

# 热力学与统计物理

王延颢

2023年2月16日

## 一、热力学基本定律

### 1.1 基本概念

#### 1.1.1 什么是热力学和统计物理

**热力学** (thermodynamics) 是从宏观角度研究大量微观粒子的热运动性质及其规律的学科。它并不研究体系的微观性质, 而只关心系统在整体上表现出来的热现象及其变化发展所必须遵循的基本规律。这样可以用少数几个可以直观感受和观测的宏观状态量 (如温度, 压强, 体积, 浓度等) 描述和确定系统所处的状态。

**统计物理** (statistical physics) 是用概率统计的方法对由大量粒子组成的宏观物体的物理性质及宏观规律作出微观解释。统计物理是热力学的微观对应, 但是统计物理的研究对象可以大大超出热力学。泛言之, 统计物理是多体的物理, 只要有多个单体相互作用的体系都可以尝试用统计物理的方法进行研究。

对于热力学和统计物理的研究要综合运用实验、数学、计算的工具, 但是建立正确的物理概念和清晰的物理图像是这门课程的重点和难点。

#### 1.1.2 热力学系统

**热力学系统**是指热力学所研究的宏观对象, 包括气体、液体、液体表面膜、弹性丝、磁体、超导体、电池等等。模型体系为容器中的大量气体。

**绝热壁与导热壁:** 器壁是否允许两边的物体发生热交换。

**刚性壁:** 不允许内部系统发生位移, 因此外界不能对系统作机械功。

**热接触:** 有刚性的导热壁分开的两个物体, 只允许发生热交换, 没有力或电磁的相互作用, 也不能发生物质交换。

**孤立系 (微正则系综):** 系统由绝热的刚性壁与环境分隔开, 不受外界的任何影响。

**闭系 (正则系综):** 允许系统与外界通过做功和传热进行能量交换, 但是没有物质交换。

**开系 (巨正则系综):** 系统和外界既有能量交换, 也有物质交换。

### 1.1.3 平衡态

**平衡态**是在没有外界影响的条件下,物体各部分的性质长时间内不发生变化状态。注意和非平衡稳态的区别,后者一定要有外界的能量输入以维持其稳态。

在一定条件下(孤立系或者与热库接触),非平衡系统经过一段**弛豫时间**,必将趋近于平衡态。

平衡态的性质由平衡态本身决定,与具体的弛豫过程无关。

有限的几个**状态变量**就可以对平衡态系统的宏观性质进行完全描述。有五类状态变量:

(1) 几何变量(如体积  $V$ , 表面积  $A$ , 长度  $L$ ); (2) 力学变量(如压强  $p$ , 表面张力  $\sigma$ , 张力  $F$ ); (3) 电磁变量(如电场强度  $\vec{E}$ , 极化强度  $\vec{P}$ , 磁场强度  $\vec{H}$ , 磁化强度  $\vec{M}$ ); (4) 化学变量(组元的摩尔数); (5) 温度: 唯一可以直接测量的态函数。状态变量都是可以直接测量的宏观量。

**单相系(均匀系)**: 系统各部分的性质完全相同。**复相系(非均匀系)**: 系统各部分的性质不同, 每个均匀部分称为一个**相**。

**广延量**: 与系统的总质量成正比, 如摩尔数、体积、内能、熵。**强度量**: 物质的内在性质, 与总质量无关, 如压强、温度、密度、内能密度、熵密度。

## 1.2 热力学第零定律

### 1.2.1 第零定律和温度

发现在三大定律之后的**热力学第零定律(热平衡定律)**表明: 如果两个热力学系统均与第三个系统处于热平衡, 那么无论那两个热力学系统是否有热接触, 它们彼此也必定处于热平衡。即热平衡是可传递的。一切互为热平衡的物体的**温度**相等。

**温标**: 选定一种物质随冷热程度有显著冷热变化的物理量作为温度的标志, 并规定数值表示的具体规则。例如**理想气体温标**可以通过理想气体的温度与体积  $V$  线性变化的关系来测定温度:

$$T = \frac{V}{V_3} T_3 \quad (1.1)$$

其中  $T_3 = 273.16 \text{ K}$  是水的三相点的绝对温度,  $V_3$  是相应的体积。

### 1.2.2 物态方程

对于单相系(均匀系), 表征作为态函数的温度与独立状态变量之间关系的函数称为**物态方程**。例如对于气体, 有物态方程:

$$T = f(p, V) \quad (1.2)$$

也可以表示成

$$p = p(T, V) \quad (1.3)$$

或者

$$V = V(T, p) \quad (1.4)$$

或者

$$g(p, V, T) = 0 \quad (1.5)$$

对于普遍的情况，如果描述系统平衡态的独立变量为  $(x_1, x_2, \dots, x_n)$ ，则物态方程可以写成

$$T = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (1.6)$$

或者

$$g(x_1, x_2, \dots, x_n, T) = 0 \quad (1.7)$$

确定物态方程具体函数形式的方法：（1）实验测定；（2）统计物理学的理论计算。

### 1.2.3 相关物理量

物态方程式(1.5)可以描述处于平衡态的均匀气体或液体以及各向同性固体。相关的物理量有：

（1）**膨胀系数**：压强不变的条件下体积随温度的相对变化率，

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.8)$$

（2）**压强系数**：体积不变的条件下压强随温度的相对变化率，

$$\beta \equiv \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (1.9)$$

（3）**（等温）压缩系数**：温度不变的条件下体积随压强的相对变化率，

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (1.10)$$

由偏微商关系

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -1 \quad (1.11)$$

可得以上三个系数满足关系

$$\alpha = \kappa_T \beta p \quad (1.12)$$

实验中只需要测定以上三个系数中的两个（ $\alpha$  和  $\kappa_T$  比较容易测定），就可以确定物态方程。

偏微商关系  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -1$  的证明:

由  $g(p, V, T) = 0$ , 可得

$$dg = \left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_{V,T} dp + \left(\frac{\partial g}{\partial V}\right)_{p,T} dV + \left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{p,V} dT = 0 \quad (1.13)$$

上式令  $dT = 0$ , 有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{\left(\frac{\partial g}{\partial V}\right)_{p,T}}{\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_{V,T}} \quad (1.14)$$

令  $dV = 0$ , 有

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -\frac{\left(\frac{\partial g}{\partial p}\right)_{V,T}}{\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{p,V}} \quad (1.15)$$

令  $dp = 0$ , 有

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial g}{\partial T}\right)_{p,V}}{\left(\frac{\partial g}{\partial V}\right)_{p,T}} \quad (1.16)$$

以上三式相乘, 即得。证毕。

### 1.2.4 物态方程实例

(1) **理想气体**: 由没有相互作用的点粒子组成的气体。其物态方程为

$$pV = nRT = Nk_B T \quad (1.17)$$

其中  $n$  是摩尔数,  $R = 8.3145 \text{ J/mol/K}$  是阿夫伽德罗常数,  $N$  是粒子数,  $k_B = 1.3806 \times 10^{-23} \text{ J/K}$  是玻尔兹曼常数。

(2) **范德瓦耳斯 (van der Waals) 气体**: 在理想气体的基础上, 考虑分子间吸引力和分子的有限大小效应所引起的修正以接近实际气体:

$$\left(p + \frac{n^2}{V^2} a\right)(V - nb) = nRT \quad (1.18)$$

(3) **昂尼斯 (Onnes) 方程**: 对压强或者体积进行级数展开以接近实际气体:

$$pV = nRT(1 + A_2 p + A_3 p^2 + A_4 p^3 + \dots) \quad (1.19)$$

或者

$$pV = nRT \left( 1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \frac{B_4}{V^3} + \dots \right) \quad (1.20)$$

其中  $A_i$  和  $B_i$  都是温度的函数，都称为第  $i$  维里 (virial) 系数。

(4) **流体与各向同性固体**：在特定状态点附近做级数展开并只保留到一阶项：

$$V = V_0 (1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T(p - p_0)) \quad (1.21)$$

(5) **顺磁固体**：磁化强度  $\bar{M}$  与外加磁场  $\bar{H}$  同向，在弱场和高温的条件下满足居里 (Curie) 定律：

$$M = \frac{C}{T} H \quad (1.22)$$

其中  $C > 0$  与具体的物质有关。

## 1.3. 热力学第一定律

### 1.3.1 功

热力学系统从外界获得能量的两种基本形式为**做功与吸热**。

系统在一个过程进行中的每一步都处于平衡态，则该过程称为**准静态过程**。准静态过程中，外界条件变化的速度比起系统内部建立平衡的速度“缓慢”得多，以至于系统通过内部分子之间的相互作用“来得及”调整到与外界变化相对应的平衡态。

每一步都可以往相反的方向进行而不在外界引起其他变化的过程称为**可逆过程**。没有摩擦阻力的准静态过程是可逆过程。

几种常见的可逆过程功的表达式：

(1) **流体体积变化过程**：体积变化为  $dV$  时，外界对系统所做的微功为

$$dW = -pdV \quad (1.23)$$

当体积从  $V_1$  变到  $V_2$  时，对上式积分可以得到这个可逆过程所做的功

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p dV \quad (1.24)$$

(2) **表面膜面积变化过程**：当面积增加  $dA$  时外界对系统所做的微功为

$$dW = \sigma dA \quad (1.25)$$

(3) **细弹性丝长度变化过程**：当丝长增加  $dL$  时，外界对系统所做的微功为

$$dW = F dL \quad (1.26)$$

(4) **电场中电介质的极化过程**：电位移准静态地增加  $d\bar{D}$  时，电场所做的微功为

$$\delta W = V \vec{E} \cdot d\vec{D} \quad (1.27)$$

因为  $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$ ，其中  $\epsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12} \text{ F/m}$  是真空的介电常数，得到

$$\delta W = V \epsilon_0 \vec{E} \cdot d\vec{E} + V \vec{E} \cdot d\vec{P} = V d\left(\frac{1}{2} \epsilon_0 E^2\right) + V \vec{E} \cdot d\vec{P} \quad (1.28)$$

其中第一项代表真空中电场能量的变化，第二项是使电介质极化所做的功，称为**极化功**。

(5) **磁场中磁介质的磁化过程**：当磁感应强度增加  $d\vec{B}$  时，磁场所做的微功为

$$\delta W = V \vec{H} \cdot d\vec{B} \quad (1.29)$$

因为  $\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M})$ ，其中  $\mu_0 = \frac{10^{-7}}{4\pi} \text{ N/A}^2$  是真空磁导率，微功可写成

$$\delta W = V \mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{H} + V \mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M} = V d\left(\frac{1}{2} \mu_0 H^2\right) + \mu_0 V \vec{H} \cdot d\vec{M} \quad (1.30)$$

其中第一项代表真空中磁场能量的变化，第二项是使磁介质磁化的功，成为**磁化功**。上式忽略了磁场变化引起的体积变化。

普遍表达式为

$$\delta W = \sum_{i=1}^r Y_i dy_i \quad (1.31)$$

其中  $Y_i$  是广义力， $y_i$  是广义坐标。

### 1.3.2 热力学第一定律

19 世纪初，由于蒸汽机的发明导致功能关系需要得到进一步的研究，人们在长期大量的实践中发现了**热力学第一定律（能量守恒定律）**。其数学表达式为：

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1.32)$$

其中  $dU$  是系统内能的增量， $\delta Q$  和  $\delta W$  分别表示外界对系统传递的热量和做的功。热力学第一定律否定了**第一类永动机**（即不消耗任何能量却能源源不断对外做功的机器）的存在。

### 1.3.3 热容和焓

**热容**是物体升高单位温度所需吸收的热量：

$$C_y \equiv \left(\frac{\delta Q}{dT}\right)_y \quad (1.33)$$

其中  $y$  是给定的热力学条件。

假设一个热力学体系只受到机械力做功，当系统的体积不变时，外界对系统不作功， $\delta Q_y = dU$ ，因此**定容热容**等于

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v \quad (1.34)$$

当系统的压强不变时，外界对系统做功  $\delta W = -pdV$ ，则

$$\delta Q_p = dU - \delta W = dU + pdV \quad (1.35)$$

因此定压热容等于

$$C_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.36)$$

定容热容和定压热容都是态函数，与过程无关。

对于等压过程，物体从外界吸收的热量等于物体焓的增加值，定义为

$$H \equiv U + pV \quad (1.37)$$

式(1.35)可以改写成

$$\delta Q_p = dH \quad (1.38)$$

定压热容可以简写为

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1.39)$$

热容是广延量，不能由热力学理论给出，必须实验测定或者用统计物理理论计算。单位质量的热容称为比热，是强度量。

还可以定义两种热容的比值

$$\gamma \equiv \frac{C_p}{C_v} \quad (1.40)$$

## 1.4. 理想气体的热力学性质

### 1.4.1 理想气体的内能和焓

因为理想气体的粒子间没有相互作用，内能完全等于粒子的总动能，因此对于摩尔数  $n$  固定的系统，内能和体积无关，只和温度有关：

$$U = U(T) \quad (1.41)$$

加上理想气体的物态方程式(1.17)，可知理想气体的焓也只是温度的函数：

$$H = U + pV = U(T) + nRT = H(T) \quad (1.42)$$

从而等容热容和等压热容也只是温度的函数，且有

$$C_p - C_V = nR \quad (1.43)$$

和

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}, \quad C_p = \gamma \frac{nR}{\gamma - 1} \quad (1.44)$$

用实验测得的热容可以确定理想气体的内能和焓：

$$\begin{aligned} U(T) &= \int C_V(T) dT + U_0 \\ H(T) &= \int C_p(T) dT + H_0 \end{aligned} \quad (1.45)$$

如果温度变化范围不大， $C_V$  与  $C_p$  近似与温度无关，上式可以简化为

$$\begin{aligned} U(T) &\approx C_V T + U_0 \\ H(T) &\approx C_p T + H_0 \end{aligned} \quad (1.46)$$

### 1.4.2 理想气体的绝热过程方程

**过程方程**是指准静态过程中各自独立的状态变量之间所满足的函数关系。过程方程描述准静态过程在状态空间中所对应的曲线。以下讨论理想气体的绝热过程方程。绝热过程的热交换为零，由热力学第一定律有

$$\delta Q = dU + p dV = 0 \quad (1.47)$$

上式代入理想气体的内能表达式(1.44)和(1.46)，得到

$$\begin{aligned} d(C_V T + U_0) + p dV &= 0 \Rightarrow d\left(\frac{nRT}{\gamma - 1}\right) + p dV = 0 \\ \Rightarrow \frac{1}{\gamma - 1}(p dV + V dp) + p dV &= 0 \Rightarrow V dp + \gamma p dV = 0 \\ \Rightarrow \frac{dp}{p} + \gamma \frac{dV}{V} &= 0 \end{aligned} \quad (1.48)$$

当温度变化范围不太大， $\gamma$  可以看成常数时，对上式积分得到

$$pV^\gamma = C \quad (1.49)$$

其中  $C$  是常数。利用理想气体物态方程，上式还可以写成

$$TV^{\gamma-1} = C' \quad (1.50)$$

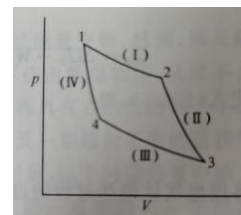
和

$$T^{-\gamma} p^{\gamma-1} = C'' \quad (1.51)$$

### 1.4.3 理想气体的卡诺循环

气体的卡诺循环分为如下四个步骤：

- (1) 等温膨胀：维持  $T_1$ （高温）不变，体积膨胀  $V_1 \rightarrow V_2, (V_2 > V_1)$ ；
- (2) 绝热膨胀：绝热过程体积膨胀  $(T_1, V_2) \rightarrow (T_2, V_3), (T_2 < T_1, V_3 > V_2)$ ；





(3) 等温压缩: 维持  $T_2$  (低温) 不变,  $V_3 \rightarrow V_4, (V_4 < V_3)$ ;

(4) 绝热压缩回到态 1:  $(T_2, V_4) \rightarrow (T_1, V_1), (V_1 < V_4)$ 。

假设理想气体按照上述四个步骤可逆地完成了循环过程, 应用热力学第一定律, 有

$$\oint dU = \oint \delta Q + \oint \delta W \quad (1.52)$$

其中  $\oint$  代表沿循环过程的闭路积分。因为循环的起点和终点相同, 所以

$$\oint dU = 0 \quad (1.53)$$

因此

$$-\oint \delta W = \oint \delta Q \quad (1.54)$$

系统循环一圈所做的净功为

$$W = -\oint \delta W = \oint \delta Q = Q_1 + Q_2 \quad (1.55)$$

其中  $Q_1$  和  $Q_2$  分别代表步骤 (1) 和 (3) 两个等温过程从外界吸收的热量。设有  $n$  摩尔理想气体且  $\gamma$  为常数, 则

$$\begin{aligned} pV &= nRT \\ U &= \frac{nRT}{\gamma - 1} + U_0 \end{aligned} \quad (1.56)$$

因为理想气体的内能只是温度的函数, 等温过程中内能不变, 所以有

$$Q_1 = -W_1 = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT_1 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.57)$$

和

$$Q_2 = -W_2 = \int_{V_3}^{V_4} p dV = nRT_2 \int_{V_3}^{V_4} \frac{dV}{V} = -nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4} \quad (1.58)$$

因此热机的效率

$$\eta \equiv \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \frac{T_2 \ln(V_3/V_4)}{T_1 \ln(V_2/V_1)} \quad (1.59)$$

把理想气体的绝热过程方程式(1.50)用于步骤 2 和 4, 有

$$\begin{aligned} T_1 V_2^{\gamma-1} &= T_2 V_3^{\gamma-1} \\ T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_4^{\gamma-1} \end{aligned} \quad (1.60)$$

上两式相除, 得到

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \quad (1.61)$$

上式代入式(1.59)，得到

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (1.62)$$

上式表明卡诺热机的效率总是小于 1 的，即热机从高温热源吸收的热量中只有一部分用来做功，另一部分传给低温热源；还可以看出理想气体的卡诺循环的效率值和两个热源的温度有关。

若令卡诺循环反向进行，外界对气体做净功  $W$ ，则气体从低温热源吸收热量  $Q_2 = nRT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$ ，向高温放出热量

$$Q_1 = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.63)$$

通过这个循环，把热量从低温传到高温去，成为一个**制冷机**。理想气体的制冷系数为

$$\varepsilon \equiv \frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (1.64)$$

## 1.5. 热力学第二定律

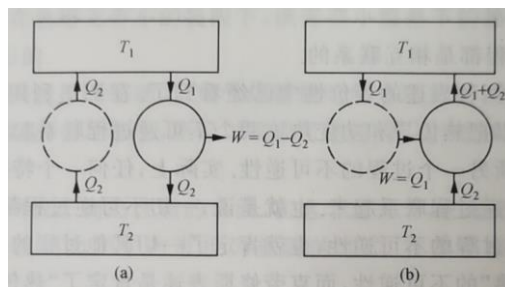
### 1.5.1 热二定律（熵增原理）的两种表述

在蒸汽机得到推广以后，人们希望能够制造出一种热机，可以从海水中吸收热量并将其全部转化为有用功。它不违反热力学第一定律，因此叫做**第二类永动机**。但是大量的事实表明，这种热机无法被制造出来，这就促使了热力学第二定律的发现。**开尔文表述**将这一规律总结为：**不可能从单一热源吸取热量，并将这热量完全转变为功，而不产生其他影响**。这表明虽然功可以直接转换为热，但是热不能直接转换为功。另外，能量在两个温度不同的物体之间传递也是不可逆的，即**热量可以自发地从温度较高的物体传递到较低的物体，但不可能自发地从温度较低的物体传递到温度较高的物体**，这是热力学第二定律的**克劳修斯表述**。

### 1.5.2 两种表述的等价性

(1) 如果开尔文表述成立，必然导致克劳修斯表述也成立。

**证明：**采用反证法。对于某一卡诺热机，从高温  $T_1$  热源吸收  $Q_1$  热量，向低温  $T_2$  热源放出  $Q_2$  热量，对外做功  $W = Q_1 - Q_2$ 。假设克劳修斯表述不成立，则有某种方法可以把低温热源  $T_2$  在循环过程中所得到的热量  $Q_2$  传回高温热源而



不产生其他影响，那么结果就是只从单一热源  $T_1$  吸收了  $Q_1 - Q_2$  的热量并且完全转化为有用

功  $W = Q_1 - Q_2$ ，从而违反了开尔文表述。这就证明了该命题的逆否命题。证毕。

(2) 如果克劳修斯表述成立则开尔文表述也必然成立。

**证明：**仍然用反证法。假设开尔文表述不成立，则可以从高温  $T_1$  热源吸热  $Q_1$  并完全转化为有用功  $W = Q_1$ ，于是可以用这个功去推动低温热源  $T_2$  吸取  $Q_2$  的热量并传给高温热源  $Q_1 + Q_2$  的热量，结果就是热量  $Q_2$  从低温热源传给了高温热源而没有产生其他影响，从而违反了克劳修斯表述。证毕。

### 1.5.3 热过程的不可逆性

热二定律的核心为：**自然界一切热现象过程都是不可逆的，不可逆过程所产生的后果，无论用任何方法，都不可能完全恢复原状而不引起其他变化。**

不可逆过程具备以下两条根本性质：(1) 一切不可逆过程都是相互联系的；(2) 不可逆过程的初态与终态存在某种特殊关系，可以用态函数“熵”来为不可逆过程的方向提供判断的标准。

可逆过程只能是某些实际过程的近似，但是是研究平衡态性质的重要手段。

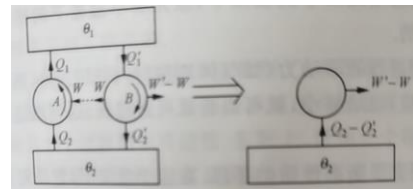
### 1.5.4 卡诺定理

**卡诺定理：**所有工作于两个一定温度之间的热机，以可逆机的效率为最大。

**证明：**设有两个热机 A 与 B 工作于相同的两个热源之间，分别从高温热源吸收  $Q_1$  和  $Q'_1$  的热量，向低温热源放出  $Q_2$  和  $Q'_2$  的热量，并对外分别做功  $W$  和  $W'$ 。两个热机的效率分别为

$\eta_A = \frac{W}{Q_1}$  和  $\eta_B = \frac{W'}{Q'_1}$ 。以下用反证法证明如果 A 为可逆机，则  $\eta_A \geq \eta_B$ 。

假设  $\eta_A < \eta_B$ ，即  $\frac{W}{Q_1} < \frac{W'}{Q'_1}$ 。令  $Q_1 = Q'_1$ ，则  $W < W'$ ，B 机多出来的功  $W' - W = Q_2 - Q'_2$  可以推动可逆机 A 逆向运行，结果是 A、B 和高温热源恢复原状，只有从低温热



源吸收的热量  $Q_2 - Q'_2$  完全转化为功  $W' - W$ ，没有产生其他影响，这违背了热二定律得开尔文表述，因此假设不成立。所以如果 A 为可逆机，必有  $\eta_A \geq \eta_B$ 。证毕。

**推论：**所有工作于两个一定温度之间的可逆热机效率相等。

### 1.5.5 热力学温标

由卡诺定理可知，可逆卡诺热机的效率只与两个温度有关：

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \quad (1.65)$$

$$\frac{Q_2}{Q_1} = F(T_1, T_2)$$

其中  $F$  是  $T_1$  和  $T_2$  的普适函数。

首先证明  $F(T_1, T_2)$  可以表达为

$$F(T_1, T_2) = \frac{f(T_1)}{f(T_2)} \quad (1.66)$$

**证明：**假设可逆机  $A$  工作于  $T_1$  和  $T_2$  之间，可逆机  $B$  工作于  $T_2$  和  $T_3$  之间，两个可逆机串行工作，对  $A$  机有

$$\frac{Q_2}{Q_1} = F(T_1, T_2) \quad (1.67)$$

对  $B$  机有

$$\frac{Q_3}{Q_2} = F(T_2, T_3) \quad (1.68)$$

$A$  与  $B$  的串行操作满足

$$\frac{Q_3}{Q_1} = F(T_1, T_3) \quad (1.69)$$

式(1.69)除以式(1.68)，并利用式(1.67)，得到

$$F(T_1, T_2) = \frac{Q_2}{Q_1} = \frac{F(T_1, T_3)}{F(T_2, T_3)} \quad (1.70)$$

因为上式左边不含  $T_3$ ，所以只有  $F(T_1, T_2) = \frac{f(T_1)}{f(T_2)}$  的函数形式才可以使等式成立。证毕。

可以根据普适函数  $f(T)$  只与温度有关而与工作物质的性质和热量大小等因素都无关的性质定义一种新的**普适温标**，并选取  $f(T) \propto T$ ，则由式(1.70)可知

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1} \quad (1.71)$$

该温标称为**热力学温标**或者**开尔文温标**，单位为  $K$ ，并且规定水的三相点位  $273.16 K$ 。把上式代入式(1.65)，得到可逆卡诺热机的效率为

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (1.72)$$

由此可知热力学温标与理想气体温标完全相同。

## 1.6. 熵与自由能

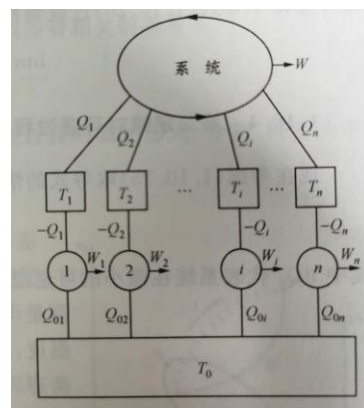
### 1.6.1 克劳修斯不等式

**克劳修斯不等式：**假设一个热机系统在循环过程中相继与温度为  $T_1, T_2, \dots, T_n$  的  $n$  个热源接触，从它们所吸收的热量分别为  $Q_1, Q_2, \dots, Q_n$ ，则

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (1.73)$$

其中等号对应可逆循环过程，小于号对应不可逆循环过程。

**证明：**引入一个温度为  $T_0$  的辅助热源，以及  $n$  个辅助的可逆卡诺热机，第  $i$  个可逆卡诺热机工作在  $T_i$  与  $T_0$  之间，从  $T_i$  吸收热量  $-Q_i$ ，从  $T_0$  吸收热量  $Q_{0i}$ ，对外做功  $W_i$ ，如图所示。当  $n$  个可逆卡诺热机的循环过程完成后：(1) 系统恢复原状；(2)  $n$  个热源恢复原状；(3)  $n$  个辅助的可逆卡诺热机恢复原状；(4) 从  $T_0$  热源吸热  $Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_{0i}$ ；(5) 对外做总功  $W_{\text{total}} = W + \sum_{i=1}^n W_i$ 。



根据热一定律， $W_{\text{total}} = Q_0$ ，假设  $Q_0 > 0$ ，则意味着系统从单一热源  $T_0$  吸热并做功，违反了热二定律的开尔文表述，因此必有  $Q_0 \leq 0$ 。对于每个热机用卡诺定理，有

$$\frac{Q_{0i}}{T_0} + \frac{-Q_i}{T_i} = 0 \quad (1.74)$$

所以

$$Q_0 = \sum_{i=1}^n Q_{0i} = T_0 \sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (1.75)$$

因为总有  $T_0 > 0$ ，所以  $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$ 。证毕。

当  $n \rightarrow \infty$  时， $\frac{Q_i}{T_i} \rightarrow \frac{dQ}{T}$ ， $\sum_{i=1}^n \rightarrow \oint$ ，克劳修斯不等式(1.73)过渡到积分形式：

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (1.76)$$

### 1.6.2 熵的引入

克劳修斯不等式在可逆循环过程中取等式，即

$$\oint \frac{dQ_R}{T} = 0 \quad (1.77)$$

其中下标 R 表示可逆循环。在循环路线上任意选取两个状态点  $P_1$  和  $P_2$ ，则

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dQ_{C_1}}{T} = -\int_{P_2}^{P_1} \frac{dQ_{C_2}}{T} = \int_{P_1}^{P_2} \frac{dQ_{C_2}}{T} \quad (1.78)$$

其中  $C_1$  和  $C_2$  是形成闭环的任意两条可逆路径，说明在  $P_1$  和  $P_2$  之间存在与路径无关的态函数。

克劳修斯据此引入作为态函数的**熵**的概念，定义为

$$dS = \frac{dQ_R}{T} \quad (1.79)$$

### 1.6.3 初、终态为平衡态的不可逆过程

考虑由一个不可逆过程 I 和可逆过程 R 形成闭环连接两个处于平衡态的状态点  $P_1$  和  $P_2$ ，由克劳修斯不等式，有

$$\int_{P_1}^{P_2} \frac{dQ_I}{T} + \int_{P_2}^{P_1} \frac{dQ_R}{T} < 0 \quad (1.80)$$

其中  $T$  是热源的温度。由式(1.79)可知

$$S - S_0 > \int_{P_1}^{P_2} \frac{dQ_I}{T} \quad (1.81)$$

即连接两个平衡态之间的不可逆过程的热量积分小于两态的熵差。

对于初、终态不是平衡态的情况，当**局域平衡近似**（系统性质在空间变化缓慢，以至于宏观小微观大的空间块区间近似处于平衡态）成立时，式(1.81)在局域成立，即

$$dS \geq \frac{dQ}{T} \quad (1.82)$$

### 1.6.4 熵的部分性质

熵的概念在热力学和统计物理中占据核心的重要地位，从热力学的角度看，主要性质有：

- (1) **熵是系统的态函数：**是平衡态或者局域平衡态的性质，与过程无关。
- (2) **熵是广延量，具有可加性：**由定义式(1.79)，吸热量与系统的总质量成正比，因此熵是广延量。
- (3) **吸热与熵变化之间的关系：**由熵的定义容易知道**可逆绝热过程的熵不变**，或者说**可逆绝热过程是等熵过程**。在  $T$ - $S$  图上看待可逆卡诺循环，两个绝热过程熵不变，因此从两个等温过程可得卡诺热机的效率为

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - |Q_2|}{Q_1} = \frac{T_1 \Delta S - T_2 \Delta S}{T_1 \Delta S} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad (1.83)$$

这个结果更为普遍，不仅限于理想气体。

(4) 热力学基本微分方程：由热一定律有

$$dU = dQ + dW \quad (1.84)$$

对可逆过程有

$$dQ = TdS \quad (1.85)$$

和

$$dW = \sum_i Y_i dy_i \quad (1.86)$$

因此得到对于可逆过程和平衡态，有

$$dU = TdS + \sum_i Y_i dy_i \quad (1.87)$$

如果只有体积改变的做功，则上式成为

$$dU = TdS - pdV \quad (1.88)$$

### 1.6.5 熵增原理

根据公式(1.81)，如果是绝热过程  $dQ=0$ ，则有

$$\Delta S \geq 0 \quad (1.89)$$

上式代表的**熵增原理**可以表述为：**系统的熵在绝热过程中永不减少；在可逆绝热过程中不变；在不可逆绝热过程中增加。**限制条件更强的特例为：**孤立系的熵永不减少。**注意系统的熵是在绝热或者孤立条件下永不减少，通过对外放热是可以减少的。

熵增原理给出了不可逆过程演化的方向性，即时间反演是不对称的，这与统计物理意义上微观粒子相互作用的时间反演对称性在经典相互作用的语义下存在矛盾！这是非平衡统计物理尚未彻底解决的一个关键问题。

**例 1：计算自由膨胀理想气体的熵增。**在刚性绝热壁的容器内的理想气体初态填充了容器的一部分体积  $V_1$ ，自由膨胀到平衡的末态充满整个容器体积  $V_2$ ，求熵变。

**解答：**显然两个态的内能和温度都相等。因为自由膨胀的不可逆过程不好计算，而熵是态函数，不依赖于过程的具体路径，因此可以选择**可逆等温**过程连接这两个态，则有

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{dQ}{T} = \frac{Q}{T} \quad (1.90)$$

其中  $Q$  是可逆等温过程中从外界吸收的热量。由热一定律，有

$$Q = \Delta U - W = -W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.91)$$

所以

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (1.92)$$

因为  $V_2 > V_1$ ，所以  $\Delta S > 0$ ，该不可逆过程是熵增的。

**例 2: 具有温度分布的热棒的弛豫过程的熵变。** 一根均匀热棒，一端与高温热库接触，另一端与低温热库接触，达到非平衡稳态后棒上的温度呈线性分布：

$$T(x) = T_1 - \frac{T_1 - T_2}{L} x \quad (T_1 > T_2) \quad (1.93)$$

把热库移开后，热棒绝热等压弛豫到具有均匀温度  $T_f = \frac{1}{2}(T_1 + T_2)$  的平衡态，求熵变。已知

热棒的定压比热、质量密度和截面积分别为  $c_p$ 、 $\rho$  和  $A$ ，均为常数。

**解答：**局域平衡近似下，令  $x$  和  $x + dx$  之间的薄片的熵为  $S(x)dx$ ，考虑该薄片经历**可逆等**

**压**过程从初态温度  $T(x)$  到终态温度  $T_f$ ，则相应的熵变为

$$\begin{aligned} \Delta(S(x)dx) &= \int_1^2 \frac{dQ}{T} = c_p \rho A dx \int_{T(x)}^{T_f} \frac{dT}{T} = c_p \rho A dx \ln \frac{T_f}{T(x)} \\ &= -c_p \rho A dx \ln \left( \frac{T_1}{T_f} - \frac{T_1 - T_2}{LT_f} x \right) \end{aligned} \quad (1.94)$$

上式对  $x$  积分，得到整个热棒的熵变

$$\Delta S = \int_0^L \Delta(S(x)dx) = -c_p \rho A \int_0^L \ln \left( \frac{T_1}{T_f} - \frac{T_1 - T_2}{LT_f} x \right) dx \quad (1.95)$$

分部积分后，得

$$\Delta S = C_p \left( 1 + \ln \frac{T_1 + T_2}{2} - \frac{T_1 \ln T_1 - T_2 \ln T_2}{T_1 - T_2} \right) \quad (1.96)$$

其中  $C_p = c_p \rho AL$  是整个热棒的定压热容。利用泰勒展开可以证明，上式可以化成

$$\Delta S = C_p \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{2m(2m+1)} \left( \frac{T_1 - T_2}{T_1 + T_2} \right)^{2m} > 0 \quad (1.97)$$

符合熵增原理。

### 1.6.6 最大功原理

根据熵增加原理可以证明**最大功原理**，即可逆过程输出的功为最大。

当初、终态都给定时，由热一定律，有



$$dU = dQ + dW \quad (1.98)$$

根据热二定律，有

$$dQ \leq TdS \quad (1.99)$$

仅当过程可逆时等号成立。因此有

$$dW \leq dU - TdS \quad (1.100)$$

即可逆过程可以输出最大功。

### 1.6.7 自由能

考虑一个系统通过温度为  $T$  的等温过程从初态 A 变到终态 B。系统在等温过程中从外界吸取的热量为

$$Q \leq T(S_B - S_A) \quad (1.101)$$

其中等号对应于可逆过程，不等号对应于不可逆过程。根据热一定律有

$$U_B - U_A = W + Q \quad (1.102)$$

因此

$$-W \leq (U_A - U_B) - T(S_A - S_B) \quad (1.103)$$

定义新的状态函数**自由能**（亥姆霍兹自由能）

$$F \equiv U - TS \quad (1.104)$$

则式(1.103)可以改写成

$$-W \leq F_A - F_B \quad (1.105)$$

上式的物理意义为**自由能差是等温过程中系统可以对外所做的最大功。**

对于没有外界做功的等温过程

$$\Delta F \equiv F_B - F_A \leq 0 \quad (1.106)$$

即**没有外界做功等温过程中，系统的自由能永不增加。**

自由能具有如下性质：

- (1) 自由能是态函数。
- (2) 自由能是广延量，具有可加性。
- (3) 等温过程中，系统可以对外做的最大功为  $-\Delta F$ 。
- (4) 在没有其他形式做功的情况下，等温等容过程总是向着自由能减小的方向进行。
- (5) 由

$$dU = TdS - pdV \quad (1.107)$$

得到热力学基本微分方程

$$dF = d(U - TS) = dU - TdS - SdT = -SdT - pdV \quad (1.108)$$

### 1.6.8 吉布斯函数

对于等温等压过程，可以定义一个新的状态函数**吉布斯函数**（吉布斯自由能）

$$G \equiv F + pV = U - TS + pV \quad (1.109)$$

如果只有体积变化功，则

$$\Delta G \equiv G_B - G_A \leq 0 \quad (1.110)$$

其物理意义是：在等温等压条件下，吉布斯函数永不增加，不可逆过程总是朝着吉布斯函数减少的方向进行。

吉布斯函数具有如下性质：

- (1) 吉布斯函数是态函数。
- (2) 吉布斯函数是广延量，具有可加性。
- (3) 等温等压过程中，吉布斯函数是可以对外做的最大功。
- (4) 在没有其他形式做功的情况下，等温等压过程总是向着吉布斯函数减小的方向进行。
- (5) 由吉布斯函数表达的热力学基本微分方程为

$$dG = -SdT + Vdp \quad (1.111)$$