

汪志诚《热力学 统计物理》第六版

知识梳理

1. **热平衡定律**: 如果物体A和B各自与处在同一状态的物体C达到热平衡, 若令A和B进行热接触, 它们也将处在热平衡.
2. **热力学第零定律**: 两个物体达到热平衡时, 具有相同的冷热程度——温度.
3. **定容气体温度计**: 保持气体温度计中气体体积不变, 以气体压强随着其冷热程度的改变作为标志规定气体温度, 规定纯水的三相点温度数值为273.16. 气体温度 T_V 表示为:

$$T_V = \frac{p}{p_t} \times 273.16$$

其中, p 为温度计中气体压强, p_t 为三相点下温度计中气体压强. **理想气体温标**: 压强趋于零的极限下, 各种气体所确定的 T_V 将趋于一个共同的极限温标, 称为理想气体温标. **摄氏温度 $^{\circ}\text{C}$ 与热力学温度 T 的关系**:

$$\frac{t}{^{\circ}\text{C}} = \frac{T}{\text{K}} - 273.15$$

4. **体胀系数**: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ **压强系数**: $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ **等温压缩系数**: $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ **关系**:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = -1 \Rightarrow \alpha = \kappa_T \beta p$$

5. **Boyle定律**: $pV = C$ **Avogadro定律**: 相同的温度和压强下, 相等体积所含各种气体的物质的量相等. 所谓**理想气体**, 就是严格遵守Boyle定律、Avogadro定律以及焦耳定律的气体, 其状态方程为

$$pV = nRT$$

微观角度来看, 理想气体是忽略了气体中的分子间作用力的理论模型.

6. **范德瓦尔斯方程**

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

昂内斯方程

$$p = \left(\frac{nRT}{V} \right) \left[1 + \frac{n}{V} B(T) + \left(\frac{n}{V} \right)^2 C(T) + \dots \right]$$

7. 所谓**准静态过程**就是进行得非常缓慢的过程, 其中每一个状态都可以看作平衡态.

8. **焦耳实验**发现用各种不同的绝热过程使物体升高一定的温度,所需要的功在实验误差范围内是相等的.亦即:系统经过绝热过程从初态变到终态,在过程中外界对系统所作的功仅取决于系统的初态与终态而与过程无关.定义态函数 U 为内能:

$$U_B - U_A = W_S$$

9. **热力学第一定律**:系统在终态 B 和初态 A 的内能之差 $U_B - U_A$ 等于在过程中外界对系统所作的功与系统从外界吸收的热量之和,即

$$U_B - U_A = W + Q$$

或者表述为:**第一类永动机是不可能造成的**. **能量守恒定律**:自然界一切物质都具有能量,能量有各种不同的形式,可以从一种形式转化为另一种形式,从一个物体传递到另一个物体,在传递与转化中能量的数量不变.

10. **热容**: $C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$,取决于物质的固有属性和系统的质量,因此是**广延量**. 摩尔热容 C_m 与过程和物质的固有属性有关,是**强度量**. 比热容 c 是单位质量的物质在某一过程的热容. 等容热容

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \text{等压热容 } C_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p, \text{ 其中 } H = U + pV \text{ 为焓.}$$

这表明,等压过程中系统从外界吸收的热量等于态函数焓的增值.对理想气体,等容热容与等压热容的定义只需将“ ∂ ”改为“ d ”即可.

11. **焦耳定律**:(理想)气体内能只是温度的函数而与体积无关. **迈耶公式**: $C_p - C_V = nR$.

12. 热力学第二定律

- **克劳修斯表述**:不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化.
- **开尔文表述**:不可能从单一热源吸热使之完全变成有用功而不引起其他变化.或者第二类永动机是不可能造成的.
- **数学表述**:设系统经过一个过程由初态 A 变成终态 B ,令系统经过一个假想的可逆过程由状态 B 回到状态 A ,则热力学第二定律对过程有如下的限制:

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{dQ_\tau}{T}$$

其中 dQ_τ 表示系统在设想的可逆过程中吸收的热量.对于无穷小过程有

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

13. **卡诺定理**:所有工作于两个确定温度之间的热机,可逆热机的效率最高. **推论**:所有工作于两个确定温度之间的可逆热机,其效率相等.

14. 克劳修斯等式和不等式

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

其中 Q_1, Q_2 分别是 从热源 T_1, T_2 吸收的热量,等号适用于可逆过程,不等号适用于不可逆过程.对于普遍循环有

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

积分号上的圆圈代表沿着某个循环过程求积分, dQ 是系统从温度为 T 的热源吸取的热量.

15. 熵是广延量,与质量成正比.定义为:

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T}$$

其中, A, B 为系统的两个平衡态,积分沿由 A 态到 B 态的任意可逆过程进行.从统计物理学观点看,熵是系统中微观粒子无规运动的混乱程度的量度.

16. 熵增加原理:

- 绝热系统的熵永不减少.
- 系统经过可逆绝热过程后熵不变,经不可逆绝热过程后熵增加.即 $S_B - S_A \geq 0$.
- 孤立系统的熵永不减少,其中发生的不可逆过程总是朝着熵增加的方向进行.统计物理学的意义是,孤立系统发生的不可逆过程总是朝着系统混乱度增加的方向进行.

17. 亥姆霍兹函数或者亥姆霍兹自由能

- $F = U - TS$
- 系统在等温过程中对外所做的功不大于其自由能的减少.即 $-W \leq F_A - F_B$.
- 等温等容条件下
 - 系统的自由能永不增加.即 $F_B - F_A \leq 0$.
 - 在等温等容条件下,系统中发生的不可逆过程总是朝着自由能减少的方向进行.

18. 吉布斯函数或者吉布斯自由能

- $G = F + pV = U - TS + pV$
- 等温等压条件下
 - 系统的吉布斯函数永不增加,即 $G_B - G_A \leq 0$.
 - 系统中发生的不可逆过程总是朝着吉布斯函数减少的方向进行.

19. Maxwell关系

基本微分方程的等价形式	自然变量	麦克斯韦关系
$dU = T dS - p dV$	(S, V)	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$
$d(U + pV) = dH = T dS + V dp$	(S, p)	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$
$d(U - TS) = dF = -S dT - p dV$	(T, V)	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$
$d(U - TS + pV) = dG = -S dT + V dp$	(T, p)	$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

20. **节流过程**: 气体从高压的一边经过多孔赛不断地流到低压的一边, 并且达到定常状态.

- **焦耳-汤姆孙效应**

- 理想气体节流过程前后温度不变.
- 实际气体节流过程前后温度改变.

- 节流过程前后气体的焓相等.

21. **特性函数**: 如果选择恰当的独立变量(自然变量), 只要知道一个热力学函数(特性函数), 就可以通过求偏导数而求得均匀系统的全部热力学函数, 从而完全确定均匀系统的平衡性质.

吉布斯-亥姆霍兹方程:

- $U = F + TS = F - T \frac{\partial F}{\partial T}$
- $H = G - T \frac{\partial G}{\partial T}$

22. **获得低温的方法**:

- 绝热膨胀.
- 节流过程(焦耳、汤姆孙效应).
- 液体在减压下沸腾.
- 绝热去磁.

23. **热动平衡判据**

- **熵判据**: 一物体系在内能、体积和总粒子数不变的情形下, 对于各种可能的变动, 平衡态的熵极大.
- **自由能判据**: 一物体系在温度、体积和总粒子数不变的情形下, 对于各种可能的变动, 平衡态的自由能极小.
- **吉布斯函数判**: 一物体系在温度、压强和总粒子数不变的情形下, 对于各种可能的变动, 平衡态的吉布斯函数极小.
- **内能判据**: 一物体系在体积、熵和总粒子数不变的情形下, 对于各种可能的变动, 平衡态的内能极小.

24. **单元系**:化学上纯的物质系统,只含一种化学组分(一个组元). **复相系**:系统不是均匀的但可以分为若干个均匀部分. 对于复相系的每一相,也需要用四类参量描述它的平衡态,各相的热力学函数可以表达为各自参量的函数.

- 物质可由一相变为另一相,一个相的质量或者物质的量是可变的,是一个开系.
- 整个复相系要处于平衡态,必须满足一定的平衡条件,各相的状态参量不完全是独立变量.

25. **粒子数可变系统的热力学基本方程**:

$$\begin{cases} dU = T dS - p dV + \mu dn, & \text{以 } S, V, N \text{ 为自然变量,} \\ dH = T dS + V dp + \mu dn, & \text{以 } S, p, N \text{ 为自然变量,} \\ dF = -S dT - p dV + \mu dn, & \text{以 } T, V, N \text{ 为自然变量,} \\ dG = -S dT + V dp + \mu dn, & \text{以 } T, p, N \text{ 为自然变量.} \end{cases}$$

其中,每一个方程中的“ μdn ”代表由于物质的量改变了 dn 所引起的吉布斯函数的改变,且有

$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p}$ 称为化学势.对于单元系,它等于摩尔吉布斯函数. **巨热力学势**定义为:

$J = F - \mu n = F - G = -pV$,它的全微分为

$$J = -SdT - pdV - nd\mu$$

26. **单元系的复相平衡条件** 对于一个单元两相系(α, β)构成的孤立系统,平衡条件为:

$$\begin{cases} T^\alpha = T^\beta & \text{热平衡条件} \\ p^\alpha = p^\beta & \text{力学平衡条件} \\ \mu^\alpha = \mu^\beta & \text{相变平衡条件} \end{cases}$$

- 热平衡条件不满足,能量将从高温的相传递给低温的相.
- 热平衡条件满足,但力学平衡条件不满足,压强大的相将会膨胀,压强小的相将被压缩.
- 热平衡条件满足,但相变平衡条件不满足,物质将由化学势高的相转移到化学势低的相.

27. **克拉伯龙方程**:给出两相平衡曲线的斜率.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L}{T(V_m^\beta - V_m^\alpha)}$$

其中 L 为1 mol物质由 α 相转变为 β 相所吸收的相变潜热, V_m 为摩尔体积.

28. **蒸汽压方程**:描述饱和蒸汽与温度的关系的方程,其中饱和蒸汽是与凝聚相(液相或者固相)达到平衡的蒸汽.

$$\ln p = -\frac{L}{RT} + A$$

推导中

- 略去了凝聚相的体积,并把气相视为理想气体;

- 认为相变潜热与温度无关.

29. 相变的分类 埃伦费斯特的分类:

- 一级相变:
 - 相变点两相的化学势连续,但化学势的一阶偏导数存在突变.
 - 两相有各自非奇异的化学势函数,相变点是两相化学势函数的交点.相变点两相可以共存,转变时有潜热和比体积突变.
 - 相变点两侧化学势较低的相是稳定相,化学势高的相可以作为亚稳态存在.
 - 二级相变:
 - 相变点两相的化学势及其一级偏导数连续,但化学势的二级偏导数存在突变.
 - 不存在相变潜热和比体积突变,但是定压比热、定压膨胀系数和等温压缩系数存在突变.
 - n 级相变:如果在相变点两相的化学势及其一级、二级……直至 $n-1$ 级偏导数连续,但化学势的 n 级偏导数存在突变,称为 n 级相变.
- 习惯上的分类:将相变分为一级相变和连续相变两类,把非一级相变统称为连续相变.在连续相变的相变点上
- 两相的热力学状态相同,不存在两相共存的现象.
 - 相变点是热力学函数的奇异点.与化学势二级偏导数相关的热容、等温压缩系数等在相变点出现跃变或者无穷尖峰.
 - 在连续相变相变点两侧各存在热力学函数的一个分支与物质系统的一个相对应,不存在亚稳态现象.

30. **吉布斯相律**:设多元复相系有 φ 个相,每个相有 k 个组元,它们之间不发生化学反应.则有

$f = k + 2 - \varphi$.其中 f 是多元复相系的自由度,是多元复相系可以独立改变的强度量变量的数目.

31. **吉布斯悖论**:两种物质的量均为 n 的气体等温等压下混合后的熵增为有限值 $2nR \ln 2$,但同种气体混合后的熵增为0.从不同种粒子到同种粒子,熵增出现了突变.解释:量子统计物理认为,全同粒子是不可分辨的.同种气体“混合”前后状态完全相同而无法区分,同种气体的“混合”不构成扩散过程.正是粒子从不同到全同的突变造成了上述熵的突变.

32. 热力学第三定律

- 能斯特定理:凝聚系的熵在等温过程中的改变随着热力学温度趋于零,即 $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$.
- 绝对零度不能达到定理:不可能通过有限步骤使一个物体冷却到热力学温度的零度.
- 热力学温度趋于零时,同一物质处在热力学平衡的一切形态具有相同的熵 S_0 ,是一个绝对常量,可以取为零,即 $\lim_{T \rightarrow 0} S_0 = 0$.以上都是热力学第三定律的表述.

33. • 全同性原理及其相关

- 全同性原理:全同粒子不可分辨,在含有多个全同粒子的系统中,将任意两个全同粒子对换,不改变整个系统的微观运动状态.
- 玻色子与费米子:
 - 费米子:自旋量子数为半整数,如电子、 μ 子、中子、质子等自旋量子数均为 $1/2$;
 - 玻色子:自旋量子数为整数,如光子(1), π 介子(0).
 - 对于复合粒子,凡是由玻色子构成的或者由偶数个费米子构成的复合粒子都是玻色子;由奇数个费米子构成的复合粒子是费米子.
- 费米系统、玻色系统与玻尔兹曼系统
 - 费米系统:由费米子组成的,遵循泡利不相容原理的系统.
 - 玻色系统:由玻色子组成的,不受泡利不相容原理约束的系统.
 - 玻尔兹曼系统:由可分辨的全同近独立例子组成,且处在一个个体量子态上的粒子数不受限制的系统.

34. **等概率原理**:对于处在平衡状态的孤立系统,系统的各个可能的微观状态出现的概率是相等的. **经典极限条件**或者非简并条件:如果在玻色系统或者费米系统中任一能级 ε_l 上的粒子数 a_l 均远小于该能级的

量子态数 ω_l ,即 $\forall l, \frac{a_l}{\omega_l} \ll 1$,则 $\Omega_{B.E.} \approx \Omega_{F.D.} \approx \frac{\Omega_{M.B.}}{N!}$.

35. • **麦克斯韦-玻尔兹曼分布**:在最概然分布下处在能级 ε_l 的粒子数为 $a_l = \omega_l e^{-\alpha - \beta \varepsilon_l}$.

• **玻色-爱因斯坦分布**:玻色系统中粒子的最概然分布为 $a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} - 1}$.

• **费米-狄拉克分布**:费米系统中粒子的最概然分布为 $a_l = \frac{\omega_l}{e^{\alpha + \beta \varepsilon_l} + 1}$.

• 当 $e^\alpha \gg 1$ (亦称为经典极限条件),玻色(费米)系统中的近独立粒子在平衡态遵从玻尔兹曼分布.

36. 玻尔兹曼统计下的热力学量:

- 配分函数: $Z_1 = \sum_l \omega_l e^{-\beta \varepsilon_l}$
- 内能: $U = -N \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1$
- 对于粒子数可辨的系统(定域系统),熵为 $S = Nk(\ln Z_1 - \beta \frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z_1) \Rightarrow S = k \ln \Omega$ 称为玻尔兹曼关系.
- 对于定域系统,自由能为 $F = -NKT \ln Z_1$.

37. 麦克斯韦速度分布律

- 麦克斯韦速度分布律:以 $n = N/V$ 表示单位体积内的分子数,则在单位体积内速度在 $dv_x dv_y dv_z$ 内的分子数为:

$$f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)} dv_x dv_y dv_z$$

- 气体分子的速率分布:在单位体积内速率在 dv 范围内的分子数为 $4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m}{2kT}v^2} v^2 dv$.

- 最概然速率: $v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$

- 平均速率: $\bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$

- 均方根速率: $v_s = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$

- 单位时间内单位面积上分子碰壁数 $\Gamma = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} = \frac{1}{4} n \bar{v}$.

38. **能量均分定理**:对于处在温度为 T 的平衡状态的经典系统,粒子能量中每一个独立的平方项的平均值为 $\frac{1}{2}kT$.

- 单原子分子

- 只有平动,平均能量为 $\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2}kT$

- 单原子分子理想气体的内能 $U = \frac{3}{2}kT$

- 热容 $C_V = \frac{3}{2}Nk, C_p = \frac{5}{2}Nk$

- 理论与实验符合的很好,缺陷是将原子看作一个质点,完全没考虑原子内电子的运动.

- 双原子分子

- 在温度为 T 时,平均能量为 $\bar{\varepsilon} = \frac{5}{2}kT$.

- 双原子分子气体的内能 $U = \frac{5}{2}kT$.

- 热容: $C_V = \frac{5}{2}Nk, C_p = \frac{7}{2}Nk$.

- 除了低温下的氢气,其余符合的很好;不考虑两原子的相对运动缺乏根据.

- 固体原子

- 温度为 T 时一个原子的平均能量为 $\bar{\varepsilon} = 3kT$.

- 以 N 表示固体的原子数目,则固体内能为 $U = 3NkT$.

- 热容: $C_V = 3Nk$.

- 理论与实验在室温和高温范围内符合的很好.低温范围内实验发现,固体的热容随着温度降低得很快,当温度趋近于绝对零度时,热容也趋于0.而且自由电子的热容与离子振动的热容相比可以忽略不计.但是若将能量均分定理应用于电子将会导致其热容与离子振动热容相当.

39. **经典统计能量均分定理无法解释的现象**

- 原子内的电子对气体热容没有贡献

- 对于单原子分子,原子基态的自旋角动量或轨道角动量为零时,原子基态能级不存在精细结构,原子内电子的激发态与基态能量之差大体为 eV 量级,相应的特征温度为 $10^4 - 10^5 K$.一般温度下热运动难以使得电子跃迁到激发态,电子被冻结在基态.
- 原子基态自旋角动量和轨道角动量不为零时,自旋-轨道耦合作用将导致基态能级的精细结构.在与特征温度可以比拟的温度范围内,电子运动对于热容有贡献.
- 双原子分子的振动在常温范围对热容没有贡献 在常温范围内,双原子分子的振动能级间距远大于 kT ,能级分立使得振子必须取 $\hbar\omega$ 才能跃迁到激发态,在 $T \ll \theta_v$ 的情况下振子取得 $\hbar\omega$ 的热运动能量而跃迁至激发态的概率是极小的.平均而言,几乎所有的振子都冻结在基态.当气体温度升高时,它们也几乎不吸收能量.
- 低温下氢气热容按照经典统计的结果与实验不符合

40. **固体热容的爱因斯坦理论** 将固体中原子的热运动看成 $3N$ 个振子的振动,写出系统的配分函数,然后求得定容热容.

- 高温极限:与能量均分定理的结果一致.解释是当 $T \gg \theta_E$ 时,能级间距远小于 kT ,能量量子化效应可以忽略,经典统计适用.
- 低温极限:热容为0.解释为当温度趋于零时,振子能级间距 $\hbar\omega \gg kT$,其由于热运动获得能量而跃迁至激发态的概率极小,平均而言几乎全部振子都冻结在基态.温度升高时,几乎不吸取能量,对热容没有贡献.
- 缺陷:固体比热容理论在定量上与实验符合的不好,实验测得的热容趋于零较理论慢.这是因为假设了 $3N$ 个振子都有相同的频率. $\hbar\omega \gg kT$ 时, $3N$ 个振子同时被冻结.

41. **玻色统计(-)和费米统计(+)**下的热力学量统计表达式

- 巨配分函数 $\Xi = \prod_l (1 \pm e^{-\alpha - \beta \epsilon_l})^{-\omega_l}$
- 外界对系统的广义作用力 $Y = -\frac{1}{\beta} \frac{\partial}{\partial y} \ln \Xi$
- 玻尔兹曼关系 $S = k \ln \Omega$

42. **玻色-爱因斯坦凝聚** 在温度低于临界温度时,就有宏观量级的粒子在能级 $\epsilon = 0$ 凝聚,且凝聚体动量、能量以及熵都为0.

常见问题: