间的热机, 以可逆热机的效率最高.

熵增加原理 (the Law of Increasing Entropy)

孤立系统的熵永不减少.

基本函数/物理量 (3+6)

Fundamental Functions/ Physical Quantities

最基本的函数 (3)

1 物态方程

$$pV_m = RT$$

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

基本函数/物理量 (3+6)

Fundamental Functions/ Physical Quantities

最基本的函数 (3)

1 物态方程

$$pV_m = RT$$

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

2 内能

一般情况: $U = U(T, V)$

理想气体: $U = U(T) \rightarrow dU = nC_{V,m}dT$

基本函数/物理量 (3+6)

Fundamental Functions/ Physical Quantities

最基本的函数 (3)

1 物态方程

$$pV_m = RT$$

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

2 内能

一般情况: $U = U(T, V)$

理想气体: $U = U(T) \rightarrow dU = nC_{V,m}dT$

3 熵

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

任何气体: $S = S(T, V)$

其他函数/物理量 (6)

1 过程量

功: $dW = -pdV$ 只适用于准静态过程

热量: $dQ = CdT$ 热容的概念定义, 适用于一切变化过程

其他函数/物理量 (6)

1 过程量

功: $dW = -pdV$ 只适用于准静态过程

热量: $dQ = CdT$ 热容的概念定义, 适用于一切变化过程

2 焓 $H = U + pV$

一般情况: $H = H(T, p)$

理想气体: $U = H(T) \rightarrow dH = nC_{p,m}dT$

其他函数/物理量 (6)

1 过程量

功: $dW = -pdV$ 只适用于准静态过程

热量: $dQ = CdT$ 热容的概念定义, 适用于一切变化过程

2 焓 $H = U + pV$

一般情况: $H = H(T, p)$

理想气体: $U = H(T) \rightarrow dH = nC_{p,m}dT$

3 热容:

定体热容 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \rightarrow C_V = \frac{dU}{dT}$

定压热容 $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \rightarrow C_p = \frac{dH}{dT}$

迈耶公式: $C_{p,m} - C_{V,m} = R$

绝热指数: $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{c_p}{c_V}$

其他函数/物理量 (续)

4 与物态方程有关的系数

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

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

其他函数/物理量 (续)

4 与物态方程有关的系数

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

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

5 自由能 $F = U - TS$

其他函数/物理量 (续)

4 与物态方程有关的系数

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

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

5 自由能 $F = U - TS$

6 吉布斯函数 $G = H - TS$

方程类 (5)

Equations

常用方程或者公式

1 热力学第一定律

$dU = dQ + dW$ 适用于任何过程

$dU = dQ - pdV$ 适用于准静态过程 (只有体积功的闭合系)

方程类 (5)

Equations

常用方程或者公式

1 热力学第一定律

$dU = dQ + dW$ 适用于任何过程

$dU = dQ - pdV$ 适用于准静态过程 (只有体积功的闭合系)

2 热力学基本方程 (TdS 方程)

$TdS = dU + pdV$ 适用于可逆过程的闭合系统

方程类 (5)

Equations

常用方程或者公式

1 热力学第一定律

$dU = dQ + dW$ 适用于任何过程

$dU = dQ - pdV$ 适用于准静态过程 (只有体积功的闭合系)

2 热力学基本方程 (TdS 方程)

$TdS = dU + pdV$ 适用于可逆过程的闭合系统

3 克劳修斯不等式

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

方程类 (5)

Equations

常用方程或者公式

1 热力学第一定律

$dU = dQ + dW$ 适用于任何过程

$dU = dQ - pdV$ 适用于准静态过程 (只有体积功的闭合系)

2 热力学基本方程 (TdS 方程)

$TdS = dU + pdV$ 适用于可逆过程的闭合系统

3 克劳修斯不等式

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

4 热力学第二定律的数学表达式 $dS \geq \frac{dQ}{T}$

方程类 (5)

Equations

常用方程或者公式

1 热力学第一定律

$dU = dQ + dW$ 适用于任何过程

$dU = dQ - pdV$ 适用于准静态过程 (只有体积功的闭合系)

2 热力学基本方程 (TdS 方程)

$TdS = dU + pdV$ 适用于可逆过程的闭合系统

3 克劳修斯不等式

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

4 热力学第二定律的数学表达式 $dS \geq \frac{dQ}{T}$

5 可逆卡诺热机效率 $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ **Note** $\left(\geq 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \right)$

计算类 (3)

本章计算

1 求算热机效率或者优化问题 $1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$

2 物态方程: $\frac{dV}{V} = \alpha dT - \kappa_T dp$

3 (这里有一个五星符号表示强调) 熵差的计算

- 理想气体: 记住 S 表达式是最优的方法
- 寻找连接初末状态的可逆过程, 利用 $dS = \frac{dQ}{T}$
- 利用熵增加原理 (需要判断可逆绝热)
- 熵是态函数 (three times)
- 恒温热源的熵变: 热量除以温度 (注意吸放热)
- 相变过程中的熵变: 相变潜热除以相变温度 (注意吸放热)

本章的物理框架逻辑梳理

我们只研究平衡态, 所以有**平衡态的概念**; 有了平衡态之后要对平衡态进行描述, 所以需要**状态参量**, 为此引入特有量温度, 而**温度的定义**需要**热力学第0定律**; 这些状态参量之间满足的函数关系, 我们称之为**物态方程**; 平衡态的改变需要一个过程, 这个过程的定量描述需要**热力学第一定律**, 为此引入**内能**; 内能的改变方式有**做功**和**热传递**; 功和热都与具体过程有关; 我们只研究**准静态过程**中的功, 热量表示系统与外界的吸放热问题, 与**热容**有关; 当没有热量交换时, 称之为**绝热过程**; 绝热过程的熵永不增加, 此即**熵增加原理**, 熵增加原理的数学依据是**克劳修斯不等式**, 克劳修斯不等式依据**卡诺定理**, 卡诺定理依据**热力学第二定律**, 热力学第二定律描述的是热现象自发过程的**可逆性**.

关键的逻辑点: **平衡态**→**描述**→**变化**→**方向**