

第 37 讲 热力学基本概念

概述:

热力学是涉及到热和温度及其与能量，做功等关系的一个物理学分支。从历史角度看，热学和力学等物理学分支是同步，基本独立发展的。直到比较近代的时候，在人们对分子、原子的存在的比较清晰之后才将热力学和牛顿力学以及量子力学等联系到一起。其典型的代表就是分子动理论。从分子原子角度理解热力学并不是简单把热力学作为牛顿力学或量子力学的一个应用。在热力学中有其独立的基本假设，如统计假设。

从原则上看，似乎物质是有分子原子组成的，物质的热学性质就是这些分子原子的运动决定的。但从实际应用的层面上看，这样的说法没有任何实际可操作性。对于 1 摩尔的气体，其中包含了 10^{23} 数量级的分子。那么要用牛顿力学或量子力学求解它们的运动的话，需要求解 10^{23} 个变量的联立方程组，这是没有办法解析求解的。如果用计算机数值求解的话，假设记录一个分子的坐标需要一个 Bit（这样的数据精度是很差的），那么就至少需要 $10^{23} \text{Bit} = 10^{14} \text{Gb} = 10^{11} \text{Tb}$ 的内存或硬盘来进行数据储存。目前一般的硬盘大小为几个 Tb，于是需要 $10^{11} = 1000$ 亿块硬盘。到目前为止人类制造的硬盘空间总大小可能还没有到达这个数量级。事实上人们对物质的热行为已经有了相当好的理解，其中很多部分甚至是在用分子原子之前。之所以能做到这样，是因为在热学研究中，忽略了个体的具体行为，仅考虑整体的统计行为。从而使得体系的自由度从 10^{23} 这样的数量级直接减少到温度、体积、压强等少数几个自由度。但并不是所有的热学体系都能够很好的通过这样的方法进行研究。目前我们做的好的是热力学平衡体系。对于非热平衡体系，如台风，就不能很好的进行描述。原因是在非热平衡体系中，我们所做的一些统计假设失效了。

在下面的内容中，主要讨论以下几个问题：什么是热？什么是温度、如何定义温度？在温度发生变化是物质会发生什么样的变化？热是如何传播的？对于热现象应该如何描述？热力学的基本定律是什么？等等。

温度

人们在生活中很自然的感受到物体冷和热的区别和变化。这是人类感受到物

质热现象的第一个特性。若要系统的研究物质的热现象，首先就要对物质的冷热程度定义相应的物理量并做定量的标度。这个物理量就叫温度，也就是说定义温度为物质冷热的程度。

要定量的定义温度，需要考虑当物质冷热程度发生变化时会产生什么样的后果。比如热胀冷缩现象。如果物质冷热不同时某物理量发生改变，那么就可以用这个物理量变化的程度来定义物质的冷热程度，或者说定义温度的大小。也就是通过定义物理量 f 关于温度 T 的变化方式

$$f = f(T)$$

来定义温度。上式的具体表达有很大的任意性。

● 定压体积定温

考虑物体的体积会在温度变化时产生变化，可以用物体的体积来定义温度。由于压强也会影响物体的体积，因此在用体积定义温度的时候要求压强保持不变。对于体积随温度的变化函数，为方便定义为最简单的形式—线性

$$V(T) = aT + b$$

其中 a, b 为两个常数。在这个定义中应注意所选取的物体随温度的变化应该是单调的，也就是说物体随温度的升高单调变大或变小。如果变化不单调的话(如水)，又可能不同的温度对应于相同的体积，这样就不能用体积来标定温度了。另外函数选择线性或非线性是任意的，选择的原则是如何让所定义的温度在处理其他相关问题的时候比较方便。

为了确定常数 a, b ，需要至少定义两个状态下的温度。在摄氏温标中，定义一个大气压下水的冰点为零度，水的沸点为 100 度。之所以这样定义是因为这两个温度为水的相变点，也就是水从液体变成固体或气态所对应的温度。从实验中可以发现在相同的气压下，水的相变温度是固定的，因此可以稳定地用来标定温度。测量出物体在温度为零度和 100 度下的体积，之后通过测量该物体在任意温度下的体积就可以确定该温度的大小

$$T = T_0 + \frac{V(T) - V(T_0)}{V(T_{100}) - V(T_0)}(T_{100} - T_0)$$

● 定体压强定温

类似地也可以用固定体积下压强的变化来定义温度，若依然用线性关系来定义温度的话，温度可以表示为

$$T = T_0 + \frac{P(T) - P(T_0)}{P(T_{100}) - P(T_0)}(T_{100} - T_0)$$

类似的还可以用物质的导电性等特性来定义温度。需要注意的是这里的函数形式（线性或非线性）是我们定义出来的。这不意味着当我们用某物质定标后，其他物质的相应物理量变化也按照相同的函数形式随这个温度变化。因此如果用不同物质来定义温度的话，用不同物质测量到的相同环境的温度值未必相同。当然我们可以通过实验来确定它们之间的转换关系。右图为由实验测定的用氢气定体温度计标定的温度和其他标定温度之间的关系图。横轴为氢气定体温度计测定的温度，纵轴是在该温度下用其他温度计测定的温度和它的差别。

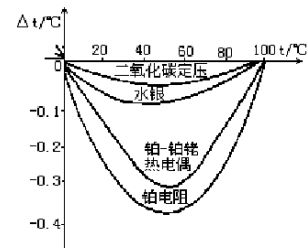


图1-4 以氢定体温度计为标准的标准曲线

● 绝对零度

气体温标的线性变化意味着温度存在着下限。这一点也是在实验中发现的。如当测量气体压强随温度变化时，将所测得的直线延长出去，会发现对于不同气体，以及不同量的气体，这些延长线都会在温度轴上相交于一点。这意味着如果气体在温度降低时不发生相变的话会在某个温度压强降为零。这是个温度下限，因为如果还可能有更低的温度的话，气体压强会变为负的，但由压强的定义来看压强只能是正的。这个温度被称为绝对零度，在摄氏温标下，它为零下 273.15 度。

● 理想气体温标

在实验中发现当用不同气体来定义温度时，无论是用体积定标还是用压强定标，当所用的气体非常稀薄时，所标定出来的温度基本是相同的。因此将非常稀薄的气体定义为理想气体，将由理想气体定义出来的温度称为理想气体温标。由于对于理想气体，用体积随温度线性变化，或用压强随温度线性变化定义出来的温度是相同的，因此存在关系

$$PV = nRT$$

其中 n 为气体的摩尔数， R 称为气体常数，可通过实验确定

$$R = 8.3144621(75) \frac{J}{mol \cdot K}$$

其中的 T 称为理想气体温度，它和摄氏温度的关系为

$$T = T_c + 273.15$$

其中 T_c 为摄氏温度。在理想气体温标中，1度的大小和摄氏温标是一致的，理想气体温度的单位称为开尔文。方程

$$PV = nRT$$

称为理想气体方程。

通过实验发现在特定温度，特定压强下水可以固、液、气三相共存，这个状态称为水的三相点。因为绝对零度的存在，对温度定标时可以只定义一个特别点的温度。现在对于温度的标准定义是将水的三相点定义为0.1摄氏度，或273.16开尔文，1度或1开尔文定义为三相点温度的 $1/273.16$ 。由此定义下绝对零度的温度为精确的零开尔文，或精确的零下273.15摄氏度。理想气体温度的好处是它的定义不依赖于特定物质的物理特性。在分子动理论中理想气体定义为由无相互作用的点粒子组成的气体，但这些点粒子之间会发生弹性碰撞。

强度量和广延量

在描述一个物体体系的热力学状态时，会用到温度、体积、压强、质量、摩尔数、内能等等很多的物理量。我们发现这些物理量一般可以分为两类。一类称强度量，如压强、温度等，这些量与物质的多少无关。另一种称广延量，如体积，质量、内能等，这些物理量与物质的多少成正比。

平衡态

之前曾讨论过热力学体系中含有海量的分子原子，在热力学研究中忽略了分子原子的个性，着重研究它们的统计性质，像温度、压强这样的物理量其实质都是统计量。对于统计要得到稳定的结果，需要被统计的对象处于统计平衡之中。否则统计出来的结果的稳定性就会变差，甚至毫无稳定性，也就失去了统计的意义。对于热力学也是这样，比如我们用温度来描述一个体系，如果某个体系，如屋子里的空气，在体系的不同位置上测量到的温度都不相同，就难以用一个温度来描述这个体系。

由此会定义热力学的**平衡态**：如果一个体系热力学量不随时间发生改变，其中的强度量各处相同，那么称这个体系处于热力学平衡态。

宏观物理量

热力学中很多物理量体现的是体系的统计性质，如温度、压强等。这些物理量称为宏观物理量，它们由特定统计分布下的微观态所决定。对于足够大的体系，

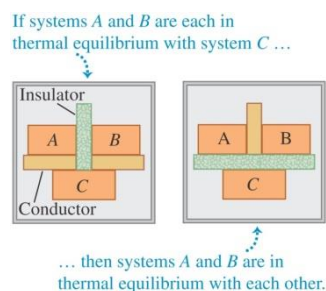
其涨落比较小，但对于比较小的体系或者体系中比较小的局域部分其涨落会比较大。假设把区域划分到一个或几个分子的大小，可以想象里面的物理量变化会非常剧烈。因此在划分热力学体系的局域区域的时候，应遵从宏观足够小，微观足够大的原则，以保证其统计意义的成立。

局域和整体热平衡

由于热力学强度量为宏观物理量，它们是微观状态的统计结果。那么当把一个体系划分成非常小的区域的时候其大小就会有较大的涨落。由于有这样的特性，因此需要对体系的热力学平衡做更细致的划分。对于热力学强度量在整个体系中都不变的情况，称为**整体热平衡**。对于强度量随空间或时间变化，但变化非常缓慢以至于在任何点的一个区域里都可以认为是热平衡的情况，称为**局域热平衡**。

热力学第零定律

热力学第零定律是关于热平衡的，通常表述为：与第三个系统处于热平衡状态的两个系统之间，必定处于热平衡状态。图中 A、B、C 为 3 个质量和组成固定，且与外界完全隔绝的热力学系统。将其中的 A、B 用绝热壁隔开，同时使它们分别与 C 发生热接触。待 A 与 C 以及 B 与 C 都达到热平衡时，再使 A 与 B 发生热接触。这时 A 和 B 的热力学状态将不再变化，这表明它们之间在热性质方面也已达到平衡。第零定律表明，一切互为热平衡的系统具有一个数值上相等的共同的宏观性质——温度。温度计所以能够测定物体温度正是依据这个原理。



热力学第零定律是在建立了其他几个热力学定律之后才建立的。人们发现必须对热平衡做出假设温度的定义才有基础，从而建立了第零定律。同时又因为温度是热力学最基本的物理量之一，同时又已经命名了热力学第一第二定律，因此把这个定律命名为第零定律。

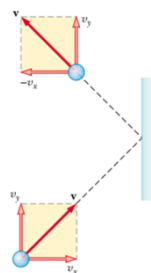
分子动理论

在充分了解了物质的微观组成之后，人们意识到宏观物理量其本质是微观分子原子运动的统计结果。而在平衡态下，微观粒子的运动符合一些统计假定。从而可以用微观粒子的统计行为来描述一个热力学体系的物理性质。这称为分子动理论。在气体分子动理论中对理想气体有如下假设：

- 理想气体有非常小的分子组成，其大小非常小，以至于分子总体积与气体体积相比可以略而不计。
- 这些粒子有相同的质量，它们是全同粒子，即粒子和粒子不可区分。
- 分子足够多，以保证可以用统计进行处理。
- 分子以不同的速度在各个方向上处于永恒的无规则运动之中。
- 分子持续地相互碰撞或对器壁碰撞，所有的都是弹性碰撞
- 除了在相互碰撞时，气体分子间相互作用可以忽略。

压强

由分子动理论的基本假设，可以得到气体压强和微观态之间的关系。从微观角度看，压力是分子不断的运动撞击墙面之后又被反弹所产生的力。如图所示，一个粒子以速度 \vec{v} 撞击墙面，在弹性反弹后，其垂直于墙面的速度分量 v_x 反向变为 $-v_x$ 。平行于墙面的速度分量 v_y 保持不变。因此在碰撞前后，其动量的变化量为



$$\Delta p = 2mv_x$$

若假设其初始时粒子离墙距为 L ，则其从初始位置到撞墙花费的时间为

$$\Delta t = \frac{L}{v_x}$$

考虑高为 L ，截面为 Δs 的一个柱体，其中垂直于墙面方向速度分量为 v_x 的粒子在 Δt 时间内都会撞到墙壁。这些粒子的总动量变化为

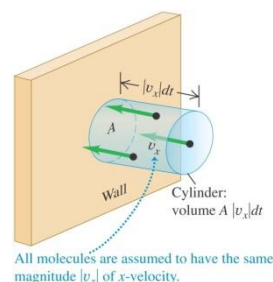
$$N_{v_x} m v_x$$

N_{v_x} 为垂直于墙面方向速度分量为 v_x 的粒子数，注意其中一半粒

子的速度方向不是朝向墙面的，而是背离墙面的，不能计算在内。因此这些粒子对墙的分压强为

$$P_{v_x} = \frac{N_{v_x} m v_x}{\Delta t \Delta s} = \frac{N_{v_x} m v_x^2}{L \Delta s} = \rho_{v_x} v_x^2$$

其中 ρ_{v_x} 为垂直于墙面方向速度分量为 v_x 的粒子数密度。总压强应该是不同速度粒子对墙产生的分压强的统计平均，因此总压强为



$$P = \sum_{v_x} \rho_{v_x} v_x^2$$

由于平均值

$$\overline{mv_x^2} = \frac{\sum_{v_x} \rho_{v_x} m v_x^2}{\sum_{v_x} \rho_{v_x}} = \frac{m}{\rho} \sum_{v_x} \rho_{v_x} v_x^2$$

因此压强可以写成

$$P = \frac{\rho}{m} \overline{mv_x^2} = \frac{N}{V} \overline{mv_x^2}$$

其中 N 为总粒子数。

温度

考虑到粒子速度的各向同性，则有关系

$$\overline{mv_x^2} = \overline{mv_y^2} = \overline{mv_z^2} = \frac{1}{3} \overline{mv^2} = \frac{2}{3} \bar{\epsilon}$$

其中 $\bar{\epsilon} = \frac{1}{2} \overline{mv^2}$ 为粒子的平均动能。因此由前面得到压强和粒子速度间的关系可以得到

$$pV = \frac{2}{3} N \bar{\epsilon}$$

理想气体方程为

$$pV = nRT$$

定义波尔兹曼常数为

$$k_B = \frac{R}{N_A}$$

其中 $N_A = 6.02214179(30) \times 10^{23}$ 为阿伏加德罗常数，则

$$k_B = 1.3806488(13) \times 10^{-23} \text{J/K}$$

当气体的摩尔数为 n 时，粒子总数 $N = nN_A$ ，则有理想气体方程可以得到

$$pV = N k_B T = \frac{2}{3} N \bar{\epsilon}$$

最后我们得到了理想气体温度与粒子平均动能之间的关系

$$\bar{\epsilon} = \frac{3}{2} k_B T$$

从分子动理论的角度，这个式子也可以作为温度的定义式，从这个定义，以及压强和平均动能之间的关系，可以得到理想气体方程。

麦克斯韦分子速率分布

对于平衡态气体，其中分子以不同的速度相互碰撞，每个分子在不同时刻其速度可能不同。但整体而言，其速度大小的分布是保持恒定的。对于理想气体可以由分子动理论的基本假设出发得到分子的速率分布

$$P(v) = \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

其中 $P(v)$ 为速率为 v 的粒子数占总粒子数的比例。它满足归一条件

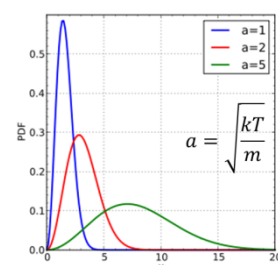
$$\iiint P(v) dv_x dv_y dv_z = 1$$

也就是说不同速率的粒子数总和就是总粒子数。考虑到粒子速度分布的各项同性，无需考虑粒子速度的方向，因此可以将上式中对角度的积分归到粒子速率分布中去，从而把分子速率分布重写成

$$P(v) = \sqrt{\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^3} 4\pi v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

它满足归一关系

$$\int P(v) dv = 1$$



注意两个式子的差别，前一个式子未考虑速度的方向分布，后一个式子已将速度的各向同性考虑进去了。

有了速率分布，就可以计算各种相关的物理量。由于 $P(v)dv$ 为速率在 $v \sim v + dv$ 之间的粒子数比例，因此平均速率为

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} v P(v) dv$$

方均根速率定义为

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}}$$

其中 $\overline{v^2}$ 为速度平方的平均值

$$\overline{v^2} = \int_0^{\infty} v^2 P(v) dv$$

