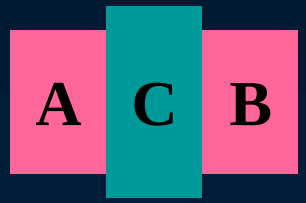
热力学第零定律：（热平衡定律）A、B、C

温度是分子无规则热运动剧烈程度的量度



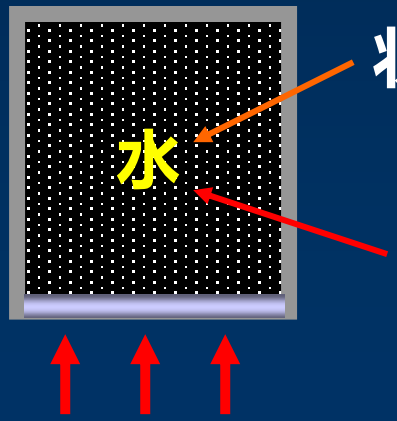
温标的三要素：测温属性、定标点、分度法

热力学温标K（与测温物质无关） 水的三相点 $273.16(K)$

$$t(^0C) = T - 273.15(K)$$

$$T = t + 273.15(K)$$

三、平衡态与准静态过程

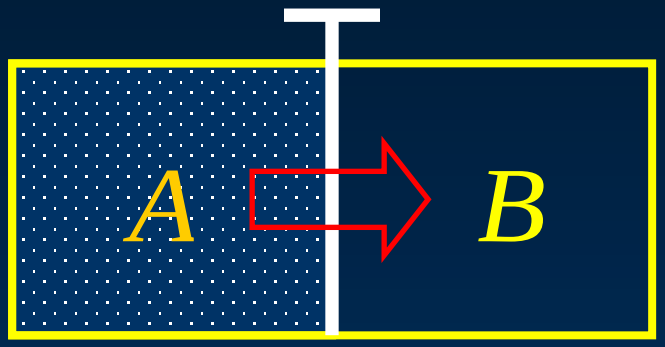


状态 $= f(t)$ ⇒ 系统处于非平衡状态

在没有外界影响的情况下，当系统状态不存在宏观的不均匀性 ⇒ 系统处于平衡状态

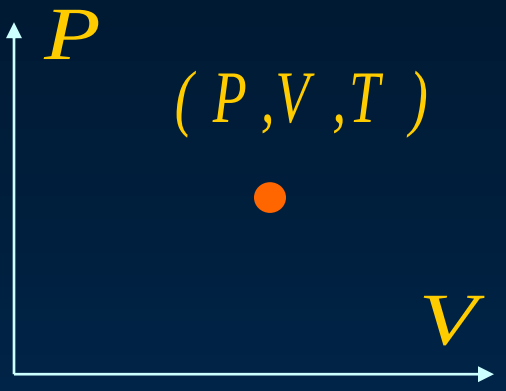
1. 平衡态： 在没有外界影响的情况下，系统所有的宏观性质不随时间发生变化的状态。

状态参量 P, V, T （热力学坐标）



非平衡态

平衡态 (equilibrium state)



说明

(1) 不受外界影响——系统与外界不通过作功或传热的方式交换能量，但可处于均匀的外力场中。

例：处于重力场中气体系统的粒子数密度随高度变化，但它是平衡态。

粒子数密度小

粒子数密度大

Equilibrium state —— 理想状态

(2) 热力学平衡既是热学的平衡，
也是力学的、化学的平衡。

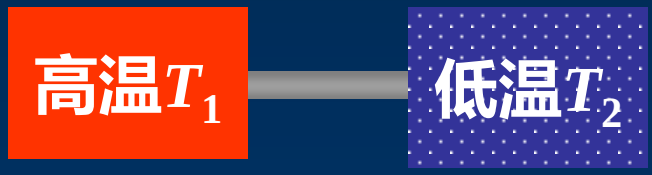
(3) **平衡态是热动平衡**（thermodynamical equilibrium）

微观观点 —— 大量分子的无序运动（混乱状态）

→ 平衡态是统计平均效果

(4) **稳定态与平衡态**

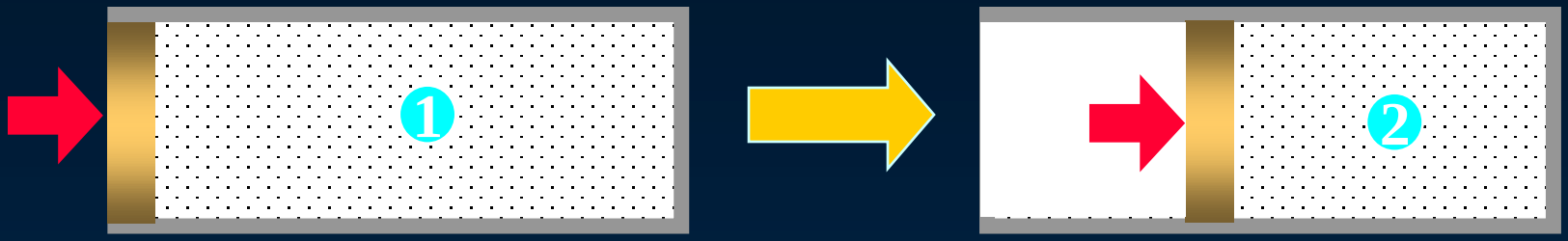
例：两头处于冰水、沸水中的金属棒
是一种稳定态，而不是平衡态



判断平衡态的依据： 1）不受外界影响；

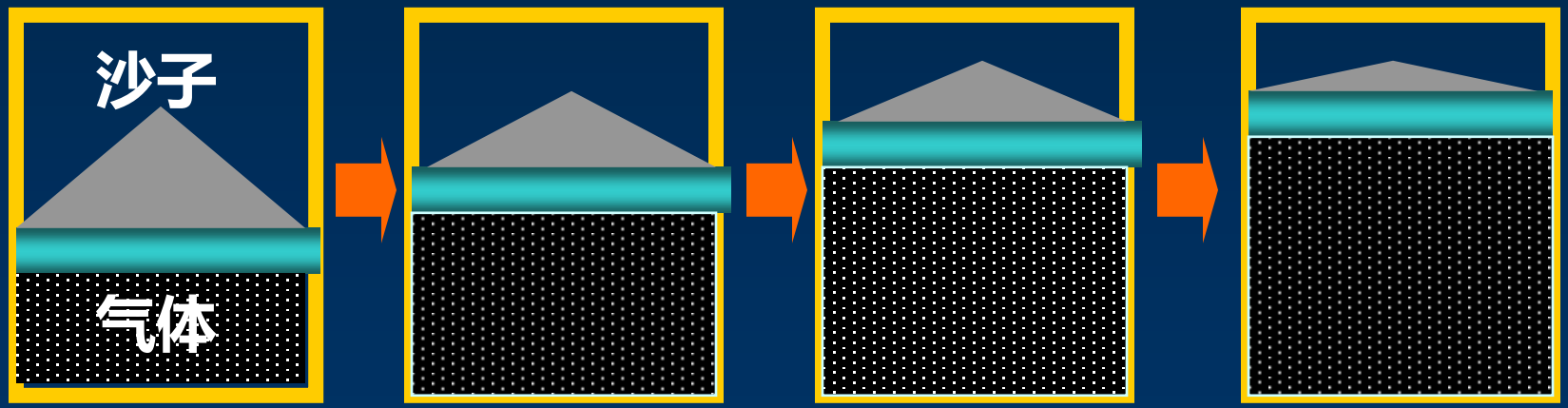
2）宏观性质不随时间变化

2. 准静态过程（quasi-static process）



- **热力学过程：** 系统从某状态开始经历一系列的中间状态到达另一状态的过程。

- **平衡过程** ⟷ **准静态过程**



- **非平衡过程** —— 系统经历一系列非平衡态的过程

过程的每一时刻，系统都无限接近平衡态

- 实际过程是非准静态过程，但只要过程进行的时间远大于系统的**弛豫时间**，$t >> \tau$ ，均可视为准静态过程。

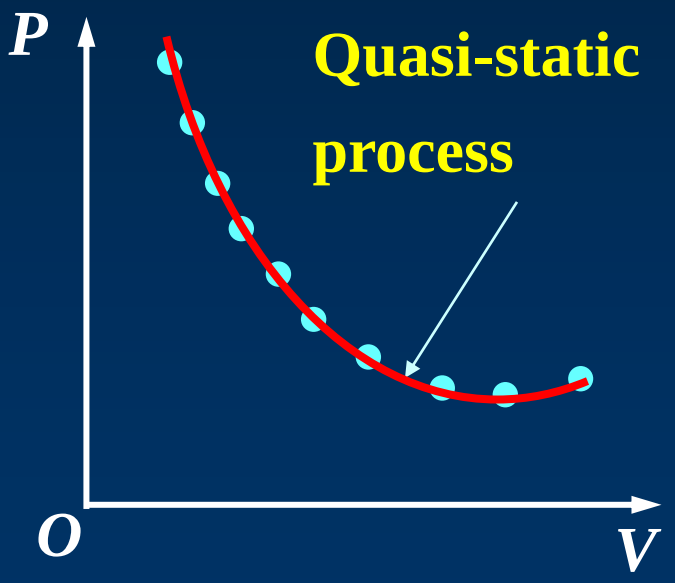
如汽缸的压缩过程：$t = 10^{-1}\,s$　　弛豫时间 $\tau = 10^{-3}\,s$

说 明

(1) 准静态过程是一个理想过程；

(2) 除一些进行得极快的过程（如爆炸过程）外，大多数情况下都可以把实际过程看成是准静态过程；

(3) 准静态过程在状态图上对应一条曲线。



四、理想气体的状态方程

状态方程： 在平衡态下，系统的状态参量 p、V、T 之间的函数关系。

$$f(p, V, T) = 0$$

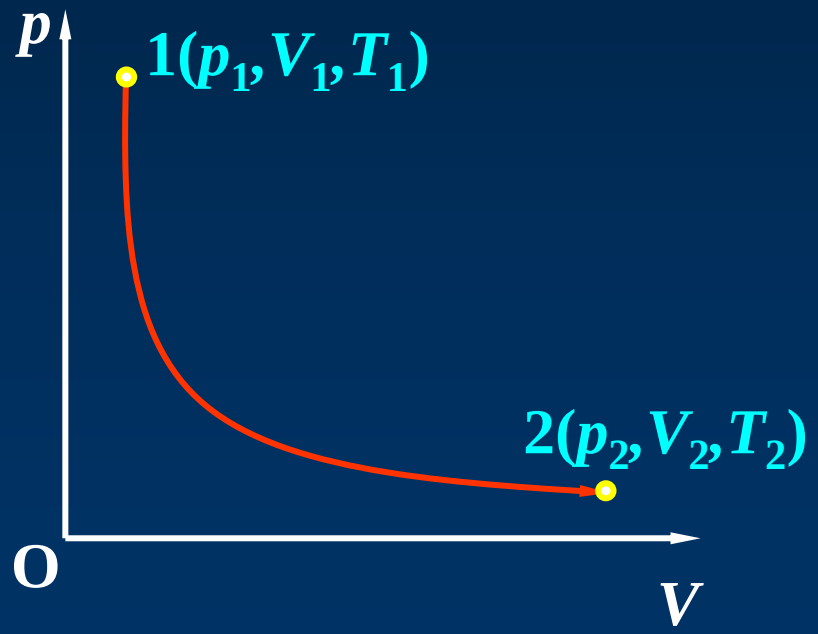
在平衡态下理想气体的状态方程为

$$pV = \nu RT$$

$$R = 8.31\,\mathrm{J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}}$$

气体的状态参量只有两个是独立的，即

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



p-V 图中的每一点表示一个平衡态。

◆ 理想气体状态方程的另一种表述

设系统的总分子数为N，摩尔分子数为N_A，每个分子的质量为μ，则气体的总质量和摩尔质量可表示为

$$m = N\mu \qquad M = N_A\mu$$

代入理想气体状态方程式

可得 $$p = \frac{N}{V}\frac{R}{N_A}T$$

令 $$n = \frac{N}{V} \qquad k = \frac{R}{N_A}$$

则状态方程可以写为： $$p = nkT$$

n: 气体分子数密度

k: 玻耳兹曼常量 $(k = 1.38\times10^{-23}\ \mathrm{J\cdot K^{-1}})$

道尔顿定律

$$P = nkT = n_1kT + n_2kT + n_3kT + \ldots\ldots n_nkT$$

$$= p_1 + p_2 + p_3 + \ldots\ldots + p_n = \sum_{i=1}^{n} p_i$$

例 一柴油的汽缸容积为 $0.827\times10^{-3}\ \mathrm{m}^3$。压缩前汽缸的 空气温度为320 K， 压强为$8.4\times10^{4}$ Pa，当活塞急速 推进时可将空气压缩到原体积的 1/17， 使压强增大 到 4.2×10^{6} Pa。 求: 此时空气温度。

解:

$$\frac{p_1V_1}{T_1} = \frac{p_2V_2}{T_2} \Longrightarrow T_2 = \frac{p_2V_2}{p_1V_1}T_1 = 941\ \mathrm{K}$$

T_2 > 柴油的燃点 (473K - 633K)

若在这时将柴油喷入汽缸，柴油将立即燃烧，发生爆炸，推动活塞作功，这就是**柴油机点火的原理**。

11-2 热力学第一定律

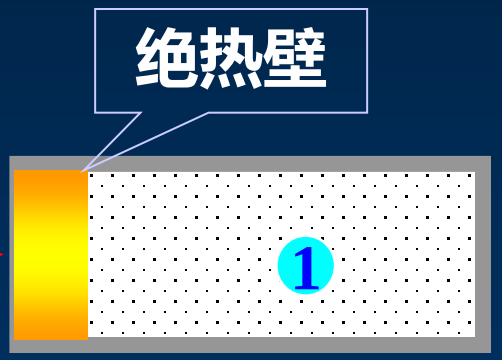
热力学系统与外界传递能量的两种方式 { 作功 / 热传递

一、内能 热量 功

内能的宏观定义： 热力学系统内部的能量，是状态量

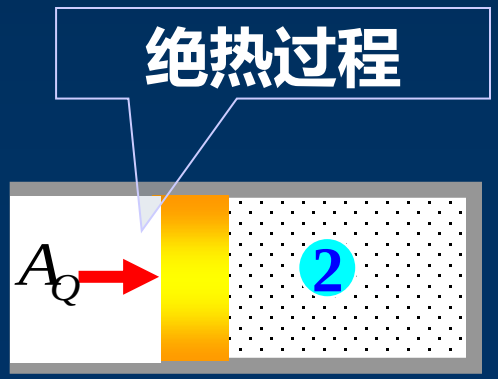
1. 功与内能的关系

实验发现： 绝热过程中，外界对系统所作的功的数值，只取决于系统的始、末状态，与经历的过程无关。



绝热过程中，外界仅对系统作功，无传热，则

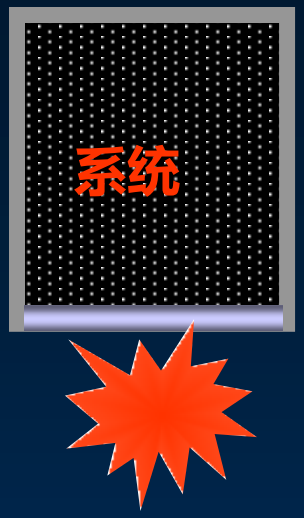
$$(E_2 - E_1) = A_Q$$



2. 热量与内能的关系

外界对系统不作功，仅传递热量

$$Q_V = (E_2 - E_1)$$

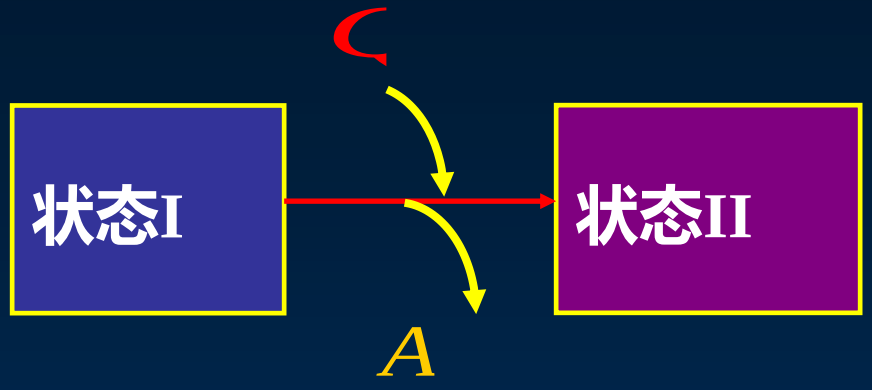


说明

1）作功和传递热量，都可以使系统的内能改变，对内能的改变来说，作功和传热是等价的，但是作功和传热是有区别的。

2）功和热之间不能直接转换，只能通过系统的内能变化来实现，所以功与热的转化离开系统是没有意义的。

二、热力学第一定律

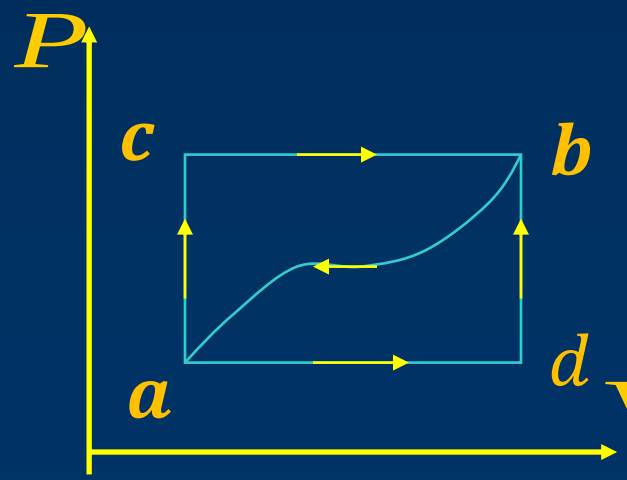


$$Q = \Delta E + A = E_2 - E_1 + A$$

1）约定：

$A > 0$	对外作正功
$A < 0$	对外作负功
$Q > 0$	系统吸热
$Q < 0$	系统放热
$\Delta E > 0$	内能增加
$\Delta E < 0$	内能减少

例： 已知 $a \to c \to b$ 有 $A = 30\,J$ $Q = 80\,J$



求：$a \to d \to b$ 有 $A = 10\,J$ $Q = ?$

解 $Q = \Delta E + A = 50 + 10 = 60\,J$

求：$b \to a$ 有 $A = -20\,J$ $Q = ?$

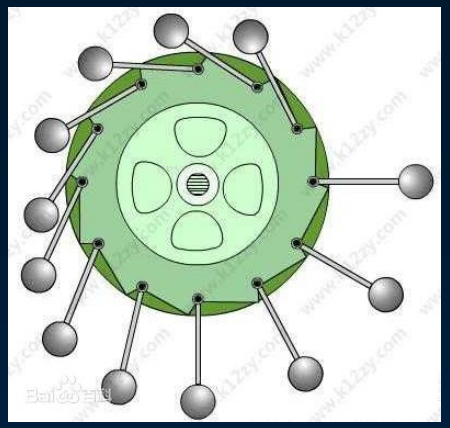
解 $Q = \Delta E + A = -50 - 20 = -70\,J$

2）对于系统的无限小变化过程 $\delta Q = dE + \delta A$

3）第一定律，只要求系统的始末状态为平衡态

$Q = \Delta E + A$ 对非准静态过程也适用

$\delta Q = dE + \delta A$ 适用于气、液、固态系统

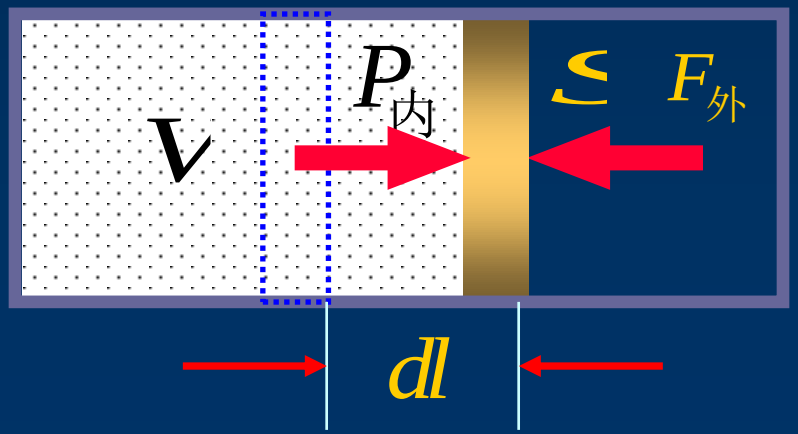


第一类永动机：某系统循环一周回复到初始状态，不吸热而向外放热或做功

4）否定了第一类永动机 —— 第一类永动机不可能实现。

11-3 准静态过程中功和热量的计算

一、准静态过程中功的计算



准静态过程 $P_{内} = P_{外}$

微元过程：

$$dA = F\,dl = P\,S\,dl = P\,dV$$

对于有限过程

$$A = \int_{V_1}^{V_2} dA = \int_{V_1}^{V_2} P\,dV$$

讨论：

1）功是能量传递和转化的量度，是过程量。

外界对系统作功：$dV<0$　　$dA<0$　　$A<0$

系统对外界作功：$dV>0$　　$dA>0$　　$A>0$

2）适用于准静态过程

满足　$PV=\frac{m}{M}RT$　　$A=\int_{V_1}^{V_2}dA=\int_{V_1}^{V_2}PdV$

例：理想气体在等温膨胀过程中系统所作的功?

T 恒 定　　$V_1\to V_2$　　$PV=\nu RT$

$$A=\int_{V_1}^{V_2}PdV=\int_{V_1}^{V_2}\frac{\nu RT}{V}dV=\nu RT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

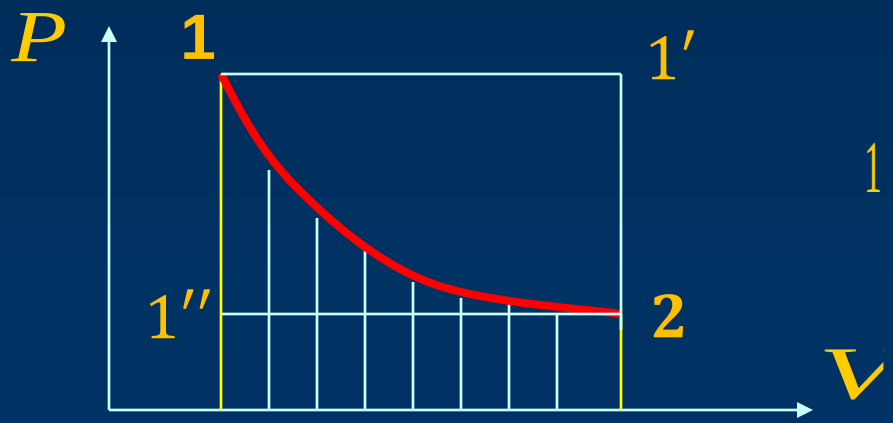
3）对准静态过程，热力学第一定律可表示为

$$dQ = dE + pdV$$

$$Q = \Delta E + \int_{V_1}^{V_2} pdV$$

可以看出热量也是与过程相关的量。

4）示功图



$1 \to 1' \to 2$ 过程

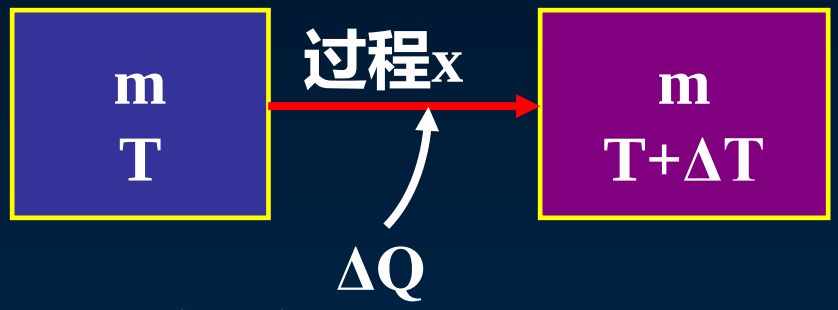
$$A_1 = P_1(V_2 - V_1)$$

$1 \to 1'' \to 2$ 过程

$$A_2 = P_2(V_2 - V_1)$$

注意：适用于准静态过程。

二、准静态过程中热量的计算　热容



热容　$C_x = \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_x \xrightarrow{\Delta T \to 0} C_x = \lim_{\Delta T \to 0}\left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_x = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_x$

比热容　$c_x = \frac{C_x}{m} = \left(\frac{\Delta Q}{m\Delta T}\right)_x$　　$c_x = \lim_{\Delta T \to 0}\left(\frac{\Delta Q}{m\Delta T}\right)_x = \frac{1}{m}\left(\frac{dQ}{dT}\right)_x$

如果物体的温度从 $T_1 \to T_2$ ，则吸（放）热量为

$$Q_x = \int_{T_1}^{T_2} m c_x dT = m\int_{T_1}^{T_2} c_x dT$$

11-4　理想气体的内能　摩尔热容

一、理想气体的内能

理想气体： 遵守 $pV = \frac{m}{M}RT$ 的气体称为理想气体。

内能是系统状态的单值函数，$E = f(V, T)$

理想气体，**内能是温度的单值函数** $E = E(T)$

焦耳实验 （1845年）

$A' = 0 \quad Q = 0$

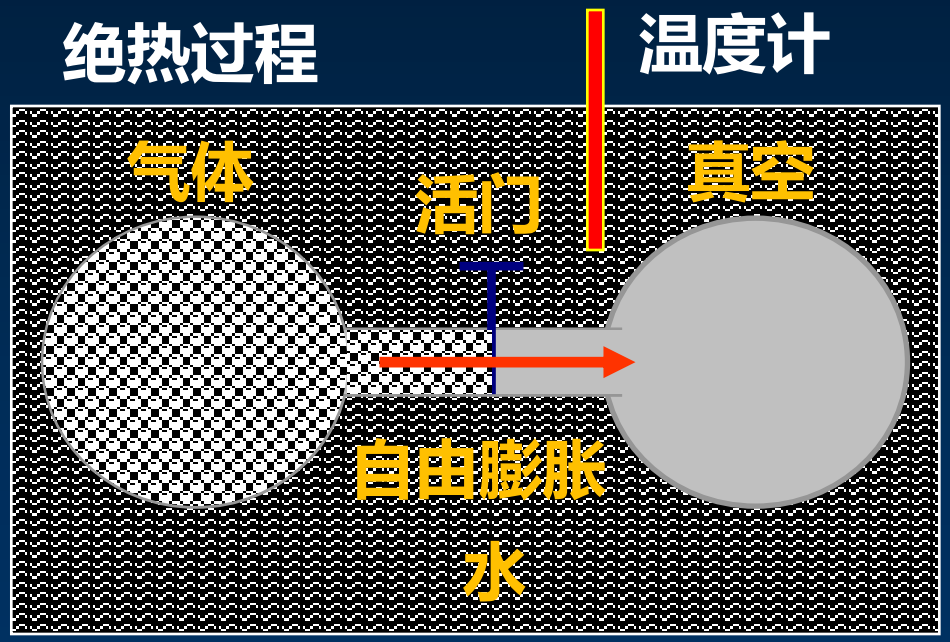
$A' + Q = \Delta E = 0$

$E_1 = E_2$

$E_1(V_1, T_1) = E_2(V_2, T_1)$

与体积无关!

$E = E(T)$ 焦耳定律



$PV = \nu RT$ 和 $E = E(T)$

两定律的研究对象均为理想气体

二、摩尔热容

热容和比热容都是与过程有关的量。

$$C' = mc \xrightarrow{m = M} C = Mc$$

1. 定体摩尔热容

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

对外不作功

$$Q_V = E_2 - E_1 = \Delta E$$

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{dE}{dT}\right)_V$$

理想气体 $C_V = \dfrac{dE}{dT}$

内能 $dE = \nu C_V dT$

2. 定压摩尔热容

$$C_P = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P$$

对外作功 $A = p\Delta V$

$$Q_p = p\Delta V + \Delta E$$

$$C_p = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = \left(\frac{dE}{dT}\right)_p + p\left(\frac{dV}{dT}\right)_p$$

$$\left(\frac{dE}{dT}\right)_p = \left(\frac{dE}{dT}\right)_V = \frac{dE}{dT}$$

$$C_p = C_V + p\left(\frac{dV}{dT}\right)_p$$

讨论：

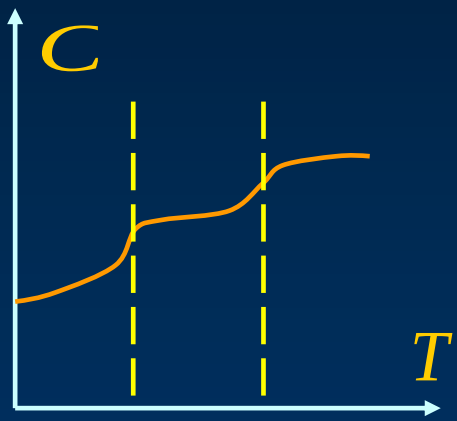
1) $C_V \Leftrightarrow C_p$ 的关系：

$$pV = RT \longrightarrow p\left(\frac{dV}{dT}\right)_p = R$$

$$C_p = C_V + p\left(\frac{dV}{dT}\right)_p$$

$$C_p = C_V + R$$

迈耶公式



2）一般情况下，热容量与温度有关。

3）比热容比 $\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{C_V + R}{C_V}$

4）在常温情况下，气体的 γ, C_P, C_V 近似为常量

单原子气体	双原子气体	多原子气体
$C_V \approx \frac{3}{2}R$	$C_V \approx \frac{5}{2}R$	$C_V \approx 3R$

11-5 理想气体的典型准静态过程

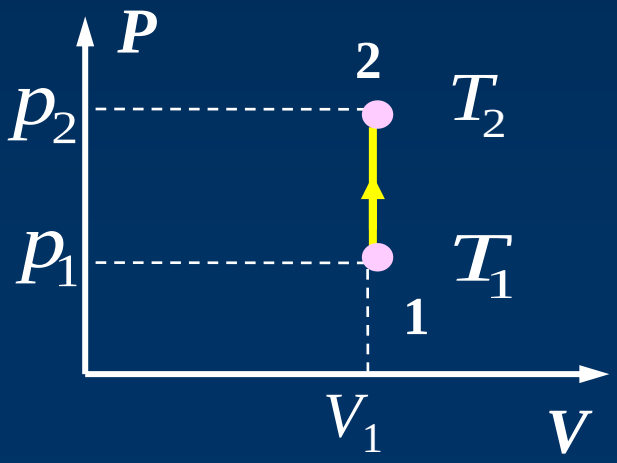
基本依据： $Q=(E_2-E_1)+\int_{V_1}^{V_2}P\mathrm{d}V$　　$PV=\nu RT$

1) 定容摩尔热容 $C_V=\lim\limits_{\Delta T\to 0}(\dfrac{Q_V}{\Delta T})=\lim\limits_{\Delta T\to 0}(\dfrac{\Delta E+p\Delta V}{\Delta T})=(\dfrac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T})_V$

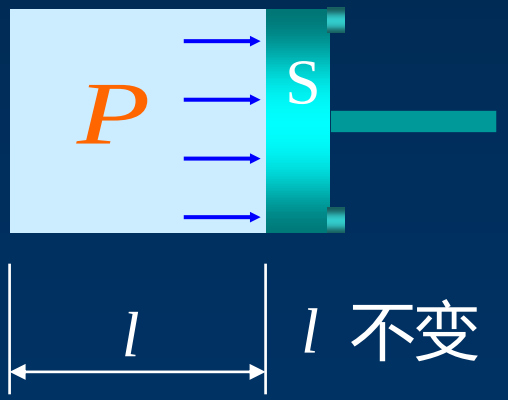
2) 定压摩尔热容 $C_p=\lim\limits_{\Delta T\to 0}\dfrac{\Delta E+p\Delta V}{\Delta T}=[(\dfrac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}T})_p+p(\dfrac{\mathrm{d}V}{\mathrm{d}T})_p]$

一、等体（容）过程

特征： $V=const$　　$dV=0$



$A=\int_1^2 PdV=0$



吸收的热量

$$Q=\nu\int_{T_1}^{T_2}C_V\mathrm{d}T=\nu\ C_V(T_2-T_1)$$

内能的增量

$$\Delta E = Q = \int_{T_1}^{T_2} \nu\, C_V dT \quad = \nu\, C_V (T_2 - T_1)$$

$$E(T) = \nu\, C_V T$$

二、等压过程

特征： $P = const \quad dP = 0$

功 $A = \int_{V_1}^{V_2} P\mathrm{d}V = P(V_2 - V_1)$

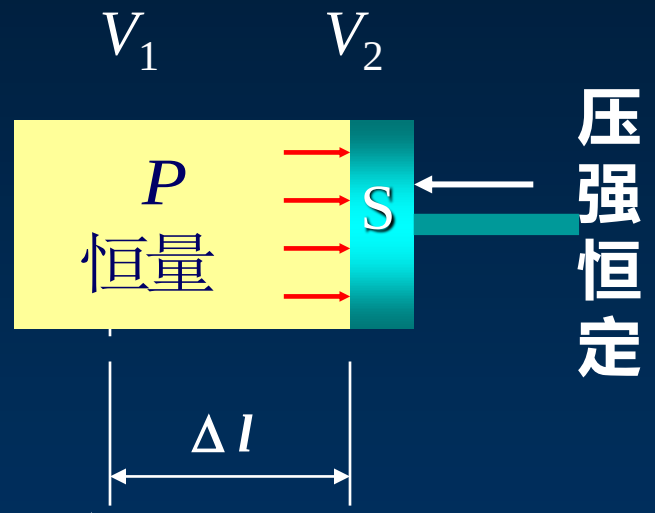
$$= \nu R(T_2 - T_1)$$

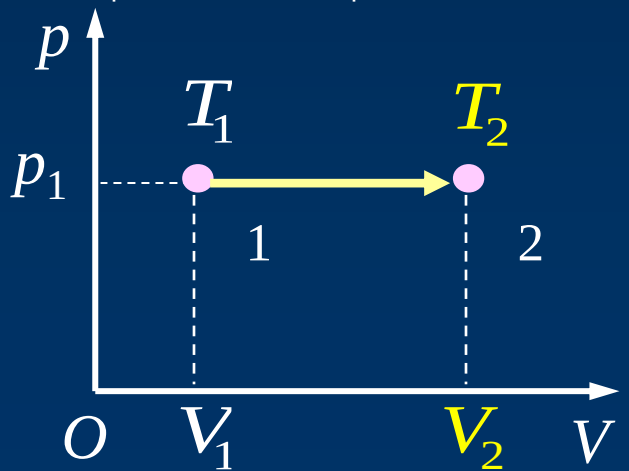
吸收的热量

$$Q = \nu \int_{T_1}^{T_2} C_p \mathrm{d}T = \nu\, C_p (T_2 - T_1)$$

比较

等体过程中气体吸收的热量，全部用来增加系统内能，使其温度上升。





内能的增量

$$\Delta E = Q_P - A = \nu C_P (T_2 - T_1) - P(V_2 - V_1)$$

$$\Delta E = \int_{T_1}^{T_2} \nu\, C_V \mathrm{d}T = \nu\, C_V (T_2 - T_1)$$

$$Q_P = \Delta E + A = \nu C_V (T_2 - T_1) + P(V_2 - V_1)$$

一部分用来增加其内能，其余部分则用来对外作功。

$C_V \Leftrightarrow C_p$ **的关系：**

$$\Delta E = \nu C_P (T_2 - T_1) - \nu R (T_2 - T_1)$$

$$= \nu C_V (T_2 - T_1)$$

$$\nu C_P \Delta T - \nu R \Delta T = \nu C_V \Delta T$$

迈耶公式

$$C_P = C_V + R$$

表征1mol 理想气体在等压过程中，温度升高1K时，比等体过程要多吸收8.31J的热量，用以转化为膨胀时对外所作的功。