

# 热 力 学 与 统 计 物 理

主讲：王延颀 wangyt@itp.ac.cn

助教：狄川 dichuan22@mailsucas.ac.cn

周二、四：13:30-15:10 玉泉路教学楼 505

课程网站：<http://ruanwuzhi.itp.ac.cn/77>

教材： 自编讲义。

参考文献：

[1] 汪志诚. 热力学·统计物理（第五版）。北京：高等教育出版社，2013。  
[2] 《热力学与统计物理学》（第二版）。林宗涵（北大），北京大学出版社。

主讲课程内容

讨论课

- |              |                    |
|--------------|--------------------|
| （一）热力学基本定律   | 约 8 学时，其中习题课时 1    |
| （二）热力学函数与关系  | 约 8 学时，其中习题课时 1    |
| （三）相平衡与相变    | 约 8 学时，其中习题课时 1    |
| （四）统计热力学     | 约 8 学时，其中习题课时 1    |
| （五）玻耳兹曼统计    | 约 10 学时，其中习题课时 2   |
| （六）系综理论      | 约 12 学时，其中习题课时 2   |
| （七）量子统计      | 约 10 学时，其中习题课时 2   |
| （八）热力学涨落     | 约 6 学时             |
| （九）非平衡统计物理初步 | 约 4 学时，其中习题课时 1    |
| （十）机动        | 约 6 学时，主要用于总复习和考试。 |

待定。

考核方式：期中、期末，闭卷笔试

# 课程特点

1. 热力学与统计物理：对热学内容进行系统化，连接宏观和微观。
2. 本科生基础课程：尽量遵循参考书目逻辑，不清楚的地方进行调整。
3. 以我为主的学习，需要投入大量时间进行预习和复习！
4. 巩固和加强高等数学相关数学工具的知识！

着重概念，细致全面；多做练习，打牢基础；有限拓展，深入思考。

目标：牢固掌握热力学与统计物理的基本概念和思维方式。

评分：平时: 40%，期中考试: 30%，期末考试: 30%。

# 一、热力学基本定律

## 1. 基本概念

**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）就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。

**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。

**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、表面积、长度）
- （2）力学变量（如压强、表面张力、张力）
- （3）电磁变量（如电场强度、极化强度、磁场强度、磁化强度）
- （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。

**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。

## 2. 热力学第零定律（热平衡定律）

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。

**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。如理想气体温标。

## 3. 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。

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。

## 相关物理量

- (1) **膨胀系数**: 压强不变的条件下体积随温度的相对变化率。
- (2) **压强系数**: 体积不变的条件下压强随温度的相对变化率。
- (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。

## 物态方程实例

- (4) **理想气体**: 由没有相互作用的点粒子组成的气体。
- (5) **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。
- (6) **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。
- (7) **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。
- (8) **顺磁固体**: 磁化强度与外加磁场同向。

## 4. 热力学第一定律（能量守恒定律）

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。

**热力学第一定律：**热力学系统的能量变化等于外界对系统传递的热量和做功的变化。热一定律否定了**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。

**热容：**定容热容，定压热容。热容是广延量，比热是强度量。

**焓：**相当于等压过程的“内能”。

## 5. 理想气体的热力学性质

- 理想气体的内能和焓。
- 理想气体的绝热过程方程：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。
- $\gamma$  的测量。
- 理想气体的卡诺循环。

## 6. 热力学第二定律（熵增原理）

- 开尔文表述：不可能从单一热源吸取热量，并将这些热量完全转变为功，而不产生其他影响。  
（功可以直接转换为热，但是热不能直接转换为功）。
- 克劳修斯表述：热量可以自发地从温度较高的物体传递到较低的物体，但不能自发地从温度较低的物体传递到较高的物体。
- 两种表述的等价性。

- **热过程的不可逆性：**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，都不可能完全恢复而不引起其他变化。

不可逆性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用态函数“熵”为不可逆过程的方向提供判断标准。

- **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。  
所有工作于两个一定温度之间的可逆热机效率相等。
- **热力学温标（开尔文温标）：**  $Q_2 / Q_1 = T_2 / T_1$

## 7. 熵与自由能

➤ 克劳修斯不等式:  $\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T} \leq 0$

➤ 熵:  $dS = \frac{\delta Q_R}{T}$  热力学的主要性质:

(1) 熵是系统的态函数, 与过程无关。

(2) 熵是广延量, 具有可加性。

(3) 可逆绝热过程的熵不变, 或者说可逆绝热过程是等熵过程。

(4) 热力学基本微分方程:  $dU = TdS - pdV$

➤ 熵增原理: 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。**特例:** 孤立系的熵永不减少。

➤ 最大功原理: 可逆过程输出的功最大。

➤ 亥姆霍兹自由能:  $F = U - TS$

自由能差是等温过程中系统可以对外所做的最大功。

没有外界做功的等温过程中, 系统的自由能永不增加。

➤ 自由能的性质：

- (1) 自由能是系统的态函数，与过程无关。
- (2) 自由能是广延量，具有可加性。
- (3) 等温过程中，自由能是系统可以对外做的最大功。
- (4) 在没有做功的情况下，等温等容过程总是向着自由能减小的方向进行。

➤ 吉布斯函数：  $G = F + pV$

➤ 吉布斯函数的性质：

- (1) 吉布斯函数是系统的态函数，与过程无关。
- (2) 吉布斯函数是广延量，具有可加性。
- (3) 等温等压过程中，吉布斯函数是系统可以对外做的最大功。
- (4) 在没有做功的情况下，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  $dG = -SdT + Vdp$