

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**

✓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，它们是对实际的宏观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!**

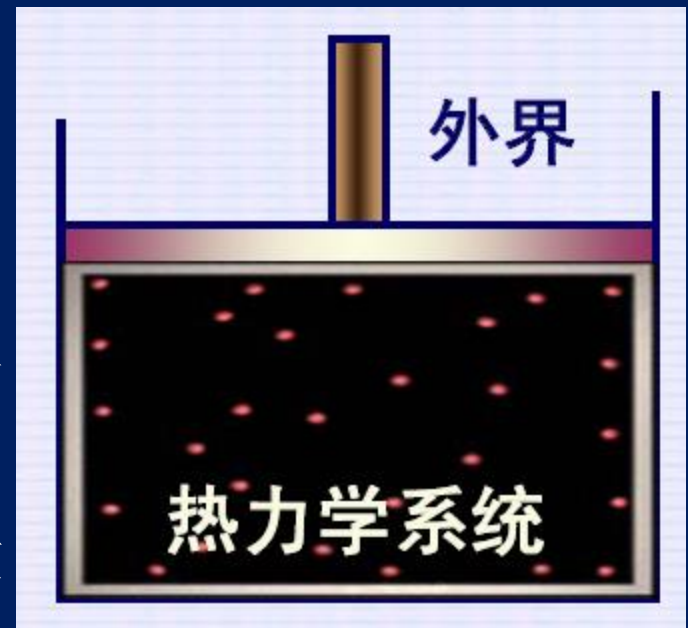
2 热力学平衡态及其描述

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（均匀系）：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

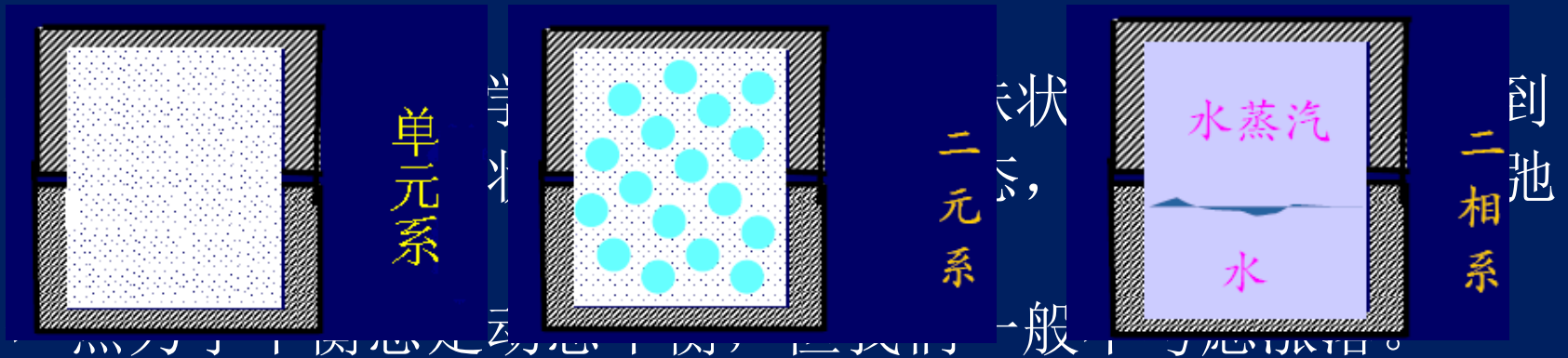
单元系：系统中只包含一种化学组分

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：各组分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
- ✓ 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

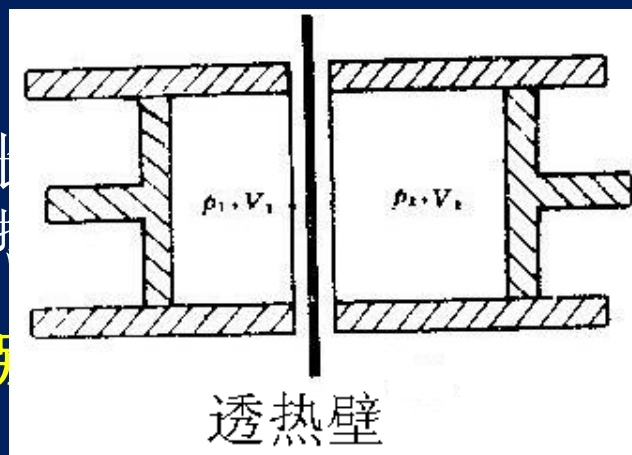
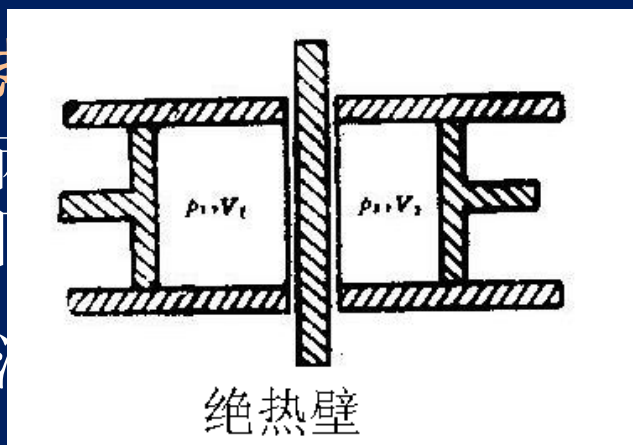
3 热平衡定律和温度

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。

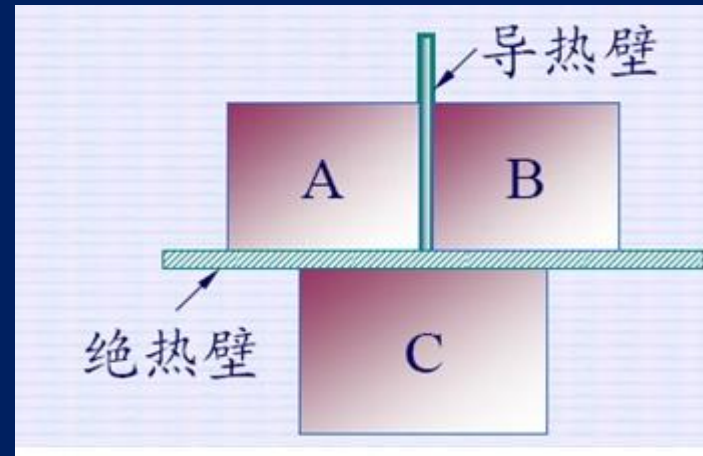
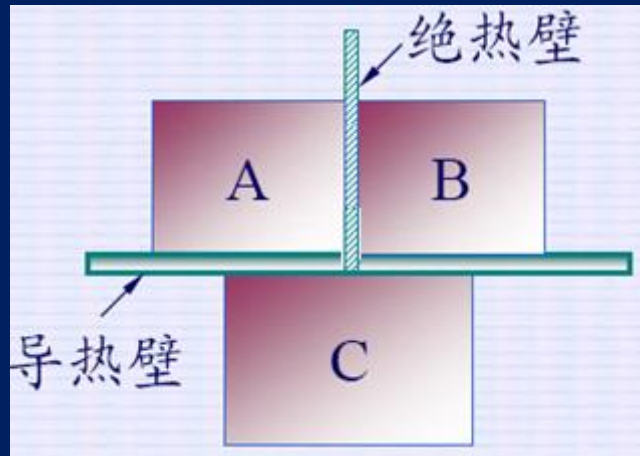


过足够长
达到了热
平衡的区别

共

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：

$$f_{AC}(p_A, V_A; p_C, V_C) = 0$$

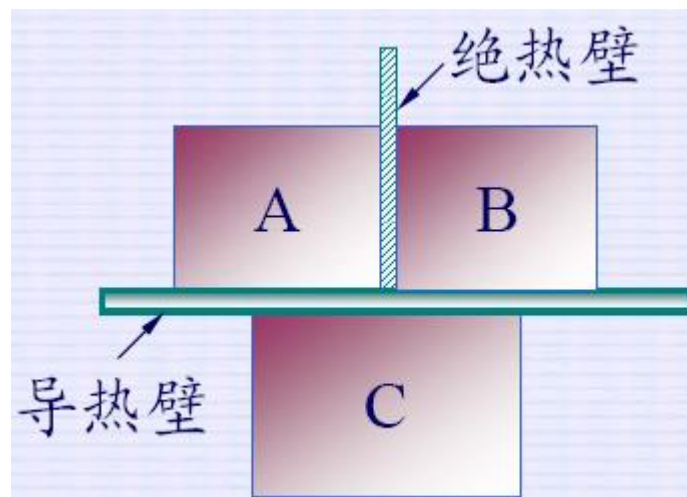
$$\rightarrow p_C = F_{AC}(p_A, V_A; V_C) \quad (1)$$

$B(p_B, V_B)$ 与 $C(p_C, V_C)$ 达到热平衡：

$$f_{BC}(p_B, V_B; p_C, V_C) = 0$$

$$\rightarrow p_C = F_{BC}(p_B, V_B; V_C) \quad (2)$$

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



$A(p_A, V_A)$ 与 $B(p_B, V_B)$ 达到热平衡:

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

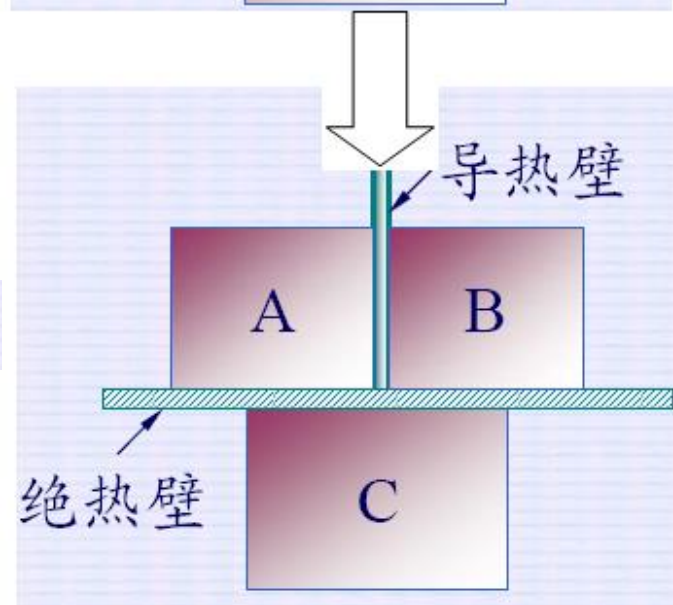
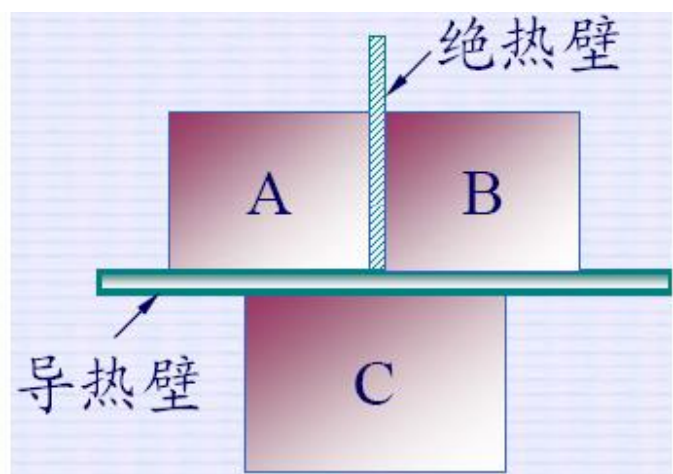
与 C 无关

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

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**?

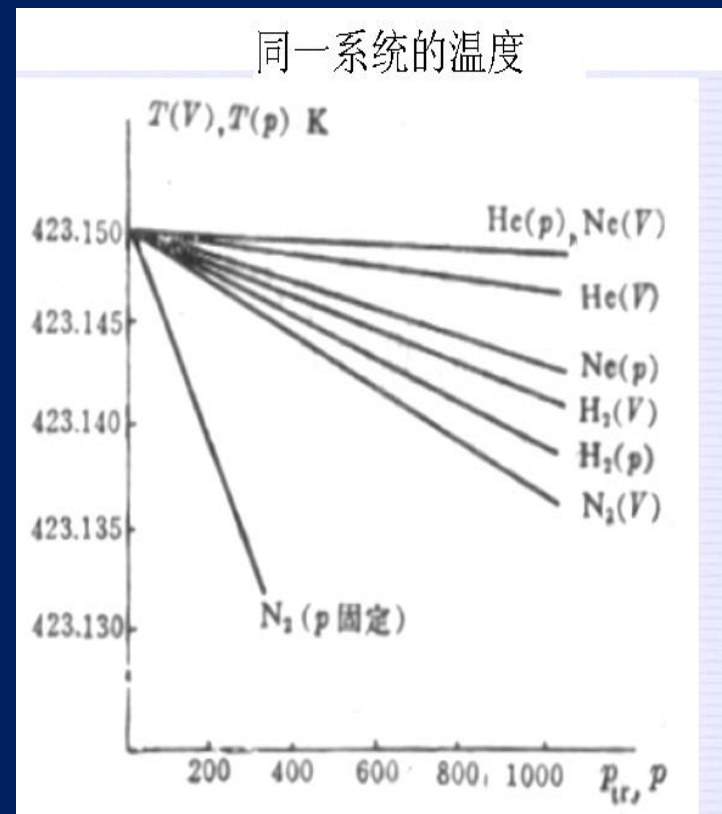
b, 温度T与压强的关系:

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

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

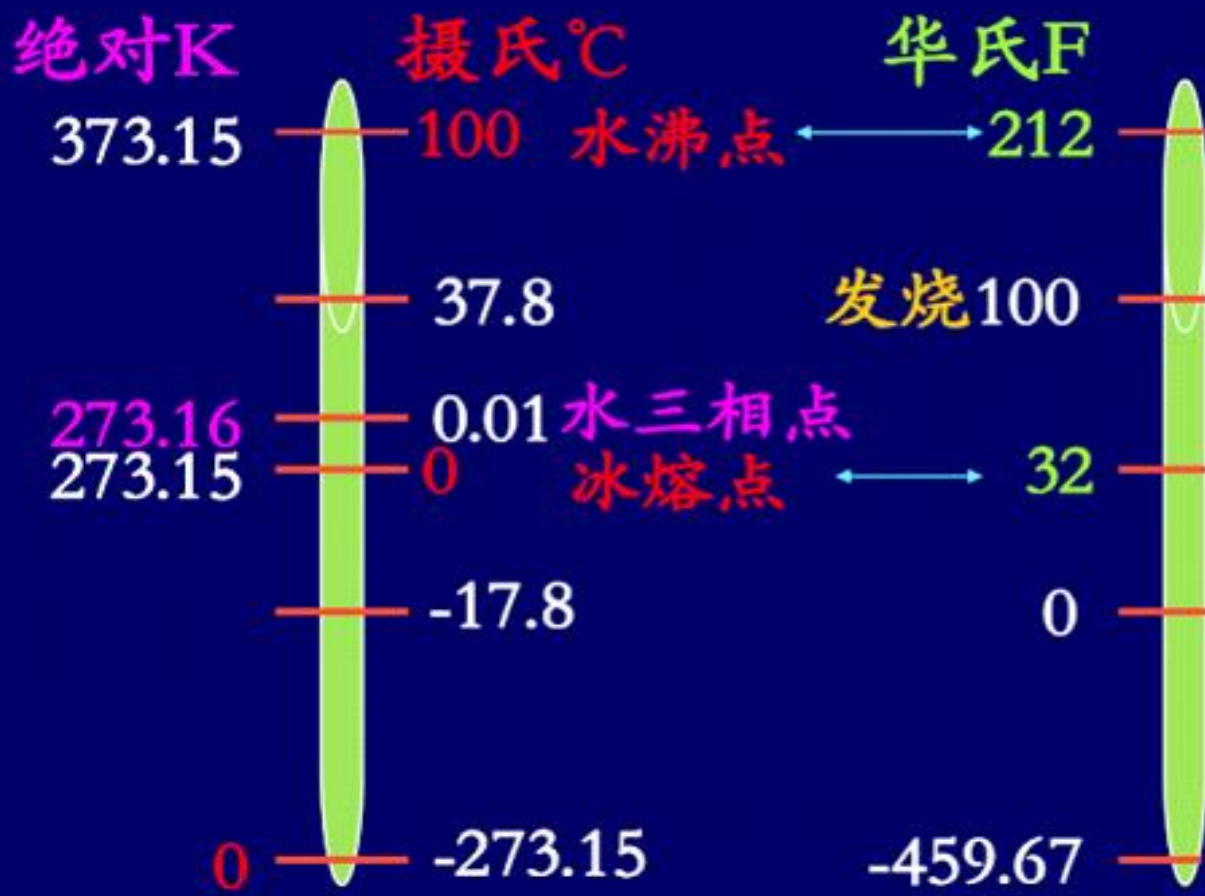
热力学温标 (K) 摄氏温标 (°C) :

$$T = t + 273.15$$

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}s	10^{32}K
氢弹爆炸中心	10^8K
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°C)
吐鲁番盆地最高温度	323K (50°C)
水的三相点*	273.16K (0.01°C)
地球上出现的最低温度(南极)	185K (-88°C)
月球背阴面	90K (-183°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：

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

- 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 $\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}$ 的粒子数:

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

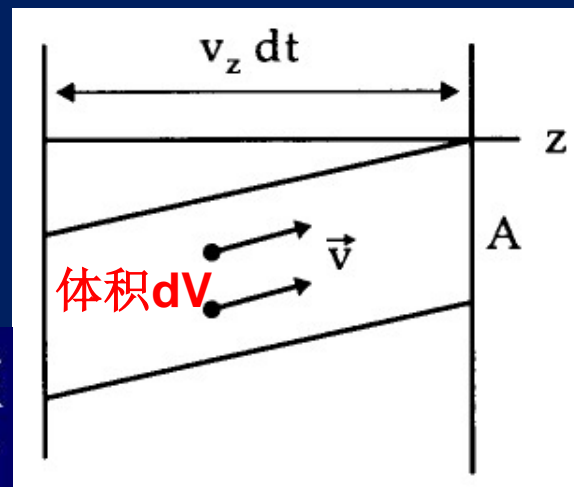
假设完全弹性碰撞, dt 时间内, 速度在 $\vec{v} \sim \vec{v} + d\vec{v}$ 的粒子对面积为 A 的容器壁的冲量为: (dV 之外的粒子无贡献)

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

$$dV = A v_z dt$$

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：

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

由气体运动的各向同性：

$$\int d^3\vec{v} f(\vec{v}) v_z^2 \equiv \langle v_z^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle$$

最后得到：

$$pV = mN \frac{1}{3} \langle \vec{v}^2 \rangle = \frac{2}{3} N \langle \epsilon_{\text{kin}} \rangle$$

这里 $\langle \epsilon_{\text{kin}} \rangle$ 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

$$pV = NkT \quad (\text{k是波尔兹曼常数})$$

- 我们立即得到:

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

- 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，我们可以假定每一分量 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：

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

这里常数C和a均与速度无关

4 物态方程

4.1 定义

给出**温度**和其它**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: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

✓ α 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: $\alpha = \beta \kappa_T p$

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

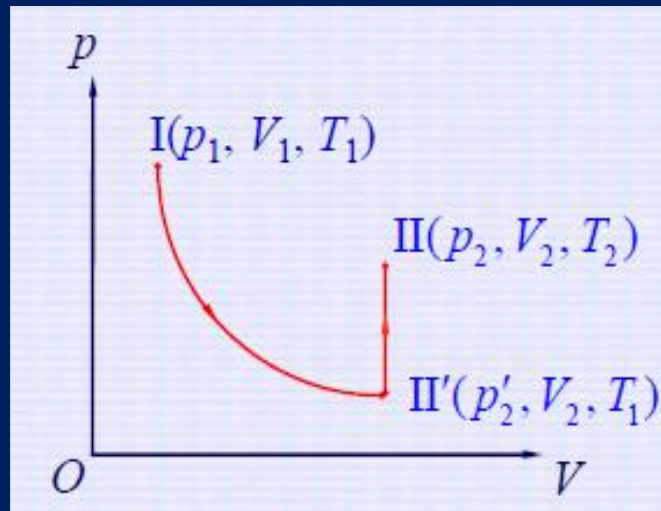
$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z - 1 = 0 \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 0$$

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

$$p_0 = 1\text{atm}, T_0 = 273.15\text{K} \rightarrow V_{m0} = \frac{V_0}{n} = 22.414 \times 10^{-3} \text{m}^3/\text{mol}$$

玻意尔定律（温度不变）： $p_1 V_1 = p_2' V_2$

据理想气体温标定义有： $\frac{p_2'}{T_1} = \frac{p_2}{T_2}$

$$\Rightarrow \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \Rightarrow \frac{pV}{T} = \frac{p_0 V_0}{T_0} = n \frac{p_0 V_{m0}}{T_0} = nR \quad (R = \frac{p_0 V_{m0}}{T_0} = 8.3145 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

非理想气体

范德瓦尔斯方程

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

其中a、b由实验确定。

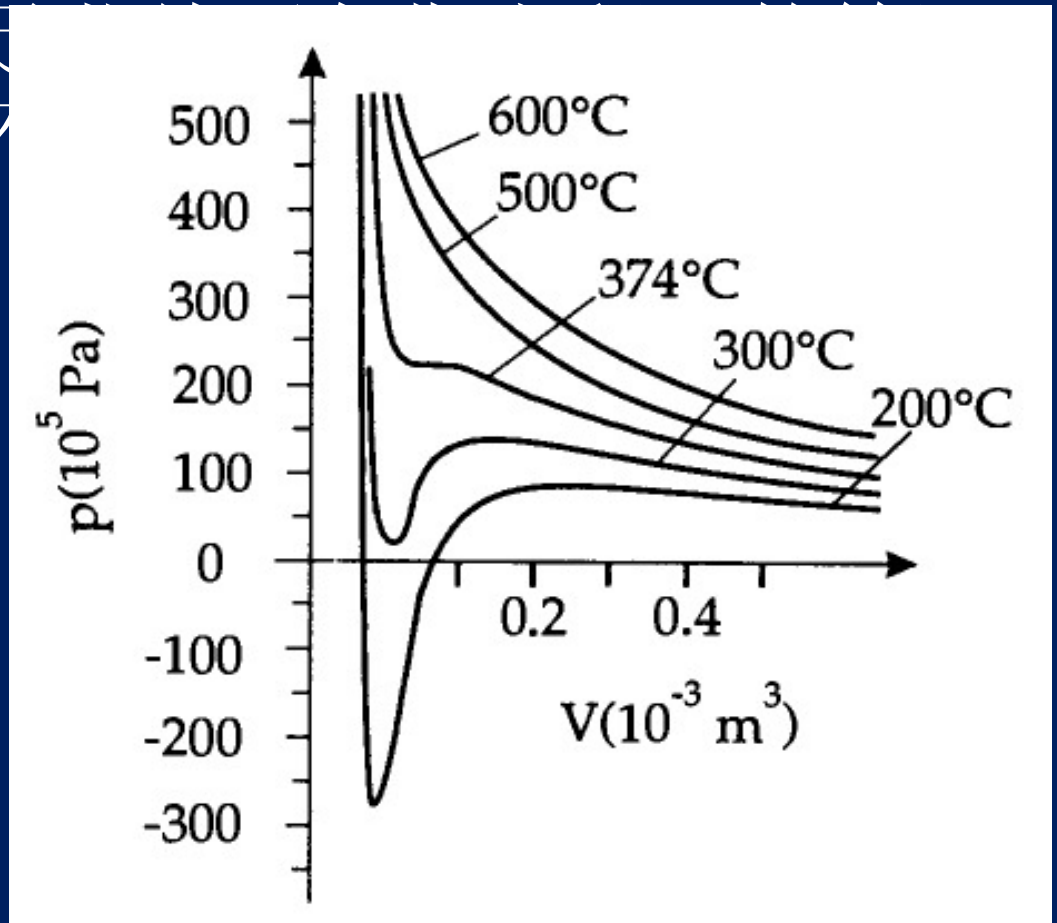
昂尼斯方程

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

其中B(T)、C(T)称作第二、三...位力系数。

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（满足范德瓦耳斯方程）在某些温度并不单调
- 右图采用水的范德瓦耳斯方程的最优常数 a, b
- 非单调 \rightarrow 不稳定
- 负压强？



4.5 简单固体和简单液体

$$V(T, p) \approx V(T_0, 0) + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \Big|_{T=T_0, p=0} (T - T_0) + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \Big|_{T=T_0, p=0} p$$

$$V(T, p) = V(T_0, 0) [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T p]$$

4.6 顺磁性固体

一般磁性物质

$$f(\mathcal{M}, \mathcal{H}, T) = 0$$

顺磁性物质

$$\mathcal{M} = \frac{C\mathcal{H}}{T} \text{ —— 居里定律}$$

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: $V = V(p, T)$

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

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

$$= d\left(\frac{RT}{p}\right)$$

$$V = \frac{RT}{p} + C$$

例 1.2 已知某系统 $\alpha = \frac{1}{T} \left(1 + \frac{3a}{VT^2}\right)$, $k_T = \frac{1}{p} \left(1 + \frac{a}{VT^2}\right)$, 求

该系统物态方程。

解：用类似的方法，可得

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

例 1.3 计算范氏气体的 α 、 β 。

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）。