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：**$dS \leq \frac{dQ}{T}$ 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。

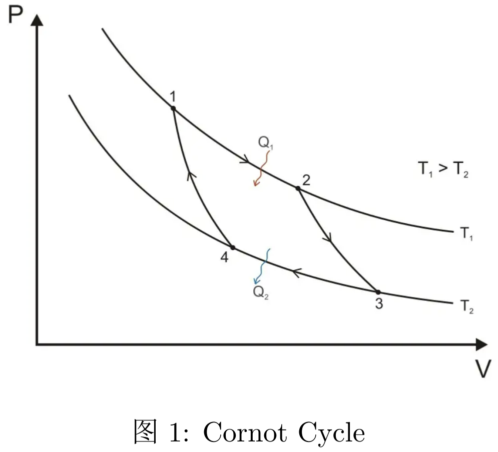


图 1: Cornot Cycle

- **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)

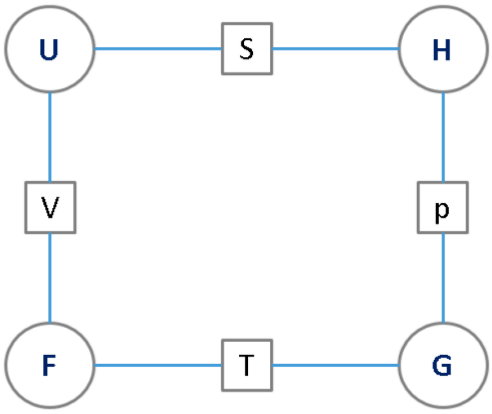
在第三章和第四章中，我们将利用自由能、自由焓研究复相系、多元系的相变和化学变化问题。（p39）

第 2 章 均匀物质的热力学性质

本章介绍均匀物质的热力学性质，主要包括内能、焓、自由能和吉布斯函数的全微分及其麦克斯韦关系，节流过程、热辐射和磁介质热力学，共 6 个知识点。

内能函数定义	全微分	麦氏关系
	$dU = TdS - pdV$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$
$H = U + pV$	$dH = TdS + Vdp$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$
$F = U - TS$	$dF = -SdT - pdV$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$
$G = U + pV - TS$	$dG = -SdT + Vdp$	$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$

2.1 内能、焓、自由能和吉布斯函数的全微分



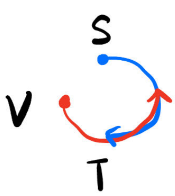
- External: U Have a Good Friend
- Internal: S - Port T - V !
- 自变量相邻系数相对，p、S 反号；

比如对左上角的 U，相邻的是 S,V 作为 dS,dV; 然后看对面 T，p；遇到 p（S）需要加上负号

2.2 麦克斯韦关系及其简单应用

- 顺、逆时针转，p, S 反号

举例如下：



$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

... $\left(\frac{\partial 1}{\partial 2}\right)_3$ when 1= S./p add "-"

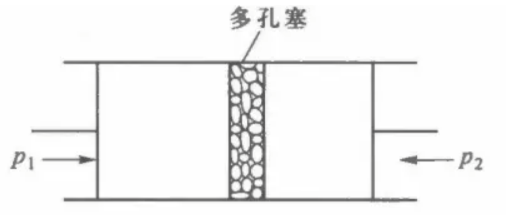
- **麦克斯韦关系的三个推论 (p44-45)：**

$$
\begin{aligned}
(\frac{\partial U}{\partial V})_T &= T(\frac{\partial p}{\partial T})_V - p \\
C_P - C_V &= T(\frac{\partial p}{\partial T})_V(\frac{\partial V}{\partial T})_P \\
C_P = T(\frac{\partial S}{\partial T})_p&, C_V = T(\frac{\partial S}{\partial T})_V
\end{aligned} \tag{2.1}
$$

- **简单应用：**
- e.g.2.2.1:
- 习题 2.9

2.3 气体的节流过程

- 描述: 管子用不导热的材料包着，管子中间有一个多孔塞或节流阀，多孔塞两边各维持着较高的压强 p1 和较低的压强 p2，于是气体从高压的一边经多孔塞不断地流到低压的一边，并达到**定常状态**。这个过程称为**节流过程**。(p46)



- **数学描述—-绝热等焓：**

$$
\begin{aligned}
U_2 - U_1 &= p_1V_1 - p_2V_2 \\
U_2 + p_2V_2 &= U_1 + p_1V_1 \\
H_1 &= H_2
\end{aligned} \tag{2.2}
$$

故节流前后，气体的焓相等。（p47）

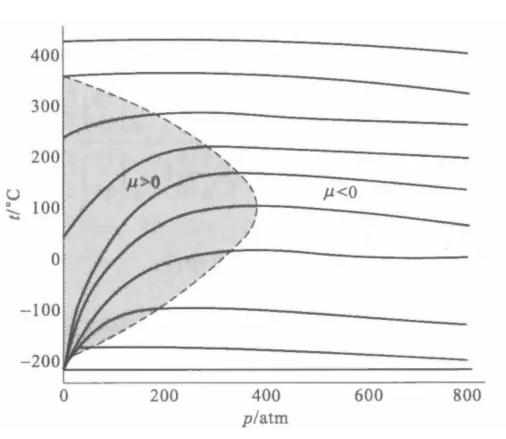
- **焦汤系数**

$$
\mu = (\frac{\partial T}{\partial p})_H = \frac{V}{C_p}(T\alpha - 1) \tag{2.3}
$$

表示在焓不变的条件下气体温度随压强的变化率，称为焦耳-汤姆孙系数。上式第二个等号的推导已利用关系（1.8）

对理想气体，体胀系数 α=1/T, 则 μ=0，这意味着**理想气体在节流前后温度不变。**

实际气体的节流过程和绝热膨胀可以用来获得低温 (灰色为制冷区域)



2.4 特性函数

- **定义**：如果选择合适的独立变量（称为自然变量），只要知道一个热力学函数，就可以通过求偏导数而求得均匀系统的全部热力学函数，从而把均匀系统的平衡性质完全确定。这个已知的热力学函数被称为**特性函数**。(p52)
- **常见特性函数**：U(S,V),H(S,p),F(T,V),G(T,P). 正是我们在第一节写的四个全微分的变元。

2.5 热辐射的热力学理论

- **热辐射**：受热固体会辐射电磁波，称为热辐射。（p54）
- **平衡辐射**：如果辐射体对电磁波的吸收和辐射达到平衡，热辐射的特性将只取决于温度，与辐射体的其他特性无关，称为平衡辐射。
- **黑体辐射**：保持一定温度 T 的封闭空窖内的平衡辐射称为黑体辐射。
- 电磁理论关于**辐射压强 p 和辐射能量密度 u 的关系**：$p = \frac{1}{3}u$
- 辐射通量密度和辐射内能密度 u 之间的关系：$J_u = \frac{1}{4}cu$

2.6 磁介质的热力学

- **磁介质微功表达式**：

$$dW = Vd(\frac{1}{2}\mu_0 H^2) + \mu_0 VHdM \tag{2.4}$$

- **磁致伸缩效应和压磁效应**：

$$(\frac{\partial V}{\partial H})_{T,p} = -\mu_0(\frac{\partial m}{\partial p})_{T,H} \tag{2.5}$$

应当注意的是，汪志诚版本的《热力学・统计物理》关于磁致伸缩和压磁效应的推导是错误的，上式左边的压强应为“广义压强”p_H，正确的推导过程参见王竹溪先生 1964 年版的《热力学简程》或者刘全慧老师近期的研究成果:

引入广义压强p_H

$$p_H \equiv p + \mu_0\frac{H^2}{2} + \mu_0 HM$$

注意到内能只有两个广延量(S,V)，欧拉齐次函数定理给出，通常的吉布斯函数G恒为零，即

$$G \equiv U - TS + pV = 0$$

得Gibbs-Duhem定理

$$0 = dG = -SdT + Vdp_H - \mu_0 MdH$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{p_{H,T}} = -\mu_0\left(\frac{\partial M}{\partial p_H}\right)_{H,T}$$

$$\left(\frac{\partial(VM)}{\partial p}\right)_{T,H} = -\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{T,p}.$$

$$p = p_0 + \frac{H^2}{8\pi} + H\cdot M$$