

# 热力学与统计物理

朱婧晶

# 绪 论

## 一、热力学与统计物理学的研究对象

研究宏观物体热性质与热现象有关的一切规律。

## 二、热力学与统计物理学的研究任务

研究热运动的规律、与热运动有关的物性及宏观物质系统的演化。

## 三、热力学与统计物理学的研究方法

热力学

统计物理学

## 四、热力学与统计物理学的研究方法有什么特点？

热力学：较普遍、可靠，但不能求特殊性质

热力学不考虑物质的微观结构，而是从大量实验总结出来的定律出发，经过严密的逻辑推理和严格数学运算得到物体宏观热性质间的联系，从而揭示热现象的有关规律。

统计物理学：可求特殊性质，但可靠性依赖于微观结构的假设，计算较麻烦

统计物理认为，热现象是微观粒子热运动的宏观表现，而实际观测到的宏观热力学量则是相应微观力学量的统计平均值。从物质的微观结构出发，考虑微观粒子的热运动，通过求统计平均来研究宏观物体热性质与热现象有关的一切规律。

# 五、热力学理论的发展

## 1、经典热力学

1824年，卡诺（Carnot）：卡诺定理

1840's, 迈尔（Mayer）焦耳（Joule）：第一定律：能量守恒定律

1850's, 克劳修斯（Clausius）1850年，开尔文（Kelvin）

1851年：第二定律：熵增加原理

1906年，能斯特（Nernst）：第三定律：不可能将物体的温度降到绝对零度

## 经典热力学特点:

a: 不涉及时间与空间

b: 以平衡态、准静态过程、可逆过程为模型

因而: 经典热力学→静热力学

## 2、非平衡态热力学（1930's），分为

a: 线性非平衡态热力学: 翁萨格（Onsager）  
出生于1903年，翁萨格擅长研究思考，第二次世界大战期间他用他的理论解决了从比较普通的铀238中分离出铀235的气体扩散法的理论基础，为发展核动力迈出了重要的一步。为此他获得了1968年诺贝尔化学奖。



## b: 非线性非平衡态热力学：普里高津

（Ilya Prigogine, 1917~2003）是比利时物理化学家，布鲁塞尔学派的首领，以研究非平衡态的不可逆过程热力学、提出“耗散结构”理论而闻名于世，并因而荣获1977年诺贝尔化学奖，非平衡态统计物理与耗散结构理论奠基人。



他把将近一世纪前由克劳修斯（Clausius, R.J.E）创立的热力学第二定律扩大应用于研究非平衡态的热力学现象，开拓了一个过去很少受人注意的崭新领域，被认为是近二十多年来理论物理、理论化学和理论生物学方面取得的最重大进展之一。普里高津在长期而广泛的研究工作中形成了自己的哲学观点，他的许多科学理论观点极富有辩证法思想。

### 3、近年来

**a: 有限时间热力学:** 有限时间热力学是经典热力学的延伸和推广, 是现代热力学理论的一个新分支, 主要研究非平衡系统在有限时间中能流和熵流的规律。它既不同于20世纪30年代建立起来的不可逆热力学, 又不同于工程热力学, 有它自己鲜明的理论特征。现已广泛地应用于物理、化学和工程热物理等许多学科领域, 建立了一系列相应的新理论。在有限时间热力学的发展过程中, 内可逆卡诺循环模型、最大功率输出时的效率、基本优化关系、内可逆循环统一理论、不可逆循环理论等方面的研究起到了极其重要的作用。

**b: 工程热力学:** 工程热力学是关于热现象的宏观理论, 研究的方法是宏观的, 它以归纳无数事实所得到的热力学第一定律、热力学第二定律和热力学第三定律作为推理的基础, 通过物质的压力、温度、比容等宏观参数和受热、冷却、膨胀、收缩等整体行为, 对宏观现象和热力过程进行研究。

这种方法, 把与物质内部结构有关的具体性质, 当作宏观真实存在的物性数据予以肯定, 不需要对物质的微观结构作任何假设, 所以分析推理的结果具有高度的可靠性, 而且条理清楚。这是它的独特优点。



热力学现象的一个主要特点是系统的**温度**。

热力学研究的现象与温度的变化相联系。

热力学研究的对象是一个宏观系统，具有一般的物理系统的性质，力学、电磁学的，或其它什么的性质。因此，研究的系统在温度发生变化时，还会发生如力学、电磁学等的变化。系统的力学、电磁学变化服从力学、电磁学规律，但伴随温度变化发生，单纯的力学、电磁学规律不足以描述这些现象，必须发现其它规律—热力学规律。

因此，热力学规律在力学、电磁学规律**之外**，又必须与力学、电磁学规律**相容**。

宏观系统由大量微观粒子组成。系统的力学、电磁学运动有系统整体的运动（宏观变化和宏观相互作用），也有组成系统的微观粒子的力学、电磁学运动和粒子间的相互作用。

热力学性质是系统的宏观性质。从理论上讲，如果决定这种性质的仅为系统的另外的宏观性质，则它必是力学电磁学性质，而非其它。因此，作为系统的独立的规律，它必然要与系统的微观运动规律有关。而实验表明，温度本身就依赖于系统的微观粒子的运动的激烈程度。

系统的热力学性质是 大量微观粒子的无规则运动决定。

因此，存在两种方法来研究系统的热力学性质：

宏观的：热力学

微观的：统计物理

统计物理的出发点是微观粒子的力学、电磁学运动和相互作用。

它对热现象的描述

1. 依赖于我们对具体系统的微观运动的描述—结构和模型。
2. 通过统计的方法完成从微观运动来了解宏观系统的热性质。

统计计算

微观运动的描述与计算  $\Rightarrow$  宏观热性质。

热力学不考虑系统的微观状态，将系统看作连续的整体。

它对热现象的描述

1. 从大量实验事实中总结出规律；与具体系统的结构无关。
2. 用连续函数表示系统的性质。

热力学定律 + 多元函数微积分

两种研究方法存在着各自的优缺点，在实际研究中，需要互为补充，相辅相成。

## 六、本课程的特点和要求

作为宏观理论与微观理论的结合，热力学与统计物理学是一个比较好的例子。其中统计物理的部分与当代物理学前沿的很多内容结合较紧。

数学上不是太难，但是需要补充一些概率论方面的知识，重要的是把握好物理模型的构建，以及概念之间的相互关系，学习中重点领会其中的物理思想和物理方法。

	宏观理论 (热力学)	微观理论 (统计物理学)
研究对象	热现象	热现象
物理量	宏观量	微观量
出发点	观察和实验	微观粒子
方法	总结归纳 逻辑推理	统计平均方法 力学规律
优点	普遍，可靠	揭露本质
缺点	不深刻	无法自我验证
二者关系	热力学验证统计物理学， 统计物理学揭示热力学本质	

# 第一章

# 热力学的基本规律

# § 1.1 热力学系统的平衡状态及其描述

## 一、热力学系统（简称为系统或体系）

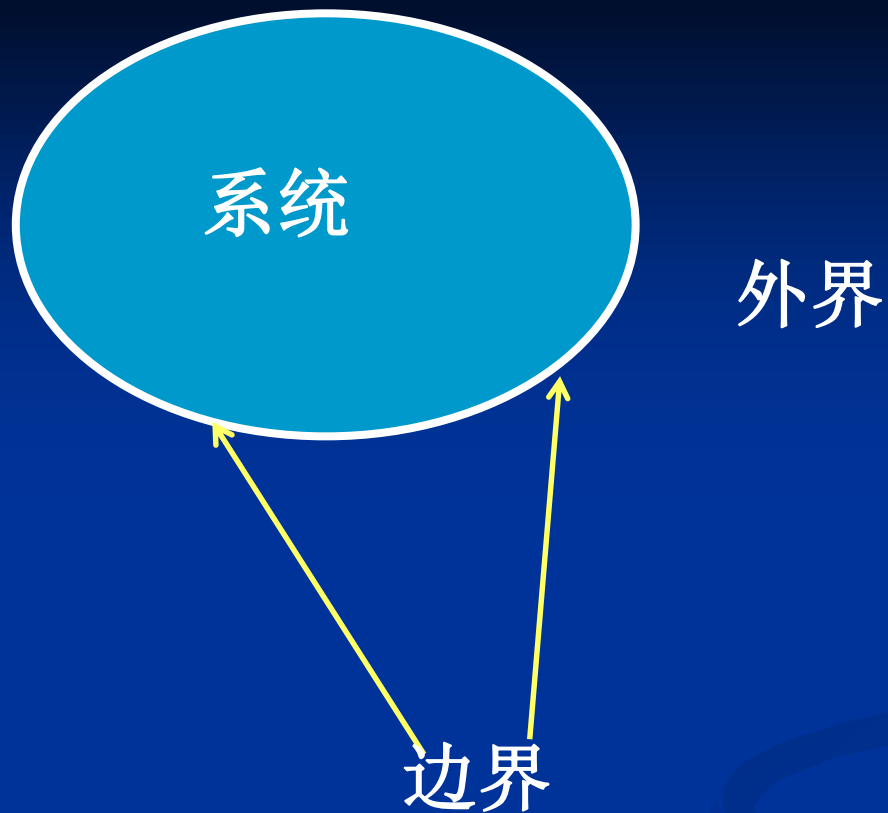
定义：热力学研究的对象——宏观物质系统

一个宏观、有限的物质系统，

一般由大量微观粒子组成。

热力学系统是用容器或假想曲面把所需研究的部分分离出来的宏观系统

比如：热机中的“工作物质”



我们关注系统的各种性质，给予尽可能精确的描述，而对外界只给出概括性描述。



# 微观粒子尺度

$(10^{26}—10^{27})$  m: 宇宙—宇宙学

$(10^8—10^9)$  m: 太阳、月亮等—天体物理学

$(10^3—10^7)$  m: 山川、大气、海洋—地球物理学

$(1—几)$  m: 人、车、炮等—宏观物理学

$(10^{-5}—10^{-6})$  m: 生物大分子、DNA—生物物理学

$(10^{-4}—10^{-7})$  m: —介观物理学

$(10^{-9}—10^{-10})$  m: 分子、原子—统计物理学

$<10^{-15}$  m: 质子、中子、夸克—粒子物理学

# 系统分类（是否传递热量与粒子）一：

(1) 孤立系统：与外界没有任何相互作用的系统  
与外界无能量交换，无物质交换，  
是一个理想的极限概念。

(2) 封闭系统：与外界有能量交换，但无物质交换的系统

(3) 开放系统：与外界既有能量交换，又有物质交换的系统

有无能量交换

有无物质交换

系统种类

无

无

孤立系

有

无

闭系

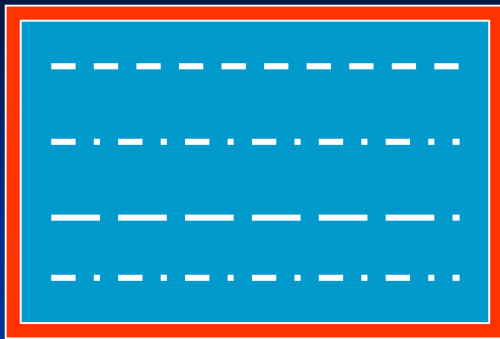
有

有

开系

例:

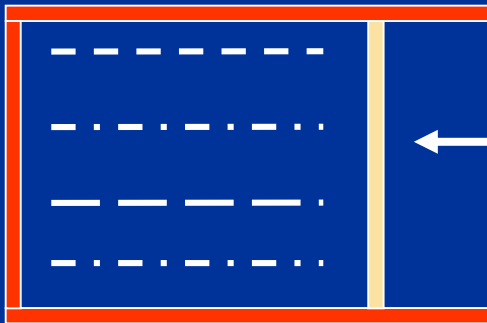
气体系统



$$\longleftrightarrow \begin{aligned} Q &= 0 \\ W &= 0 \end{aligned}$$

孤立系统:

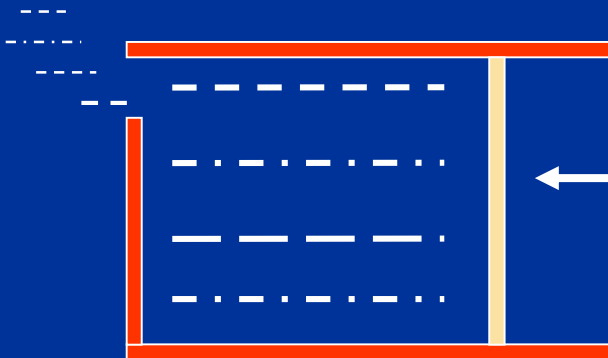
粒子数  $N$  不变、  
能量  $E$  不变。



$$\longleftrightarrow \begin{aligned} Q &\neq 0 \\ W &\neq 0 \end{aligned}$$

封闭系统:

粒子数  $N$  不变、  
能量  $E$  可变。



$$\longleftrightarrow \begin{aligned} Q &\neq 0 \\ W &\neq 0 \end{aligned}$$

开放系统:

粒子数  $N$  可变、  
能量  $E$  可变。

## 系统分类（系统自身的化学成分及物理状态）二：

元：化学组元，指系统中每一种化学成分。

相：化学组元的物理状态，如固相、液相、气相等。

一个物理状态均匀的系统称为一个“相”。

单元单相系，如： $\text{H}_2\text{O}$ 的液相

多元单相系，如：混合气体， $\text{N}_2$ 和 $\text{H}_2$

单元多相系，如：水、水蒸气、冰三者共存

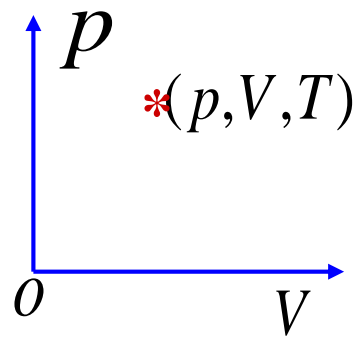
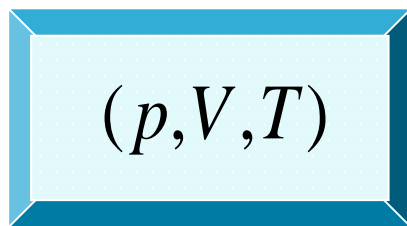
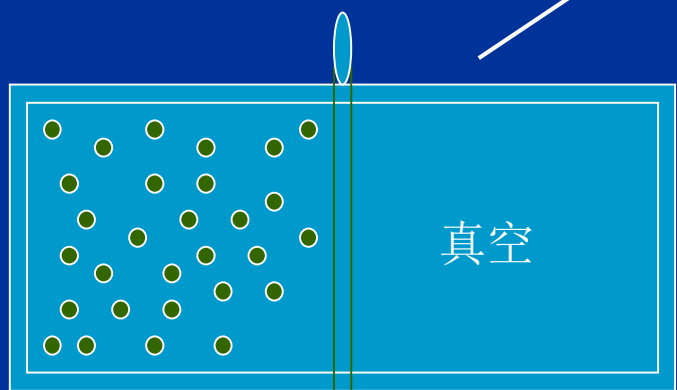
多元多相系，如： $\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 的  
固、液、汽共存系

## 二、平衡状态

定义：热力学系统在不受外界条件影响下，经过足够长时间后，系统的宏观性质不随时间变化的状态

系统由初态达到平衡态所经历的时间称为弛豫时间 $\tau$

孤立系统：外界对系统既不做功也不传热



# 说明:

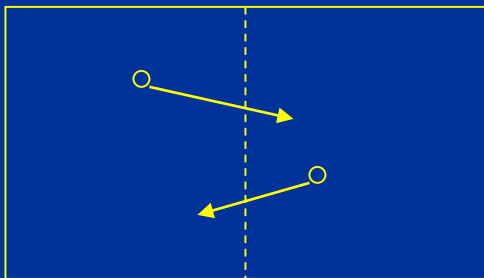
## •热平衡的弛豫时间:

从平衡态破坏到新的平衡态建立所需的时间，可从 $10^{-10}$ 秒到数星期，数月，甚至更长时间。

## •平衡态是一种热动平衡

处在平衡态的大量分子仍在作热运动，而且因为碰撞，每个分子的速度经常在变，但是系统的宏观量不随时间改变。

例如：粒子数



箱子假想分成两相同体积的部分，达到平衡时，两侧粒子有的穿越界线，但两侧粒子数相同。

- 热平衡态存在“涨落”：

宏观物理量的数值实际上在不断地进行着或大或小的起伏变化（涨落）

存在微小偏差→ 涨落→ 很小→ 可忽略

- 非孤立系的“热平衡态”：

比如“开系”，“闭系”

热力学平衡态的概念，不仅限于“孤立系统”

对于“非孤立系统”，与外界合为一个系统后，也可达到热力学平衡态



## 平衡态的特点

- 1) 单一性（ $p$ ,  $T$  处处相等）；
- 2) 物态的稳定性——与时间无关；
- 3) 自发过程的终点；
- 4) 热动平衡（有别于力平衡）。

### 注意

- 1) 理想化：——实际中没有绝对的孤立系统；存在微小涨落
- 2) 动态平衡。

### 三、状态参量

定义：系统处于平衡态时，可以表征、描述系统状态的变量。它的所有宏观物理量具有确定值。其中只有确定数目的几个是相互独立的。其余的宏观物理量可以表示为这几个独立量的函数，叫热力学量。这几个独立的宏观物理量就是状态参量。

#### 状态参量

- 几何参量：体积，面积，长度，形变
- 力学参量：压强，力
- 化学参量：摩尔数，浓度，化学势
- 电磁参量：电场强度，电极化强度，磁化强度

这四类参量足以描写大多数热力学系统的平衡状态，一般根据问题的性质和分析的方便来选择参量（描述系统）！

若研究问题不涉及电磁性质，又不考虑与化学成分有关性质。这时，只需**体积 $V$** 和**压强 $p$** 两个状态参量便可确定系统的状态。

简单热力学系统：

只需**二个状态参量** 或 **状态函数**

就能确定其状态(所有参量和函数)的系统。

## 宏观量

描述热力学系统整体特征和状态的物理量，它反映的是大量分子组成的系统的性质。

如系统的体积 $V$ 、压强 $p$ 、温度 $T$ 等，可用仪器直接测量

可分为广延量和强度量

**广延量：**与质量数（或摩尔数）有关（成正比）的参量，有累加性

如：质量 $M$ ，气体的体积 $V$ 、内能 $E$ 、液体薄膜的表面积、磁介质的磁矩，系统的内能 $U$ ，熵 $S$ ，自由能 $F$ ，焓 $H$ ，热容量 $C$

**强度量：**与质量数（或摩尔数）无关的参量，无累加性

如：气体压强 $p$ 、温度 $T$ ，液体表面张力，物质的比热容量 $c$ ，摩尔热容量 $c_m$

- ① 广延量除以总质量或总摩尔数后即为强度量；
- ② 广延量代数和仍是广延量；

## 微观量

描写单个微观粒子特征和运动状态的物理量。

一般只能间接测量

如分子的质量  $m$ 、大小  $d$ 、速度、能量等

宏观量和微观量之间有什么样的对应关系呢？

比如：压强对应着什么样的微观量？这正是统计物理要研究的内容。

# ★气体的物态参量及其单位（宏观量）

1、气体压强  $p$ ：作用于容器壁上单位面积的正压力（力学描述）。

单位： $1Pa=1N\cdot m^{-2}$

标准大气压：45°纬度海平面处，0°C 时的大气压。

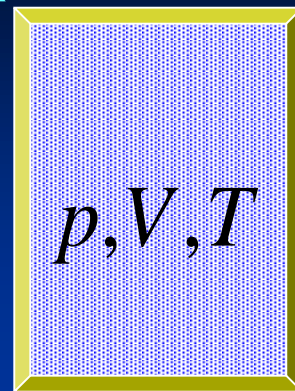
$$1p_n=1.013\times 10^5Pa$$

2、体积  $V$ ：气体所能达到的最大空间（几何描述）。

单位： $1m^3=10^3L=10^3dm^3$

3、温度  $T$ ：气体冷热程度的量度（热学描述）。

单位： $K$ （开尔文）



## § 1.2 热平衡定律和温度

### 一、热力学第零定律

✦ **热交换**：系统之间传热但不交换粒子

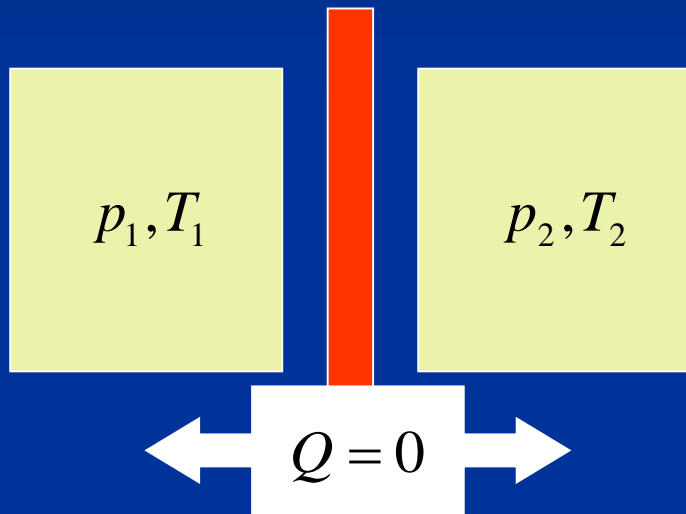
✦ **热平衡**：两个系统在热交换的条件下达到了一个共同的平衡态。

两个系统（物体）由**透热壁**经过足够长时间的**热接触**后，它们的状态都不再发生变化而达到一个共同的热平衡态，则称两个系统（物体）达到了“**热平衡**”。

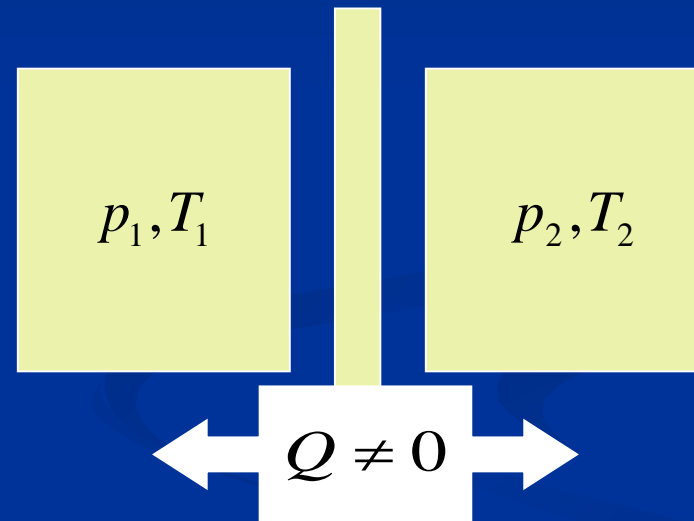


# 热平衡的可传递性

## a. 绝热与透热

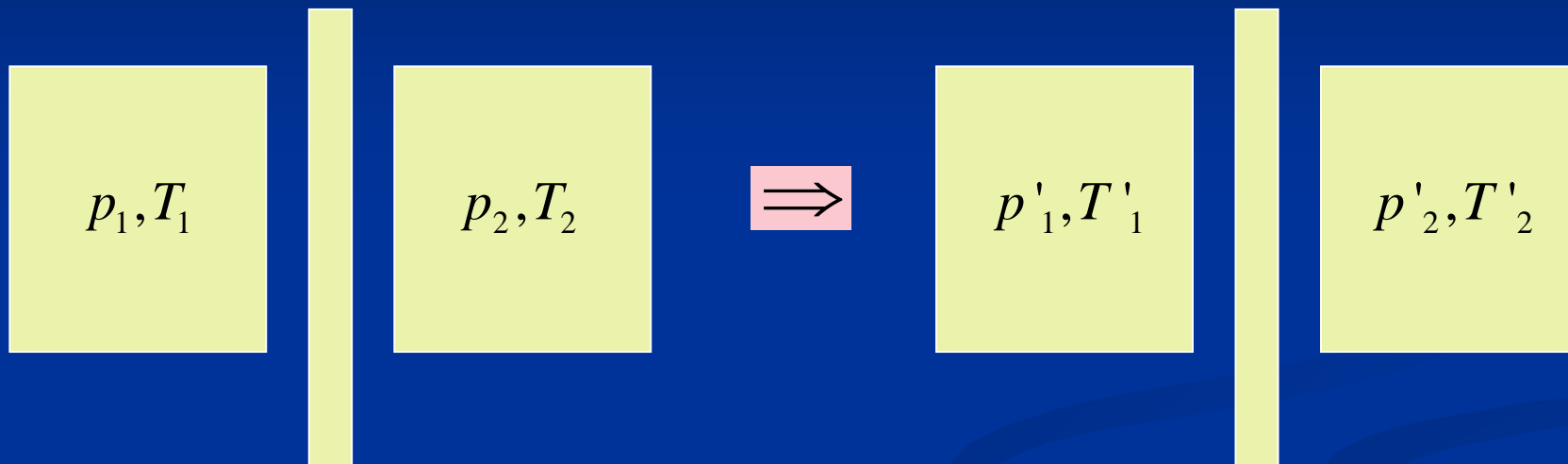


绝热：无热交换



透热：可热交换

## b. 透热导致热平衡



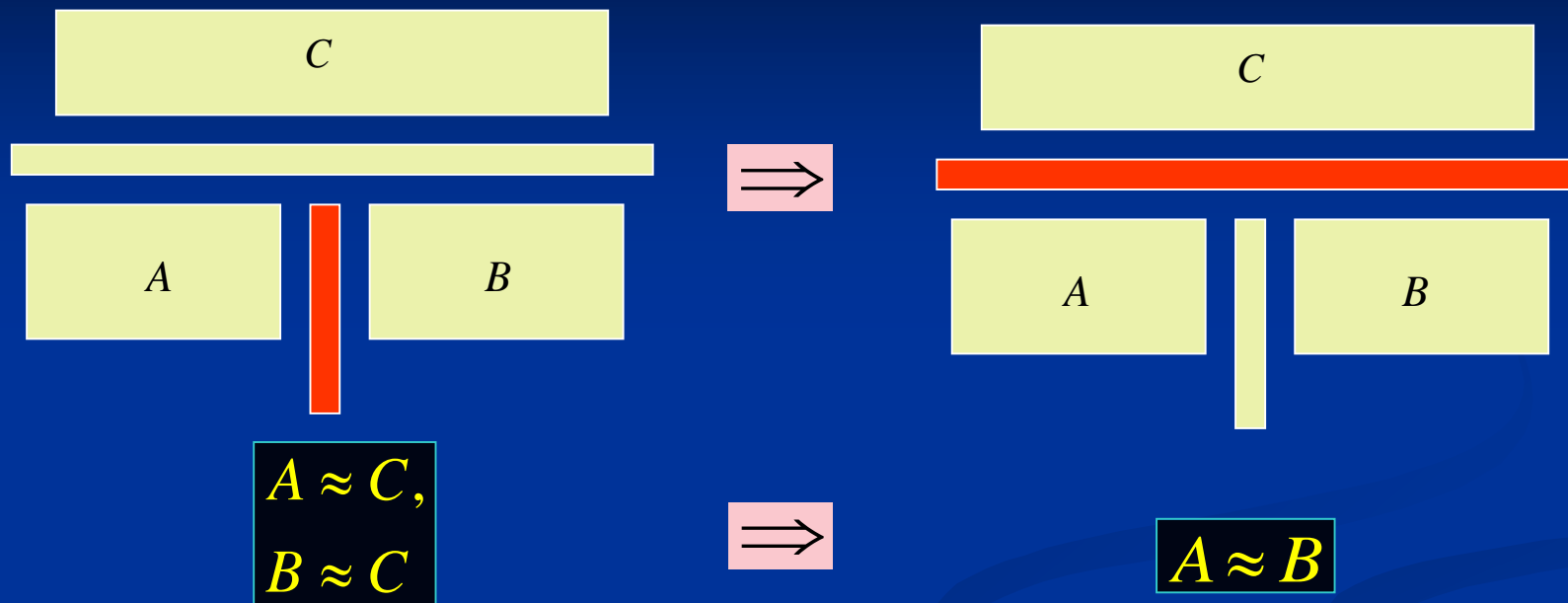
热平衡:

$$T'_1 = T'_2$$

$$p'_1 = p'_2$$

## c. 热平衡的可传递性

$\approx$  表示热平衡



在不受外界影响的情况下，只要 $A$ 和 $B$ 同时与 $C$ 处于热平衡，即使 $A$ 和 $B$ 没有接触，它们仍然处于热平衡状态，这种规律被称为**热力学第零定律（热平衡定律）**

a.  $A \approx C$ , 在四个独立的  $p_A, V_A$   $p_C, V_C$  之中加一个约束条件,

即它们之间产生一个函数关系

$$f_{AC}(p_A, V_A; p_C, V_C) = 0$$

解之得  $p_C = F_{AC}(p_A, V_A; V_C)$

b. 同理

$$B \approx C$$

产生一个函数关系

$$f_{BC}(p_B, V_B, p_C, V_C) = 0$$

解之得  $p_C = F_{BC}(p_B, V_B; V_C)$

合起来得  $F_{AC}(p_A, V_A; V_C) = F_{BC}(p_B, V_B; V_C)$

$$F_{AC}(p_A, V_A; V_C) = F_{BC}(p_B, V_B; V_C)$$

c.  $A \approx B$  产生函数关系

$$f_{AB}(p_A, V_A; p_B, V_B) = 0$$

它与上式应同时成立，故  $V_C$  是不必要的，因此

$$g_A(p_A, V_A) = g_B(p_B, V_B)$$

每一边都表示一个热力学函数，此式表明，两个系统热平衡时，存在一个互相相等的热力学量。

✦ 为了描绘一个系统与另外一个系统处于热平衡——需要一个物理量：**温度**

(1) 日常生活中，常用**温度**来表示**冷热**的程度

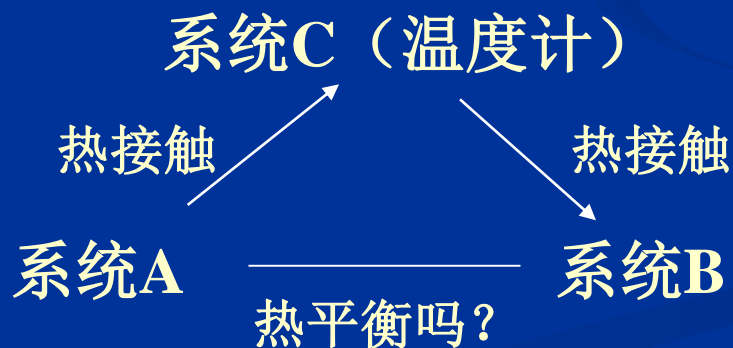
(2) 在微观上，则必须说明，温度是处于热平衡系统下的微观粒子**热运动强弱程度**的度量

**温度相同是系统处于热平衡的充分且必要条件：**

{ 两个处于热平衡的系统 —— 温度一定相同  
两个温度相同的系统 —— 一定处于热平衡

## ✦ 热力学第零定律的物理意义

- 互为热平衡的系统之间必存在一个相同的特征，即它们的**温度是相同的**。
- 第零定律不仅给出了温度的概念，而且指出了判别两个系统是否处于热平衡的**方法**——测量温度是否相同。





## 二、温标

定义：温度的数值表示法叫做**温标**

**1、经验温标：**在经验上以某一物质属性随温度的变化为依据并用经验公式分度的统称经验温标

★ **经验温标三要素** {

- 选择测温物质和测温参量（属性）
- 选定固定点
- 进行分度，即规定测温参量随温度的变化关系

以液体—摄氏温标为例

(1) 水银—测温度

体积随温度变化—测温属性

(2)  $1p_n$  水冰点—0摄氏度； 气点 —100摄氏度

(3) 确定测温属性随温度的变化关系

## 2、理想气体温标

以气体为测温物质，利用理想气体状态方程中体积（压强）不变时压强（体积）与温度成正比关系所确定的温标称为理想气体温标

$$T(p) = ap = \frac{V_0 \cdot p}{n \cdot R}$$

↓

定容气体温度计  $V_0$  不变

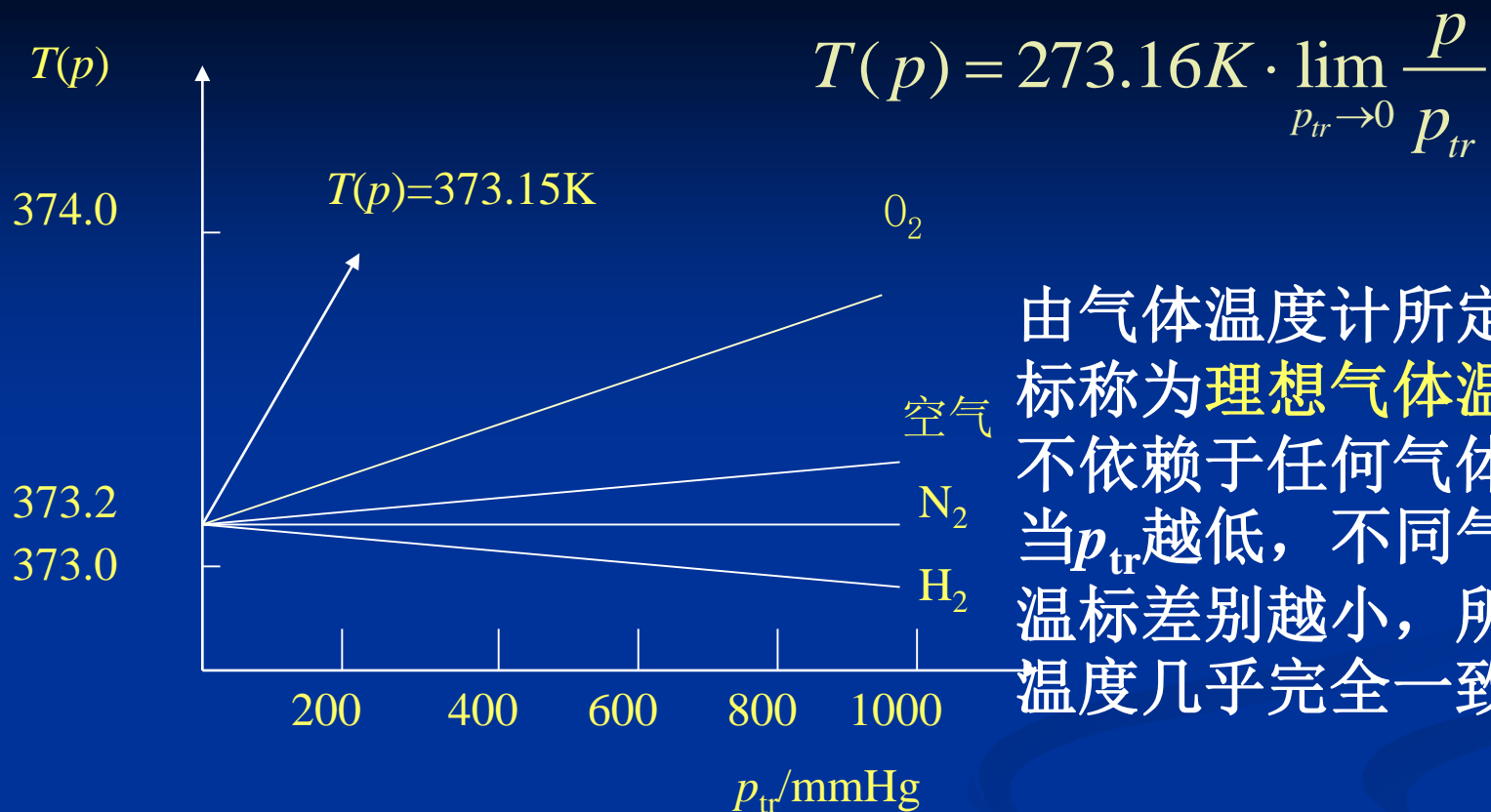
$$p_{tr} = \frac{273.16K \cdot n \cdot R}{V_0}$$

↓

$p_{tr}$  为该气体温度计在水的三相点温度下的压强

$$T(p) = 273.16K \frac{p}{p_{tr}}$$

（体积不变）



由气体温度计所定出的温标称为**理想气体温标**，它不依赖于任何气体的个性，当 $p_{tr}$ 越低，不同气体定容温标差别越小，所指示的温度几乎完全一致。

定压气体温度计:  $T(V) = 273.16K \cdot \lim_{V_{tr} \rightarrow 0} \frac{V}{V_{tr}} = 273.16K \cdot \lim_{p \rightarrow 0} \frac{V}{V_{tr}}$

$$p \cdot V_{tr} = 273.16K \cdot n \cdot R$$

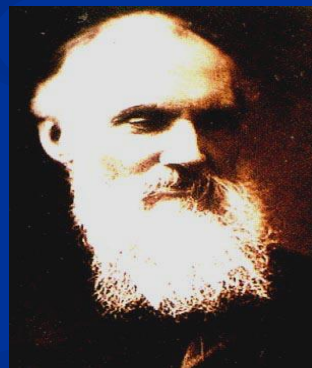
### 3、热力学温标

是一种不依赖于测温物质及其物理属性的温标。

理想气体温标在有效范围内（温度在液化点之上、1000度以下）与热力学温标一致。

单位：K (Kelvin)

规定：  $T_3=273.16\text{K}$



开  
尔  
文

# ★ 热力学温标、摄氏温标、华氏温标与兰氏温标

温度	单位	符号	固定点的温度值				与热力学温度的关系	通用情况
			绝对零度	冰点	三相点	汽点		
热力学温度	<b>K</b>	<b>T</b>	<b>0</b>	<b>273.15</b>	<b>273.16</b>	<b>373.15</b>	<b><math>T=T</math></b>	国际通用
摄氏温标	<b>°C</b>	<b>t</b>	<b>-273.15</b>	<b>0.00</b>	<b>0.01</b>	<b>100.00</b>	$\frac{t}{^{\circ}\text{C}} = \frac{T}{\text{K}} - 273.15$	国际通用
华氏温标	<b>F</b>	<b>t<sub>F</sub></b>	<b>-459.67</b>	<b>32.00</b>	<b>32.02</b>	<b>212.00</b>	$\frac{t}{^{\circ}\text{F}} = \frac{9}{5} \cdot \frac{T}{\text{K}} - 459.67$	英美等国使用
兰氏温标	<b>R</b>	<b>T<sub>R</sub></b>	<b>0</b>	<b>491.67</b>	<b>491.69</b>	<b>671.67</b>	<b><math>T_R = 1.8T</math></b>	英美等国使用