

第一章热力学的基本规律

1 热力学系统

- 定义：大量微观粒子构成的宏观物质系统
- 分类：
 - 孤立系统（无物质/能量交换）
 - 闭系（无物质交换，有能量交换）
 - 开系（有物质/能量交换）
- 特点：
 - 粒子数宏观有限，微观等效无穷大
 - 粒子持续无规则热运动

2 热力学平衡态

- 定义：孤立系统的宏观性质长时间不变
- 关键概念：
 - 弛豫时间（达到平衡的特征时间）
 - 热动平衡（忽略涨落）
 - 准热平衡（非孤立系统近似）

3 热平衡定律（第零定律）

- 内容：若 A 与 C、B 与 C 热平衡，则 A 与 B 热平衡
- 温度定义：态函数 T ，通过温标量化
- 温标类型：

- 理想气体温标:

$$T = 273.16 \lim_{p_i \rightarrow 0} \frac{p}{p_t} \quad (1)$$

- 热力学温标 (K)

- 摄氏温标: $t = T - 273.15$

4 物态方程

- 基本形式:

$$f(p, V, T) = 0 \quad (2)$$

- 关键方程:

- 理想气体:

$$pV = nRT \quad (3)$$

- 范德瓦耳斯方程:

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (4)$$

- 昂内斯方程 (位力展开):

$$P = \frac{nRT}{V} \left[1 + \frac{n}{V}B(T) + \dots\right] \quad (5)$$

- 热力学系数:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (6)$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (7)$$

$$\alpha = \kappa_T \beta p \quad (8)$$

5 准静态过程与功

- 定义: 无限缓慢的过程, 中间态均为平衡态

- 功的计算:

- 流体:

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} p dV \quad (9)$$

- 表面薄膜:

$$dW = \sigma dA \quad (10)$$

– 电介质:

$$dW = V E dP \quad (11)$$

– 磁介质:

$$dW = \mu_0 V \mathcal{H} d\mathcal{M} \quad (12)$$

• 广义形式:

$$dW = \sum Y_i dy_i \quad (13)$$