物理笔记 | 热力学与统计物理

Dong Siyan

” 本文旨在梳理热力学与统计物理热力学部分的主要知识点，以备复习之用。使用的教材汪志诚《热力学・统计物理》（第六版）。文中知识点对应在书上的页码以（p**）形式标注。”
知乎原帖：热力学与统计物理复习笔记（热力学部分; 编者主要作整理 + 可视化梳理。

第 1 章　热力学的基本规律

1.1　热力学系统的平衡状态及其描述

- **热力学平衡态**：孤立系统的各种宏观性质在长时间内不发生任何变化，这样的状态称为热力学平衡态。（对于处在各种条件下的非孤立系，热力学用相应的热力学函数作为判据判定系统是否处在平衡状态，并导出两系统的热动平衡条件。）（p2）
- **描述参量**：热力学中需要用到几何参量、力学参量、电磁参量、化学参量四类参量来描写热力学系统的平衡状态。(p3)
- **单相系和复相系**：如果一个系统各部分的性质是完全一样的，该系统称为均匀系，一个均匀的部分被称为一个相，因此均匀系也被称为单相系；如果整个系统不是均匀的，但可以被分为若干个均匀的部分，则该系统被称为复相系。（p4）
- **准静态过程**：准静态过程是进行得非常缓慢的过程，**系统在过程中经历的每一个状态都可以看作平衡态**。(p11)

1.2　热平衡定律和温度

- **热平衡定律**：经验表明，如果物体 A 和物体 B 各自与处在同一状态的物体 C 达到热平衡，若令 A 与 B 进行热接触，它们也将处在热平衡。这个经验事实称为热平衡定律，也叫**热力学第零定律**。(p5)
- **温度**：处于平衡态下的系统的态函数—-温度。(p5)
- **理想气体温标**：规定纯水的三相点温度为 273.16，以压强线性关系规定温度。取极限后得 (其中 p_t 表示纯水三相点下温度计中气体的压强。(p6))：

$$T = 273.16K \times \lim_{p_t \to 0} \frac{p}{p_t} \tag{1.1}$$

- **热力学温标**

$$\frac{t}{°\mathrm{C}} = \frac{T}{K} - 273.15 \tag{1.2}$$

1.3 物态方程

- **定义**：给出温度与状态参量之间函数关系的方程。(p6)
- **一般形式**： $f(p, V, T) = 0$
- **常见物态方程**：

$$\textbf{理想气体状态方程：}\quad pV = nRT = NkT \tag{1.3}$$

$$\textbf{范德瓦尔斯方程：}\quad (p + \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = nRT \tag{1.4}$$

- **常见系数**：

  体胀系数 α :

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{1.5}$$

  压强系数 β :

$$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{1.6}$$

  等温压缩系数 κ_T :

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{1.7}$$

  三者关系为：

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1 \tag{1.8}$$

三个系数满足：

$$\alpha = \kappa_T \beta p \tag{1.9}$$

典型例子就是理想气体的三个系数，可作为验证；此略

1.4 热力学第一定律

- **数学表达式**： $\Delta U = W + Q$
- **微分形式**： $dU = \bar{d}W + \bar{d}Q$
- **能量守恒定律**：热力学第一定律就是能量守恒定律。自然界的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，在传递和转化过程中能量的数量不变。(p17)
- **另一种表述**：第一类永动机是不可能造成的。(p17)

1.5 热容与焓

- **定义**：升高单位温度吸收的热量。
- **数学表示**：

$$C = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \tag{1.10}$$

- **具体表现：**

$$
\begin{aligned}
&\text{定容热容}: C_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V = T(\frac{\partial S}{\partial T})_V \\
&\text{定压热容}: C_P = (\frac{\partial H}{\partial T})_V = T(\frac{\partial S}{\partial T})_P \\
&\text{多方热容}: C_n = T(\frac{\partial S}{\partial T})_n
\end{aligned} \tag{1.11}
$$

- **焓**：引进一新的状态函数 H=U+pV 称其为焓 (p17)

  微分形式：$dH = TdS + Vdp$

1.6 绝热方程

- **常见形式：**

$$pV^{\gamma} = C, C\text{为常数}, \gamma = \frac{C_p}{C_V} \tag{1.12}$$

- 绝热指数 γ 的确定：

$$a^2 = \gamma pV = \gamma \frac{p}{\rho} \tag{1.13}$$

  其中 a 为声速，ρ 为气体密度。（p21）

1.7 热力学第二定律

- **两种常见的表述**

  克劳修斯表述：不可能把热量从低温物体传递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的功而不引起其他变化。

  其中开尔文表述还可表述成：**第二类永动机是不可能造成的。**（p25）

- 热力学第二定律两种**表述等价性**的证明：(反证法，此略)

- **数学表达式**：$dS \le \frac{dQ}{T}$ 这里的 T 是系统外界的温度。可逆过程取等号。

1.8 卡诺循环和卡诺定理

- 理想气体卡诺循环的四个典型过程 (p23):

  等温膨胀过程、绝热膨胀过程，等温压缩过程，绝热压缩过程。

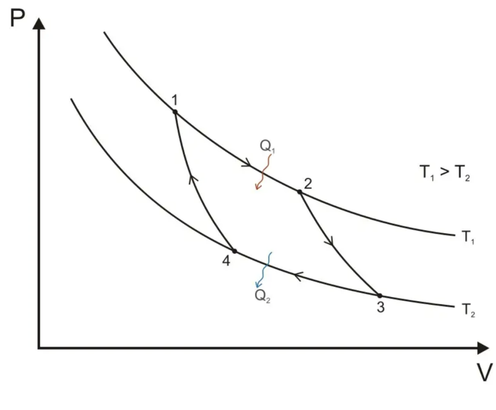

图 1: Cornot Cycle

- **卡诺定理：所有工作于两个确定温度之间的热机中，可逆热机的效率最高。**（p27）

  对于理想气体，可由（1）中的四个过程计算做功和吸热的比得到工作效率：

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{1.14}$$

- **卡诺定理的推论：所有工作于两个确定温度之间的可逆热机，其效率相等。**

1.9 熵和热力学基本方程

- 对于**可逆过程**：$dS = \frac{dQ}{T}$
- 结合热力学第一定律，有：

$$\begin{aligned} dS &= \frac{dU + pdV}{T} \\ dU &= TdS - pdV \end{aligned} \tag{1.15}$$

- **理想气体的熵:**

  在定体热容可视为常量时：

$$S = nC_{V,m}lnT + nRlnV + S_0 \tag{1.16}$$

  在定压热容可视为常量时：

$$S = nC_{p,m}lnT - nRlnp + S_0 \tag{1.17}$$

1.10 熵增加原理

- **概念：**系统经可逆绝热过程后熵不变，经不可逆绝热过程后熵增加，在绝热条件下，熵减少的过程是不可能实现的。这个结论称为熵增加原理。（p35）
- **熵增加原理的简单应用：**

  热量 Q 从高温热源 T1 传到低温热源 T2, 求熵变 Hint：

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \tag{1.18}$$

1.11 自由能和吉布斯函数

- **自由能：F=U-TS** （也被称为亥姆霍兹函数或亥姆霍兹自由能）（p38）
- **自由焓：G=H-TS** (也被称为吉布斯函数或吉布斯自由能）(p39)

在第三章和第四章中，我们将利用自由能、自由焓研究复相系、多元系的相变和化学变化问题。（p39）