

Ch1: 平衡态与状态参量

§ 1. 热力学系统的平衡态和状态参量

一、热力学系统

- 作为研究对象的在给定范围内由大量微观粒子组成的体系称为热力学系统（简称系统）。
- 与之相对，能够对所研究的系统发生相互作用的其他体系称为外界（或环境）。
- 这种相互作用可理解为存在做功、热量传递和粒子数交换。
- 系统的分类：

根据系统与外界的关系，可分为开放系（有能量、有物质交换），封闭系（有能量、无物质交换），绝热系，孤立系（无能量、无物质交换）；

根据系统的组成成分，可分为单元系，多元系；

根据系统组成的均匀性，可分为单相系（均匀系）复相系（非均匀系）

。

热力学和力学的区别：

热学研究方法与其它学科的宏观描述方法不同。

- 例如力学中我们把位置、时间、质量及这三者的组合（如速度、动量、角速度、角动量等）中的某几个独立参数称为物体的力学坐标。
- 利用力学坐标可描述物体任一时刻的整体的运动状态。
- 经典力学的目的就在于找出与牛顿定律相一致的、存在于各力学坐标之间的一般关系。

- 热力学的注意力却指向系统内部：
- 我们把与系统内部状态有关的宏观物理量（诸如压强、体积、温度等）称为热力学参量，也称热力学坐标。

热力学的目的就是要求出与热力学各个基本定律相一致的, 存在于各热力学参量间的一般关系。

热学中一般不考虑系统作为一个整体的宏观的机械运动。

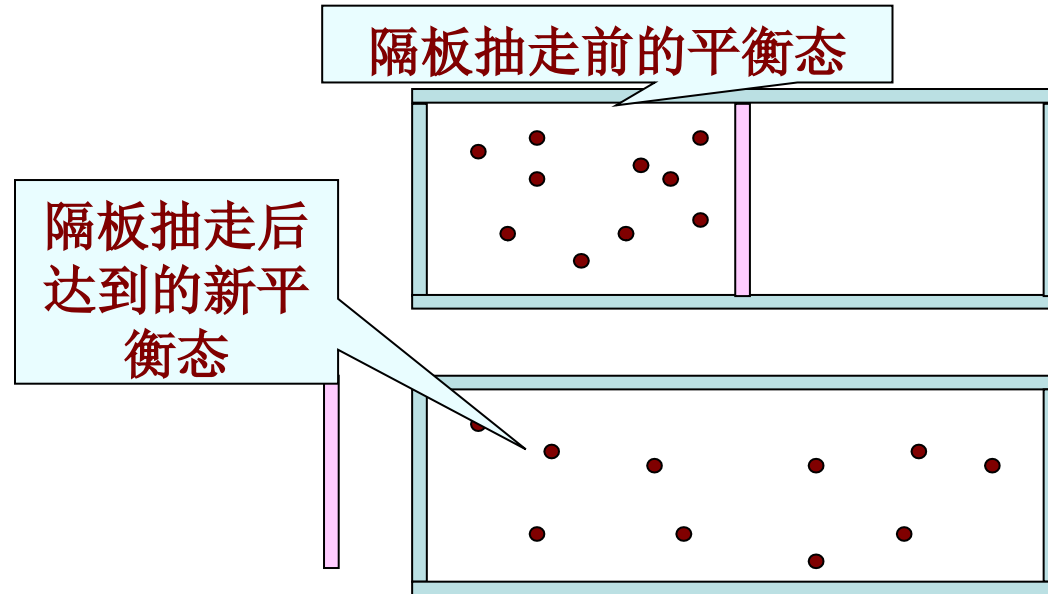
若系统在作整体运动，则常把坐标系建立在运动的物体上。

例如，对于在作旋转运动的系统，其坐标系取在旋转轴上。

二、平衡态与非平衡态

- 系统的状态由系统的热力学参量（压强、温度等）来描述。
- 一般它隐含着这样的假定——
- 系统的各个部分的压强与温度都是处处相等的。

例1：自由膨胀实验：



- 隔板刚抽走的瞬间系统处于非平衡态。
- 但是经过并不很长的时间，容器中的气体压强趋于均匀，且不随时间变化，它已处于平衡态。

对平衡态的定义：

在**没有外界影响**的条件下，系统的各个部分的**宏观性质**在长时间里**不发生变化**的状态。

- 应注意，这里一定要加上“没有外界影响”的限制。
- 非平衡态：在**没有外界影响**的情况下，系统各部分的**宏观性质**可以**自发地发生变化**的状态。

例2：热传导实验



- **? 讨论：**这种状态下的金属棒处于平衡态吗？
- 热力学系统为金属棒。
- 有热流不断地从沸水端流向冰水端，
- 经足够长时间，金属棒各处温度不再随时间变化，但在水平方向，各点温度不相等。
- 热流（单位时间流过的热量）虽然不随时间变化，但它始终存在；

- 这种状态下的金属棒仍处于非平衡态。
- 因为热流是由外界影响所致。
- 只要把热流切断就可以排除外界影响，（例如使金属棒不与沸水接触），金属棒各处温度就要变化。
- 我们把在外界扰动（有热流或粒子流交换）下，宏观性质长期不变的状态称为稳恒态，也称稳态或定（常）态。
- 是否空间各处压强、粒子数密度等不均匀的状态，就一定非平衡态呢？未必。
- 例如重力场中的等温大气处于平衡态。

不能单纯把是否“宏观性质不随时间变化”或是否“空间分布是否处处均匀一致”看作平衡态与非平衡态的判别标准。

正确判别平衡态的方法应该看是否存在热流与粒子流。因为热流和粒子流都是由系统状态变化或系统受到外界影响引起的。

在自然界中平衡是相对的、特殊的、局部的与暂时的，

- 不平衡才是绝对的、普遍的、全局的和经常的。
- 非平衡现象千姿百态、丰富多彩，但也复杂得多，无法精确地予以描述或解析。
- 平衡态才是最简单的、最基本的。

三、热力学平衡

系统处于平衡态时应不存在热流与粒子流。

- 热流由系统内部温度不均匀而产生，故可把温度处处相等看作是热学平衡建立的标准。

由此得到第一个平衡条件—热学平衡条件：
即系统内部的温度处处相等。

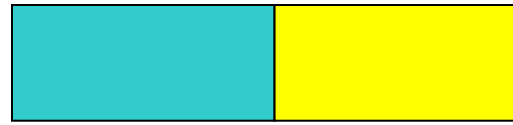
粒子流有两种：

- 一种是宏观上能察觉到成群粒子定向移动的粒子流。
- 这是由气体内部存在压强差异而使粒子群受力不平衡所致。
- 故气体不发生宏观流动的第一个条件是系统内部各部分的受力应平衡。

第二个平衡条件 — 力学平衡条件：即系统内部各部分之间、系统与外界之间应达到力学平衡。

- 在通常情况下（例如在没有外场等），力学平衡反映为压强处处相等。

- 第二种粒子流，它不存在由于成群粒子定向运动所导致的粒子宏观迁移。
- 例3：扩散现象如图所示：



氧气 氮气



氧氮混合气

- 对于非化学纯物质，仅有温度压强这两个参量不能全部反映系统的宏观物征，
- 还应加上化学组成这一热力学参量，扩散就是因为空间各处化学组成不均匀所致。

第三个平衡条件—化学平衡条件：

系统要建立平衡，还需满足化学平衡条件。

化学平衡条件是指：在无外场作用下系统各部分的化学组成也应是处处相同的。

只有在外界条件不变的情况下同时满足力学、热学、化学平衡条件的系统，才不会存在热流与粒子流，才能处于平衡态。

平衡态的性质：

处于平衡态的系统，可以用不含时间的宏观坐标（即热力学参量）来描述它。

只有处于平衡态的物理上均匀的系统，才可能在以热力学参量为坐标轴的状态图（ $p-V$ 图、 $p-T$ 图）上以一个确定的点表示它的状态。

处于非平衡态的系统无法用处处均匀的温度 T 、压强 p 及化学组成来描述整个系统。

总结：热力学平衡条件

力学平衡：无宏观运动；

化学平衡：浓度、物相不变；

热学平衡：无能量流动。

注意：

1、宏观与微观的差别。

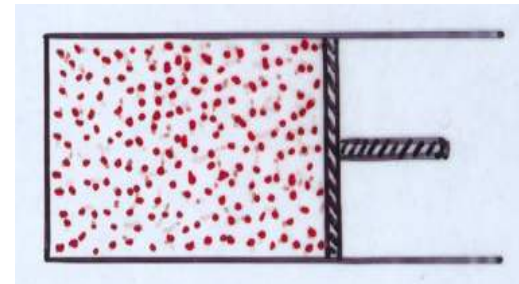
例：恒温溶液。宏观：系统温度一致；微观：分子不断运动，每个分子的运动速度不同，能量经过碰撞达到动态平衡。标志：动能分布不变。

2、只有在系统处于平衡态的条件下，状态参量才有确定的数值和意义。

3、弛豫时间：热力学系统由初始状态达到平衡态所经历的时间。

如果弛豫时间远小于外界变化的时间尺度，可以做平衡态近似。

例：活塞运动： $<10\text{m/s}$ ，气体运动速率： $\sim 500\text{m/s}$ 。



四、状态参量

定义： **确定热力学系统状态的物理量称为系统的状态参量。**

几何状态参量：

广延量 (extensive)：长度 (m)，面积 (m^2 , A)，体积 (m^3 , V)；

强度量 (intensive)：单位物质所占的体积 (V_m)。

力学状态参量：

广延量：重量 (Kg)，牛顿 (N, Kgm/s^2)；

强度量：密度 ($r=\text{Kg/m}^3$)，压强 ($p=\text{N/m}^2$) 。

化学状态参量:

广延量: 分子数 (N), mole: 12 g ^{12}C 所含有的原子 6.022×10^{23} 个;

强度量: 单位体积所占有的分子个数(mole/m^3), 物理化学常用:

$M = \text{mole}/\text{dm}^3$ 。

电磁状态参量:

电场强度和电极化强度;

磁感应强度和磁化强度。

新概念

热力学状态参量: 分子无序运动的剧烈程度的量度。

广延量: **热量:** 系统分子总动能的一个量度;

强度量: **温度:** 单个分子动能的一个量度。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：
<https://d.book118.com/196122140224010104>