第一章　热力学基础

§1.1　热力学平衡状态及其描述

物理学中常把研究的对象称为体系. 但热力学和统计物理学中被选为研究对象的体系必须满足一定的条件. 由于热现象是由构成宏观物体的大量微观粒子的无规则运动引起，是一种宏观现象，因此，热力学和统计物理学中所研究的体系必须由大量微观粒子组成. 这种体系称为*热力学体系*. 只有对这种由大量微观粒子，比如由大量分子或分子集团，或大量原子，或大量电子等等组成的体系，才能谈论其宏观性质，并用统计的方法进行讨论. 在一般情况下. 热力学体系必须由大量微观粒子组成的要求易被满足. 比方说在标准状态下，1 cm^3 的气体中就含有 $2.677\ 90 \times 10^{19}$ 个分子[洛施密特(Loschmidt)数].

热力学体系的一切宏观性质的总和称为这个体系的*宏观状态*. 这些宏观性质既包含力学性质、电学性质、磁学性质，也包含热学性质、化学性质以及其它物理性质.

热力学体系以外对体系起主要影响的物体统称为这个体系的*外界*. 通常，热力学体系(以下简称体系)和外界之间可以交换物质，并存在着相互作用. 就其性质而言，这种相互作用大致可分为力学(包括电磁学)的和热学的两大类. 前者常伴有广义的宏观位移，可通过体系对外界作功的方式来表示.

一个体系，如果它和外界仅限于以力学的方式相互作用，不存在热学方式的相互作用，则称这个体系为*绝热隔离体系*(简称*绝热体系*). 一个体系，如果它和外界之间既不交换物质，又无相互作用，则称这个体系为*孤立系*. 显然，孤立系必然是绝热隔离的，因为它和外界之间既不存在力学，也不存在热学相互作用. 反之，绝热体系却不一定是孤立系，因为它并未对体系和外界之间的力学相互作用加以限制.

必须指出，绝对意义下的孤立系是不存在的. 体系和外界不可能绝对没有相互影响. 和外界绝对隔绝的体系是不可测量、在物理学中无法认识的. 物理学离不开实验. 不作实验观测，就无法了解体系和外界是否存在相互作用，就无法判别它是否孤立. 而要进行观测，就要给体系以信号并取得从体系反馈回来的信息，这实际上就是对体系施加了影响，破坏了“绝对孤立”. 把任何在一定条件下成立的物理概念推到了极端，就变成不可理解的了. 孤立系的概念从根本上来说

需要全本请访问 www.ertongbook.com

只是告诉我们：对于这种体系，体系和外界的相互作用比起体系内部各部分之间的相互作用，比起体系内部的能量来小得很多，可以忽略. 在讨论过程中可以近似地把体系和外界之间的相互作用、相互影响作为零来处理.

还应该指出，即使对于非孤立系，虽然体系和外界之间的相互作用不可忽略，但如果我们把体系和外界合在一起考虑，很显然，由体系和外界合起来组成的总体系可视为孤立系，因为它已把体系和外界的相互作用作为总体系内部的作用加以考虑.

在热力学中常讨论体系的一种特殊的宏观状态：*热力学平衡态*（简称*平衡态*）. 大量实验事实表明，对于孤立系或处在恒定外力场（如重力场、静电场等等）中的热力学体系，经过足够长时间后，总要自发地趋于热力学平衡态. 这个平衡态具有如下特征：体系中的一切宏观变化停止，体系的一切宏观性质都不随时间而变化，而且，已达到平衡态的体系，将一直停留在这个状态上，要破坏这个平衡状态，必须有外来作用.

体系自发地趋于平衡态的过程称为*弛豫过程*. 在上述关于平衡态的说明中，并未涉及弛豫过程的久暂. 它只表明，任何孤立系或处在恒定外力场中的体系，无论其初态为何，只要经过足够时间，最后总要达到平衡态. 至于达到平衡态所需时间的长短，实际上是视不同体系以及体系初态偏离平衡态的大小而不同的. 例如气体的扩散只需要很短的时间，而固体的扩散则往往需要较长的时间.

另外，体系达到平衡态后，固然宏观性质不再随时间而变化，但体系内部的分子却仍在不停地作无规则热运动，不过它们的平均效果不变，也就是说，各种宏观性质与时间无关. 这种平衡，仅是一种宏观上的动态平衡. 微观上分子还是在不停地运动. 因此，体系即使已达到平衡态，仍然可能存在偏离平衡态的微小偏差，即*涨落*. 实际上，惟有分子运动最无规则、最混乱时，才有可能出现在体系内部的任一小区域内，平均说来有多少分子进来，就有多少分子出去；有多少分子对它施加影响，就有多少分子抵消这些影响，使得宏观性质不随时间而改变. 因此平衡态从微观上看来，是分子运动最混乱、最无序的状态.

利用平衡态的概念，可以定性地判别体系是否处在平衡态. 对于孤立系，可视其宏观性质是否随时间而改变而加以判别；对于非孤立系，可以把体系和外界合在一起，构成总体系，由于总体系可视为孤立系. 因而可通过总体系的宏观性质是否随时间变化，来判别总体系是否处在平衡态，进而推断体系是否处于平衡态.

由于处在平衡态下的体系，其宏观性质不随时间而变化，因而可以引进一些描述体系宏观性质的参量来描写体系的状态. 通常把描述体系宏观状态的独立参量的数目称为*体系的自由度*. 显然，独立参量的选择原则上是任意的，既可以选压强 p、体积 V 为独立参量，也可以选温度 T、体积 V 为独立参量或其它. 实际

上，参量的函数也可以看成是参量.

参量可以按不同的方式分类. 例如既可以按参量的性质分类，把参量分为力学参量（如压强 p）、几何参量（如体积 V）、热学参量（如温度 T）、化学参量（如浓度 n，化学势 μ）、电磁参量（如电场强度 $\boldsymbol{E}$、磁感应强度 $\boldsymbol{B}$）；也可以按参量和体系的关系分类. 由于体系的状态取决于外界条件和体系内部的热运动情况，因而可以把描述体系宏观状态的参量分为描述外界条件的外参量和描述体系内部热运动情况的内参量. 这里应该指出：内参量和外参量的划分是视体系和外界的不同而各异的. 例如，以一个垂直的活塞，将气体封闭在体积为 V 的气缸内，如果选气体为热力学体系，则体积 V 为外参量，因为它描述气体的外界条件；压强 p 为内参量，因为它描写体系内部的热运动状态. 气体分子热运动越激烈，气体分子和器壁的碰撞越频繁，交换的动量越大，压强 p 也越大. 但是如果改变体系选择的方案，若选气体和气缸的活塞合在一起为体系，则压强 p 将是描述体系外界条件的外参量，因为它反映了外界加于体系（例如通过放在活塞上的砝码）的压力，描述的是外部的条件. 这时，描述体系内部热运动状态的内参量将是体积 V，因为当加热时，分子热运动激烈，就反映为体积向外膨胀，V 增大，所以这时的 V 是内参量. 同是力学参量 p，在前者是内参量，在后者则是外参量；几何参量 V 则相反，在前者是外参量，在后者是内参量. 这种对参量的分类不过是一种形式上的归类，并不带来太多的新的物理内容，因而在物理上并没有太大的重要性.

在热力学和统计物理学中，比较重要的是另外一种对参量的分类法. 我们可以按参量和体系的质量 m 之间的关系来分类，把和体系的质量 m 成正比的参量，比方说能量等，称为广延量（或外延量）；而把另外一类和体系的质量 m 无关的参量，比方说压强等，称为强度量（或内含量）. 广延量最大的特点是：体系的任何广延量均可视为由体系中各部分相应的量相加而得来. 比如体系的能量可看成是体系各部分能量之和.

应该指出，严格说来，这种对体系状态的宏观描述只适用于平衡态. 当体系处在非平衡态时，一般说来，体系内各部分可以具有各不相同的性质，而且各部分的宏观性质可以随时间不断变化，因而一般不能用一个统一的参量来描述. 比如，处在非平衡态下的气体一般没有统一的压强. 不能简单地用少数几个参量描述体系的非平衡态. 但是，如果体系偏离平衡态不远，一般可以近似地把体系分成许多小的分体系，每个分体系都是宏观小而微观大的，虽然整个体系没有达到平衡，但由于它偏离平衡不远，只要分体系选得适当，使得可近似地认为每个分体系都分别处在各自的局部平衡态，这样，对每个分体系，都可以用参量来描述它的状态. 再利用广延量的性质，把各个分体系相应的量相加，就可得出体系相应的广延量. 这样，就可以用参量描述偏离平衡态不远的非平衡态.

既然平衡态只需要少数几个宏观参量来描写，因而，为形象化地表示体系的

平衡态，可以引入状态空间的概念. 设 $X_1, X_2, \cdots, X_n$ 为确定体系宏观状态的一组独立参量，若体系处在某一个确定的平衡态，则这些参量必有确定的不随时间而改变的数值，记为 $X_1^i, X_2^i, \cdots, X_n^i$. 现在以参量 $X_1, X_2, \cdots, X_n$ 为基底，构成一个 n 维空间，称为状态空间. 一组确定值 $(X_1^i, X_2^i, \cdots, X_n^i)$ 在 n 维状态空间中对应一个点，也就是说，体系的一个平衡态在 n 维空间中用一个点来表示. 例如，一种化学纯的气体，比如氧气，描述其状态的宏观参量可取为压强 p 和体积 V. 以 p 和 V 为基底所画出的 $p-V$ 图，就是一个状态空间. 氧气的任何一个平衡态，在 $p-V$ 图中用一点表示.

§1.2　热力学第零定律、温度和温标

热力学平衡概念以概括的方式反映了热力学体系在长时间内所表现的宏观性质，它是热力学统计物理学中的根本概念之一. 由于体系处在平衡态时，所有宏观性质均不随时间而改变，因而它的各种性质，比如热学性质、力学性质、化学性质等等都必须满足一定的条件：达到热学平衡、力学平衡、化学平衡以及以后在讨论相变时必须满足的相平衡. 本节将讨论热平衡.

要决定物体的冷热性质，首要问题是必须给物体的冷热程度以一个科学的量度. 人的冷热感觉并不能科学地定义物体的冷热程度. 因为人的感觉器官只能分辨出加于它上面的作用的相对强弱，而不能分辨出作用的绝对的强弱. 一个同样冷热的物体，我们既可能感觉到它是冷的，也可能感觉到它是热的，这取决于在和这个物体接触之前，接触过的是比它更冷还是更热的物体. 同样一盆温水，如果我们先把手放在冰上，再把手放在温水中，会感觉到它较热；但如果先把手放在热水中，再把它放在温水里，又会感觉到它比较冷. 非但如此，即使是同样冷热的物体，假如一个的热导率较大、热传导较快，我们会觉得它比较冷，反之则觉得比较热. 以手接触同是在室温下的铁和木头，会觉得铁更冷些. 这些都说明，只凭感觉来衡量物体的冷热程度是不可靠的. 因而必须从热力学平衡概念出发，找出冷热程度科学的量度.

为叙述方便起见，先引入热均匀体系的定义. 显然，若用一绝热隔板将体系分隔成两部分，这两部分的热性质可以一样，可以一部分热些，另一部分冷一些. 在热力学中常把体系内部用无绝热隔板隔开，因而热性质一致的体系称为热均匀体系. 考察 A、B、C 三个热均匀体系，令 A 和 C 热接触，B 和 C 也热接触，互相交换热量，但 A 和 B 本身并不直接热接触（如图 1.2.1）. 根据热动平衡概念. 由 A、B、C 三个体系合在一起组成的总体系，经过足够长时间后，必将处在共同的平衡态. 在达到平衡后，如果把 C 轻轻地移去，



图 1.2.1

再让 A 和 B 热接触，使它们之间可以进行热交换. 实验发现，这时 A、B 两个体系不改变它们原来的平衡态.

这个实验结果表明：两个互不接触的热均匀体系，当它们“同时”和第三个热均匀体系接触并达到热平衡时，这两个体系之间也必然达到热平衡. 这种热平衡的互通性称为**热力学第零定律**. 用公式来表达是：若

$$A \approx C \approx B,$$

则

$$A \approx B, A \approx C, B \approx C, \tag{1.2.1}$$

现在对热力学第零定律作一些讨论：首先，热力学第零定律是大量实验事实的总结. 在上述实验中，必须特别强调 A 和 C、B 和 C 是“同时”达到热平衡的. 所谓“同时”，就是指 C 的运动状态没有发生变化. 否则，若不是“同时”发生的，在 A 和 C 热平衡后，把 A 和 C 分开，再利用外来作用，改变 C 的运动状态，使它达到另一个新的平衡态. 在 C 的运动状态改变后，这时即使 C 和 B 达到热平衡，A 和 B 也不热平衡. 正因为如此，在(1.2.1)式中不用等号，而用“$\approx$”，因为它不是一个 $A = C, B = C$，从而 $A = B$ 的数学等式. 它是一个实验规律.

其次，由第零定律看出，两个体系是否热平衡，并不依赖于两个体系是否在热接触. 热接触只为热平衡的来临创造条件，而体系是否热平衡则完全由体系内部的热运动情况决定. 它依赖于体系本身的固有属性. 两个并不热接触的体系，也完全有可能是热平衡的，只不过没有表现出来. 通过热接触后，由它们的热学性质不变可以说明它们原来处在热平衡态. 因此，处在同一个热平衡状态下的物体，必然具有一个共同的表征它的热平衡状态的物理性质. 我们把表征这种物理性质的物理量称为温度，并认为：处于同一热平衡状态下的热均匀体系具有相同的温度. 温度相等是热均匀体系达到热平衡的充分必要条件，也是达到平衡的必要条件. 因为平衡不仅包括热平衡，也包括力学平衡、相平衡和化学平衡.

热平衡的互通性也提供了测量温度的可能性. 因为它告诉我们，不一定需要将各个物体直接热接触，而可以通过一个媒介物和不同物体依次接触来比较它们的热平衡状态，这种作为媒介物的标准物体，就是**温度计**. 当然温度计必须足够小，以便可以忽略因为温度计和体系的热接触，而导致体系热运动状态的变化.

在进一步研究温度计的原理之前，先来考察一下温度的概念以及由第零定律带来的一些必然推论. 鉴于温度是通过热平衡互通性引进的，因此从原则上说来，温度应当只对处于热平衡的体系才有意义. 不在热平衡的物体，由于没有热平衡互通性，严格说来也没有温度的概念. 不过，对于偏离平衡态不远的体系，可以把温度概念作些推广. 如前所述，这时可将体系分成许多小的分体系，使各分体系处于局部平衡态，再分别对不同的分体系引进温度概念，而认为整个体系各

需要全本请访问 www.ertongbook.com

处温度不同.

容易看出,温度是个内含量. 因为对于处在热平衡状态下的体系,按第零定律,整个体系有同一个温度. 想象把体系分成许多分体系,则各分体系的温度必然相等,且等于整个体系的温度. 因此,温度与体系的质量无关.

热力学第零定律的一个最重要的推论是:热均匀体系必存在状态方程. 因为既然处在热平衡状态下的热均匀体系有同一个温度,因此温度是状态的函数,与达到这一平衡态的历史无关. 另外,由 §1.1,处在平衡态时,体系的宏观性质可由一些宏观参量($X_1, X_2, \cdots, X_n$)描述,因而,对于确定的平衡态,温度 T 和其它宏观参量($X_1, X_2, \cdots, X_n$)之间必然存在确定的函数关系,这一函数关系

$$f(T, X_1, X_2, \cdots, X_n) = 0 \tag{1.2.2}$$

称为*状态方程*. 在热力学中,状态方程只能依赖实验事实给出. 在热力学意义下讨论问题,只需要把所要讨论的问题归结为与状态方程有关的能从实验测得的物理量就够了. 但在统计物理学内,状态方程原则上可借助于一些模型,用统计方法推得.

下面将列举出一些常用的状态方程:

(1) 气体

(i) 在温度不太低、但压强很低,气体足够稀薄的情况下,气体分子之间的相互作用可以略去,气体可视为理想气体,它的状态方程称为*克拉珀龙*(Clapeyron)*方程*. 1 mol 理想气体的状态方程是

$$pV = RT, \tag{1.2.3}$$

其中 R 是*普适气体常数*,数值上等于

$$\begin{aligned} R &= 8.314\ 41\ \text{J/(mol K)} = 1.986\ \text{cal/(mol K)} \\ &= 8\ 318.78\ \text{Pa l/(mol K)}. \end{aligned} \tag{1.2.4}$$

(ii) 在压力较高时,气体分子间的相互作用不能完全忽略. 在这种情况下,常采用*范德瓦尔斯*(Van der Waals)*方程*. 1 mol 实际气体的范德瓦尔斯方程是

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \tag{1.2.5}$$

a、b 是两个常数. 这个方程在定性上能反映实际气体的许多实验事实:比如气液相变、临界点的存在、对应态定律等,但在定量上与实验事实的符合并不十分理想.

(iii) 在低温下,用得较多的实际气体的状态方程是*狄特里奇*(Dieterici)*方程*

$$p = \frac{RT}{(V - b)} e^{-\frac{a}{RTV^s}}, \tag{1.2.6}$$

其中 a、b、s 是由实验测定的常数. s 的值约为 3/2 左右.

(iv) 卡末林－昂尼斯(Kamerlingh-Onnes)提出,由于一般说来气体的压强不太高,事实上实际气体的状态方程可视为将 pV 按 p 展开

$$pV = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \cdots, \tag{1.2.7}$$

其中 A、B、C、D、…等都是温度的函数,分别称为第一、第二、第三、第四位力(virial)系数,当 p 趋于零时,(1.2.7)式回到理想气体的状态方程. 在通常情况下,这些位力系数的相对比值约是

$$A:\ B:\ C:\ D \approx 1:\ 10^{-3}:\ 10^{-6}:\ 10^{-9}.$$

考虑到在相同温度下,压强越大,体积越小,(1.2.7)式也可写成按$\frac{1}{V}$展开的形式

$$pV = A + \frac{B'}{V} + \frac{C'}{V^2} + \frac{D'}{V^3} + \cdots, \tag{1.2.8}$$

A、B'、C'、D'是相应的位力系数. 不难看出,范德瓦尔斯方程(1.2.5)可纳入(1.2.8)式的形式. 为此,改写(1.2.5)式为

$$\begin{aligned} pV &= \frac{RT}{1 - b/V} - \frac{a}{V} \\ &= RT\left(1 + \frac{b - \dfrac{a}{RT}}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \frac{b^3}{V^3} + \cdots\right). \end{aligned} \tag{1.2.9}$$

比较(1.2.8)和(1.2.9)式,可得范德瓦尔斯方程对应的位力系数是

$$A = RT;\ B' = RT\left(b - \frac{a}{RT}\right);$$

$$C' = RTb^2;\ D' = RTb^3, \cdots.$$

(2) 液体表面膜

液体表面薄膜的性质可由表面张力 σ、表面积 A 及温度 θ 三个量描述,在液体和蒸气平衡时,有

$$\sigma = \sigma_0\left(1 - \frac{\theta}{\theta'}\right)^n, \tag{1.2.10}$$

其中 n 约在 1 和 2 之间,θ'是某一特定的温度.

(3) 顺磁性固体

顺磁性固体的状态方程是

$$I = C\frac{H}{T}, \tag{1.2.11}$$

其中 I 是磁化强度,H 是磁场强度,C 是个常数.(1.2.11)式称为居里(Curie)方程.

在热力学中，还可定义一些与状态方程有关的物理量：

（1）定压膨胀系数 α

$$\alpha \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{1.2.12}$$

表示在等压过程中，温度升高 1 K 所膨胀的体积与原来体积之比. 对理想气体，由(1.2.3)式及(1.2.12)式，可得 $\alpha = \frac{1}{T}$.

（2）定容压强系数 β

$$\beta \equiv \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{1.2.13}$$

表示在等容过程中，温度升高 1 K 压强的增加与原来压强之比. 对理想气体，$\beta = \frac{1}{T}$.

（3）等温压缩系数 κ

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{1.2.14}$$

表示在等温过程中. 压强增加 1 单位时，体积的变化与原来体积之比. 注意在等温过移中，在压强增加时，体积一般总是减小的，即 $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0$. 为保证 κ 是正值，在它的定义式(1.2.14)中，右端加了一个负号. 对于理想气体，$\kappa = \frac{1}{p}$.

应该强调指出，只对均匀系，才能有统一的状态方程. 状态方程表示的是平衡态中各参量和温度之间的函数关系. 在状态空间中，平衡态用一个点表示. 状态方程表示这个点的相应的坐标和温度的函数关系.

在微观上，从分子运动的角度来看，温度实际上是分子无规则热运动激烈程度的标志. 温度越高，平均说来，分子无规则运动的能量越大，运动越激烈.

为了把温度定量地表示出来，必须讨论温度的测量. 为此，需要建立温标，即温度的数值表示法. 要造一个温度计，就需要

(i) 选择测温物质：即选择用以测量温度的物质，常用的有水银、酒精、金属、气体等.

(ii) 选择测温物质的某种随温度变化而变化的物理性质：通过测量受热后这种物理性质的变化来测量温度. 通常把这种用以测量温度的物理性质称为测温性质. 常用的测温性质有：水银或酒精的体积，金属的电阻，气体的压强或体积等. 原则上，只要这种物理性质随温度的变化比较敏感，都可选为测温性质.

(iii) 选定测温性质和温度之间的函数关系：在还未具体规定温度的数值之前，测温性质和温度之间的函数关系可以任意选定，因为这时还没有定义温度的

取值. 当然，一旦具体选定了某种测温性质和温度之间的函数关系，其它测温性质和温度的关系就不再是任意的了，需要用原来的测温性质进行校正，因为这时已具体规定了温度的数值. 最简单的函数关系是线性关系，它只涉及两个待定常数. 因此，通常总是选定测温性质 x 和温度 θ 成线性关系，为：

$$\theta = ax + b, \tag{1.2.15}$$

a、b 是待定常数.

（iv）选择温度计的标准点和分度法：目的在于通过温度计标准点的选择和计量单位的选择决定常数 a 和 b. 例如采用摄氏分度法：规定在标准大气压下水的冰点是 0 °C，沸点是 100 °C，在冰点和沸点之间作 100 等分，从而有

$$\begin{cases} 100 = ax_s + b; \\ 0 = ax_i + b. \end{cases}$$

解得

$$a = \frac{100}{x_s - x_i}, b = \frac{-100x_i}{x_s - x_i};$$

代入(1.2.15)式得

$$\theta = 100\,\frac{x - x_i}{x_s - x_i}, \tag{1.2.16}$$

其中 x_s 和 x_i 分别为在沸点和冰点时测温性质 x 的值.

由于温标包含了上述四种选择，因此对同样温度的物体，选用不同的温标，可以得出不同的读数. 亦即这种温标依赖于定标者的经验，称为经验温标. 一般地，对同样温度的物体用不同的测温物质，选择不同的测温性质、不同的分度法，给出的温度数值将不相同. 从而使得经验温标之间存在着互相校准的问题. 因此利用由经验温标计量的温度去讨论物理问题不是个理想的方案. 于是自然问：能否找出一个绝对的与任何具体的物质性质，即与测温物质和测温性质都无关的温标？在本节中我们还不能最后满足这个要求. 但是可以证明，如果选择理想气体为测温物质，可以建立一种只依赖于测温物质而不依赖于测温性质是压强 p 还是体积 V 的温标，即理想气体温标.

理想气体是任何气体在低密度且温度远高于气液相变的临界点时的极限情况. 这时气体分子之间的相互作用能远小于它的无规则运动的平均动能，可以略去，1662 年玻意耳（Boyle）和马略特（Mariott）发现，对一定质量的理想气体，在一定温度下，压强 p 和体积 V 的乘积是个常数：

$$pV = C(\theta), \tag{1.2.17}$$

其中 $C(\theta)$ 是温度 θ 的函数，在 $p - V$ 图上，(1.2.17)式对应一族双曲线. 若固定气体的体积 V 不变，则对应于不同的 p 有不同的温度，因此可选择 p 为测温性质，并规定 p 和这时的温度 t_V（脚标 V 表示定容）成线性关系，采用摄氏分度法

后，由(1.2.16)式得

$$t_V = 100\frac{p-p_i}{p_s-p_i} \tag{1.2.18}$$

这种温度计称为定容气体温度计，t_V 称为定容气体温标，它的测温性质是压强 p.

同样，若固定气体的压强 p 不变，则对应于不同的体积 V 也有不同的温度，若规定 V 和这时的温度 t_p 成线性关系，采用摄氏分度法后，得

$$t_p = 100\frac{V-V_i}{V_s-V_i}. \tag{1.2.19}$$

这种温度计称为定压气体温度计，t_p 称为定压气体温标，脚标 p 表示定压，它的测温性质是体积 V.

现在来证明，利用玻意耳－马略特定律(1.2.17)可推得，对理想气体，$t_p = t_V$，即定容气体温标和定压气体温标给出的温度数值相同，与具体选择测温性质是 p 还是 V 无关. 为此，不失普遍性，可改写(1.2.17)式为 $pV=\theta$，这相当于选定了一个 θ 温标. 现在讨论 t_V、t_p 和 θ 温标之间的关系.

选取定容气体温度计的体积为 V_i，有

$$\begin{aligned} &pV_i=\theta, p_iV_i=\theta_i, p_sV_i=\theta_s,\\ t_V &= 100\frac{p-p_i}{p_s-p_i} = 100\frac{V_i(p-p_i)}{V_i(p_s-p_i)}\\ &= 100\frac{\theta-\theta_i}{\theta_s-\theta_i}, \end{aligned} \tag{1.2.20}$$

(1.2.20)式表示 t_V 和 θ 温标之间的关系.

同理，选取定压气体温度计的压强为 p_i，有

$$\begin{aligned} &p_iV=\theta, p_iV_i=\theta_i, p_iV_s=\theta_s,\\ t_p &= 100\frac{V-V_i}{V_s-V_i} = 100\frac{p_i(V-V_i)}{p_i(V_s-V_i)}\\ &= 100\frac{\theta-\theta_i}{\theta_s-\theta_i}, \end{aligned} \tag{1.2.21}$$

(1.2.21)式表示 t_p 和 θ 温标之间的关系. θ_s、θ_i 分别为 θ 温标的沸点和冰点. 比较(1.2.20)式及(1.2.21)式得

$$t_V = t_p \equiv t, \tag{1.2.22}$$

于是就建立了一个只与测温物质理想气体有关，而与具体选择测温性质为 p 还是 V 无关的理想气体温标 t.

取体系为 1 mol 理想气体，引入 η，令

$$\theta_s-\theta_i = 100\theta_i\eta,$$

代入(1.2.21)、(1.2.22)式,得

$$\theta = \theta_i(1 + \eta t),$$

即

$$pV = \theta = \theta_i \eta \left(t + \frac{1}{\eta} \right) = RT, \tag{1.2.23}$$

其中 $R = \theta_i \eta$ 是普适气体常数,

$$T = t + \frac{1}{\eta} = t + 273.15, \tag{1.2.24}$$

称为热力学温标,η 的数值由实验测得,等于$\frac{1}{273.15}$,热力学温标所表达的温度用 K 表示. 按照国际标准,热力学温标的数值应由水的三相点的热力学温度 T_* 等于 273.16 来确定. 在这个定义下,摄氏温标的零点($t = 0$)与冰点并不严格相等,但在目前测量的精度下两者的差别不超过万分之一. 沸点也不严格等于 100 °C,但两者的差别不超过百分之一.

从(1.2.23)式可得,对于一定质量的理想气体,当压强不变时,体积和热力学温度成正比,这称为盖吕萨克(Gay-Lussac)定律. 当体积不变时,压强和热力学温度成正比,这称为查理(Charles)定律. 在历史上,这两个定律是盖吕萨克和和查理先后用水银温度计测量温度建立起来的. 从上述推导可见,严格说来这两个定律只是根据玻意耳 – 马略特定律再加上理想气体温标的定义而必然得出的结论. 在热力学意义下,可以认为:完全遵守玻意耳 – 马略特定律的气体即为理想气体.

§1.3 热力学过程

热力学体系的宏观状态随时间的变化称为热力学过程,简称过程. 根据热力学平衡概念,一个孤立系,如果原来处在非平衡态,那么它总要自发地经过弛豫过程达到平衡态. 在这个过程中,宏观状态不断随时间变化,除过程最后达到的末态是平衡态外,过程中经历的任一状态都是非平衡态. 一个孤立系,如果原来处在平衡态,则永远处于这个平衡态. 它不随时间而变化,不出现热力学过程. 这时若要使体系的状态随时间变化,必须依靠外来作用. 通过作功或交换热量,先破坏体系原来的平衡态,使它处在非平衡态,再撤除外来作用,使它经过弛豫过程. 再自发地到达新的平衡态. 对于非孤立系,可把体系和外界合并而成总体系,由于总体系可视为孤立系,因此可将总体系仿照孤立系的方式进行讨论. 由此可见,严格说来,任何热力学过程中总有非平衡态出现. 事实上,任何过程总有两种互相矛盾着的因素,一种是破坏平衡的因素,它可以来自外来作用或其它,另一

需要全本请访问 www.ertongbook.com

种是体系自发地恢复平衡的因素，这两种因素的对立统一，就出现热力学过程.

但是，由于讨论非平衡态的问题比较复杂，因而在热力学中，常设想一种在过程中任何时刻都可近似认为体系处在平衡态的过程，称为准静态过程. 为进一步分析这种过程，讨论化学纯的理想气体. 设想在 $p-V$ 图上画某一根线，由于线上的任一点均代表理想气体的一个平衡态. 但如果理想气体在某一时刻处在某一个平衡态，根据热力学平衡概念，它应该永远处在这个平衡态. 也就是说，它的状态在 $p-V$ 图上只能永远对应一个点，不出现过程. 要出现过程，就必然出现非平衡态，一般地非平衡态不一定能用统一的参量描述，亦即在 $p-V$ 图上点不出点来. 所以严格地说 $p-V$ 图上的线并不对应真实的物理过程.

但问题在于，我们能否作些合理的近似的抽象？不妨以封闭在气缸中的气体为例. 如图 1.3.1，如果很快地向右拉动活塞，使气体体积增加 ΔV，这时气体的平衡将被破坏. 因为拉得很快，气体分子在开始时还来不及跟着活塞运动，但在体积增加 ΔV 后，气体很快膨胀，出现非平衡态，然后会再经过一段时间才能恢复，达到新的平衡态. 这种过程一定是非静态过程. 但是如果足够缓慢地移动活塞，虽然同样也使气体体积增加 ΔV，但若能控制活塞，使它移动得这样缓慢，使得移动活塞过程中所消耗的时间比体系恢复到新平衡态所需的时间还长，即若满足

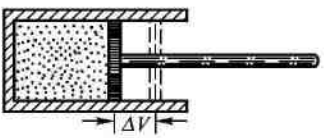


图 1.3.1

$$V \ll \frac{\Delta V}{\tau}, \tag{1.3.1}$$

式中 τ 是弛豫时间，则可认为，在过程中的每时每刻，体系都来得及恢复平衡，过程中的每一步都可近似认为体系处在平衡态，这就是准静态过程. 在 $p-V$ 图上就表现为一根线.

一般地，对于有 n 个独立参量 $(X_1,\cdots,X_n)$ 的体系，若满足

$$X_i \ll \frac{\Delta X_i}{\tau}\ (i=1,2,\cdots,n), \tag{1.3.2}$$

则称这个过程为准静态过程. 严格说来，准静态过程只是个理想过程，在破坏平衡和恢复平衡这一对矛盾中，它把过程中恢复平衡的因素看成矛盾的主要方面，加以提高、理想化的结果.

由此可见，准静态过程和非静态过程无非是以过程进行的速度的快慢进行分类，它与参量变化的大小，比如 ΔV 的大小无关. 改变同样的体积 ΔV，既可以是准静态过程，也可能是非静态过程. 在(1.3.1)式中，右端是在弛豫过程中的平均恢复速率，左端是在外来作用下体积的变化率，实际上它也标志着破坏平衡的速率. 过程进行的速度足够缓慢，意味着 X_i 比恢复平衡的速率小.

准静态过程有很好的性质：

（i）由于准静态过程中的任何时刻体系都处在平衡态，因此任何时刻它的宏观性质都可用宏观参量描写，从而整个准静态过程可用参量描述.

（ii）在状态空间中，准静态过程用一根线表示.

（iii）在力学中，体积膨胀所作的功可写为

$$\Delta W = \int \boldsymbol{p}' \quad \boldsymbol{e}_n \mathrm{d}A \quad \mathrm{d}\boldsymbol{l}, \tag{1.3.3}$$

其中 $\boldsymbol{p}'$ 是外压强，$\mathrm{d}A$ 是曲面的面积元，$\boldsymbol{e}_n$ 是 $\mathrm{d}A$ 曲面法线方向上的单位矢量，$\mathrm{d}\boldsymbol{l}$ 是膨胀的线度. 对于准静态过程，因为每时每刻体系都处在平衡态，外压强 $\boldsymbol{p}'$ 必与体系内部的压强 $\boldsymbol{p}$ 大小相等，方向相反. 在不考虑外力场时，体系内各处的压强相等，因此，可在(1.3.2)式中把压强提到积分号外，而得

$$\Delta W = p\Delta V, \tag{1.3.4}$$

或写成微元形式

$$\bar{\mathrm{d}}W = p\mathrm{d}V, \tag{1.3.5}$$

在(1.3.5)式的左端，我们在“d”上加一横“-”，表示 $\bar{\mathrm{d}}W$ 不是全微分.

在 $p-V$ 图上，体系在准静态过程中由体积 V_1 膨胀到 V_2 对外所作的功

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p\mathrm{d}V \tag{1.3.6}$$

由曲线下所围面积表示.

（iv）一般地，假如有多个独立变量，在准静态过程中的元功可表示为

$$\bar{\mathrm{d}}W = \sum_i X_i \mathrm{d}x_i, \tag{1.3.7}$$

其中 x_i 表示广义位移，X_i 表示相应的广义力.

§1.4 热力学第一定律

热力学第一定律是体系在热力学过程中所满足的一个普遍规律. 除了孤立系在弛豫过程中从非平衡态自发过渡到平衡态所引起的状态变化外，一般说来，热力学体系状态的改变总是和外来作用相联系，外来作用是导致状态改变的主要原因. 现在先来讨论热力学过程中外来作用——外界对体系所作的功和体系吸收的热量.

大量实验事实表明：绝热隔离体系从确定的初态到确定的末态，永远完成同样大小的功. 即绝热隔离体系所作的功只与初、末态有关，而与过程无关. 有

$$\oint_s \bar{\mathrm{d}}W = 0, \tag{1.4.1}$$

式中脚标 s 表示绝热过程. 因此，总可以引进一个态函数 U，称为内能，令内能的

全微分 $\mathrm{d}U$ 为

$$\mathrm{d}U = -\blacksquare W|_{x}, \tag{1.4.2}$$

显然 $\oint \mathrm{d}U = 0$，表示内能是态函数而与过程无关.

对一般的热力学体系，由于有热交换，体系对外所作的功不等于内能的减小，而有

$$\blacksquare Q = \mathrm{d}U + \blacksquare W, \tag{1.4.3}$$

即体系吸收的热量部分用以增加体系的内能，部分用以对外作功，内能的增加与对外作功之和等于体系所吸收的热量.（1.4.3）式称为热力学第一定律.（1.4.3）式涉及三个物理量：热量、内能的变化和功. 它们的正负号在本书中是这样规定的：体系吸热，$\blacksquare Q > 0$；放热，$\blacksquare Q < 0$；体系内能增加，$\mathrm{d}U > 0$；内能减小，$\mathrm{d}U < 0$；体系对外作功 $\blacksquare W > 0$，外界对体系作功 $\blacksquare W < 0$.

现在对热力学第一定律作些讨论：

（i）热力学第一定律是包含热交换在内的广义的能量守恒定律. 它在量上表示物质运动的不可消灭性，能量既不会凭空产生，也不会凭空消失. 要使体系的内能增加必须通过外界对体系作功或加热. 任何无中生有的创造能量的企图都是不能实现的. 它在质上表示各种能量相互转化的可能性，在一定条件下，热能和机械能可以相互转化，存在着热功当量. 从本质上说来，热和功一样，都是能量交换的一种方式.

（ii）因此，热力学第一定律又常常可表述为：“第一类永动机是不可能制造的”. 所谓第一类永动机，指的是这样一种机器，它在循环动作中对外作了功，但不消耗任何能量. 定义热机效率 η 为

$$\eta = \frac{W}{Q_1} \tag{1.4.4}$$

W 表示在循环过程中体系对外所作的净功，Q_1 表示循环过程中所吸收的热量. 按定义，一个循环过程是指体系最后回到初态，即初、末态是同一状态的过程，由于在循环过程中体系回复到原来状态，而内能是态函数，在循环过程中内能的变化为零. 按照热力学第一定律，这时体系要对外作功，必须吸收热量，而且对外所作的功不可能大于吸收的热量，即 η 不能大于 1. 我们常把 $\eta > 1$ 的机器称为第一类永动机. 热力学第一定律告诉我们，不可能做出 $\eta > 1$ 的机器. 热机的效率 η 不大于 1.

（iii）从数学上看，热力学第一定律的核心是确立了一个态函数内能 U. 它告诉我们，$\mathrm{d}U$ 是全微分. 但热量 $\blacksquare Q$，功 $\blacksquare W$ 都不是全微分. 在功 $\blacksquare W$ 的表达式中，实际上只含广义力和广义位移等力学变量，不含温度等热学变量；在热量 $\blacksquare Q$ 的表达式中，实际上往往只含温度等热学变量（例如可把热量写成温度的变化

和热容量的乘积),不含力学变量. 因此,它们分别地都不构成全微分. 把它们合在一起,■Q - ■W 构成一个全微分 dU,这就是第一定律.

(iv)(1.4.3)式也可看成是热量的定义,因为迄今为止我们并未从逻辑上严格地定义热量. 在§1.1 中只定义了绝热体系,它是通过体系和外界之间仅限于存在力学形式相互作用来定义的.(1.4.1)式也只涉及绝热体系.

热力学第一定律涉及内能、功、热量等三个重要的物理量. 现在分别对它们作些讨论:

(1) 内能

(i) 由(1.4.1)、(1.4.2)式看出,内能是态函数. 就是说,体系的状态给定,内能也就完全确定. 内能是状态的单值函数. 但是这并不是说,给定内能,也只能有一个状态和它对应. 实际上,内能给定,即

$$U(T,X_1,\cdots,X_{n-1})=C$$

给定,在 n 维状态空间中它对应一个 $n-1$ 维的能量曲面,曲面上所有点均有相同的内能,原则上,曲面上这些不同的点都有可能对应体系的状态. 内能给定,体系状态并不惟一地决定.

(ii) 内能是状态的单值函数的结论,是热力学第一定律的有力的概括. 否则,如若内能不是状态的单值函数,体系在同一状态下既有内能 U,又有 U',则从体系中取出 $U-U'$能量时,它的状态不变. 在循环过程中就可用 $U-U'$作功而无须吸收热量. 这实际上就是第一类永动机. 违背了内能是态函数的结论,就违背了热力学第一定律.

(iii) 由(1.4.3)式可知,热力学第一定律实际上只涉及两个态之间的内能之差 ΔU,而并未涉及内能的绝对的数值. 换言之,可以同时差一个零点能. 当然,零点能的任意选取并不带来太多麻烦,因为它最多差个可加常数.

(iv) 内能是个广延量. 因而对于非平衡态,原则上可把体系分成许多小部分,使每一小部分都可近似视为处于局部平衡态. 设体系的第 i 部分的内能 U_i,在各个小部分之间没有宏观运动的条件下,体系总的内能 $U=\sum_i U_i$,由各小部分内能之和给出.

(v) 从宏观的角度来看,体系的内能是指体系除了宏观整体机械运动的动能之外的全部能量. 在热力学统计物理学中,整体运动的动能往往并不重要,因为总可以选择一个和体系相对静止的坐标系,使这部分能量为零. 从微观角度上来看:体系的内能包括体系内分子间的相互作用能,分子无规则运动的动能,以及分子中所含的其它的微观粒子动能和相互作用能,在外场中的位能也可以包括在内.

对于电介质和磁介质,是否将电场能和磁场能,电介质在外电场下的极化势

能，或磁介质在外磁场下的磁化势能归入内能中，不同的文献和不同的书中有不同的处理，有计入内能中的，也有不计入的. 但应该指出，不同的处理因为内能的含义不同，功也不同. 表 1.4.1 表示电介质的结果，磁介质的结果与此类似. 请读者自己证明这些公式.

表 1.4.1

内　　能	功
U	$-E\mathrm{d}P$
$U'=U+\dfrac{E^2}{2}$	$-E\mathrm{d}D$
$U''=U-PE$	$P\mathrm{d}E$

表中 $\boldsymbol{E}$ 是电场强度，P 是电极化强度，D 是 $\boldsymbol{E}$ 通量，取电介质体积为单位体积.

（2）功

（i）对于准静态过程，功可表示为

$$\blacksquare W=\sum_i X_i\mathrm{d}x_i,$$

例如，对于气体，气体体积膨胀所作的功是

$$\blacksquare W=p\mathrm{d}V,$$

对于液体表面膜，有

$$\blacksquare W=-\sigma\mathrm{d}A,$$

σ 是表面张力，A 是面积，负号表示薄膜移动方向与表面张力方向相反. 对于电介质，单位体积介质的极化功

$$\blacksquare W=-E\mathrm{d}P,$$

对于磁介质，同样有

$$\blacksquare W=-H\mathrm{d}M,$$

H 是磁场强度，M 是磁化强度.

（ii）对于非静态过程，一般说来，不能将 $\blacksquare W$ 写成（1.3.6）式的形式. 例如对气体，若体系处在非平衡态，体系内各处的压强 p 可能不同，在（1.3.2）式中一般不能将压强提到积分号外. 但对于外界等压的非静态过程，例如气体向真空中自由膨胀的过程，或高压气体向大气中膨胀的过程等，由于外界的压强不变，外界对体系所作的功可写成外压强 p_0 乘外界体积的变化 $\Delta W_0=p_0(\Delta V)_0$ 的形式. 而体系对外界所作的功是外界对体系所作的功的负功，即

$$\Delta W=-(\Delta W)_0=-p_0(\Delta V)_0. \tag{1.4.5}$$

（iii）对于任何等容过程，无论是静态和非静态的，由于体积不变，因此由于体系体积变化而作的功显然为零.

（3）热量

热量和功一样，是个与具体过程有关的物理量. 利用热量，可以定义热容和

比热容. 在一定条件下，物体温度升高 1 K 时所吸收的热量称为热容. 热容是广延量. 而把单位质量的热容称为比热容. 热容 C_x 和比热容 c_x 的数学表示式分别是

$$C_x \equiv \lim_{\Delta T \to 0}\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_x = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_x, \tag{1.4.6}$$

$$c_x \equiv \frac{C_x}{m} = \frac{1}{m}\left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_x; \tag{1.4.7}$$

m 是物体的质量，脚标 x 表示相应的过程，因为 $\blacksquare Q$ 与过程有关，所以热容和比热容都与过程有关. 比热容是强度量. 由(1.4.6)式可见，绝热过程的热容为零，而等温过程的热容趋于无限大。

现在来求定压过程的热容 C_p 和定容过程的热容 C_V. 取只有两个独立参量的体系，比如化学纯的气体，在准静态过程中，由热力学第一定律

$$\blacksquare Q = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V,$$

得

$$C_V = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V; \tag{1.4.8}$$

$$C_p = \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p; \tag{1.4.9}$$

注意(1.4.8)式对非静态过程也适用，因为只要是等容过程，功总为零. 但(1.4.9)式只适用于准静态过程或非静态但外界等压的过程.

如果要把(1.4.9)式也写成类似于(1.4.8)式的形式，可以将独立变量从(T,V)换成(T,p). 引入

$$H \equiv U + pV, \tag{1.4.10}$$

H 称为焓，显然 H 也是态函数. 对(1.4.10)式两端微分，

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p = \blacksquare Q + V\mathrm{d}p,$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p; \tag{1.4.11}$$

(1.4.11)式表明，在准静态等压过程中，体系焓的增量等于它所吸收的热量.

分别以(p,V)、(V,T)和(p,T)为独立变量，用(1.4.8)式和(1.4.9)式，可将热量 $\blacksquare Q$ 表示为：

$$\blacksquare Q = \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V \mathrm{d}p + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_p + p\right]\mathrm{d}V, \tag{1.4.12}$$

$$\begin{aligned}\blacksquare Q &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\mathrm{d}V \\ &= C_V\mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right]\mathrm{d}V,\end{aligned} \tag{1.4.13}$$

需要全本请访问 www.ertongbook.com