10 天学完热力学统计物理

Jian

March 5, 2023

Contents

Chapter 0

前言

写下这篇文档的想法有二，一是练习自己写 LaTeX 文档的能力，二是想要在提前学习的同时，为之后的平统考试留下可读的复习资料。

希望自己能利用好这款软件，好好学习。

$\star$ 这是一个极其简略的热力学统计物理笔记。

Chapter 1

热力学的基本规律

1.1 热平衡定律和温度

1.1.1 热平衡定律

热平衡定律，又称为热力学第零定律：

若物体 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 和 B 进行热接触，A 与 B 也将处于热平衡.

1.1.2 温度

考虑三个物体 A、B、C，其中物体 A，B 各自与同一状态的物体 C 达到热平衡状态，将物体的压强、体积分别设为 p，V. 必存在某种函数关系：

$$f_{\mathrm{AC}}(p_{\mathrm{A}}, V_{\mathrm{A}}; p_{\mathrm{C}}, V_{\mathrm{C}}) = 0 \tag{1.1.1}$$

$$f_{\mathrm{BC}}(p_{\mathrm{B}}, V_{\mathrm{B}}; p_{\mathrm{C}}, V_{\mathrm{C}}) = 0 \tag{1.1.2}$$

原则上可以解出：

$$p_{\mathrm{C}} = F_{\mathrm{AC}}(p_{\mathrm{A}}; V_{\mathrm{C}}) \tag{1.1.3}$$

$$p_{\mathrm{C}} = F_{\mathrm{BC}}(p_{\mathrm{B}}, V_{\mathrm{B}}; V_{\mathrm{C}}) \tag{1.1.4}$$

联立 (1.1.3) 与 (1.1.4) 有：

$$F_{\mathrm{AC}}(p_{\mathrm{A}}, V_{\mathrm{A}}; V_{\mathrm{C}}) = F_{\mathrm{BC}}(p_{\mathrm{B}}, V_{\mathrm{B}}; V_{\mathrm{C}}) \tag{1.1.5}$$

根据热平衡定律，由于 A、B 都与 C 达到热平衡，故 A、B 达到热平衡，式 (1.1.5) 与 V_{C} 无关，故有：

$$g_{\mathrm{A}}(p_{\mathrm{A}}, V_{\mathrm{A}}) = g_{\mathrm{B}}(p_{\mathrm{B}}, V_{\mathrm{B}}) \tag{1.1.6}$$

经验表明，两个物体达到热平衡时具有相同的冷热程度——温度. 所以函数 $g(p, V)$ 就是系统的温度.

一般将温度规定为：

$$T = 273.16_{\mathrm{K}} \times \lim_{p\to 0}\left(\frac{p}{p_{\mathrm{t}}}\right) \tag{1.1.7}$$

1.2 物态方程

1.2.1 一般形式物态方程

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{1.2.1}$$

$$\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{1.2.2}$$

$$\kappa_{\mathrm{T}} = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \tag{1.2.3}$$

满足:

$$\alpha = \kappa_{\mathrm{T}}\beta p \tag{1.2.4}$$

1.2.2 理想气体物态方程

$$pV = nRT \tag{1.2.5}$$

1.2.3 范德瓦尔斯气体状态方程

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nB) = nRT \tag{1.2.6}$$

1.2.4 昂内斯 (Onnes) 物态方程

$$p = \left(\frac{nRT}{V}\right)\left[1 + \frac{n}{V}B(T) + \left(\frac{n}{V}\right)^2 C(T) + \cdots\right] \tag{1.2.7}$$

其中 B(T)、C(T)、$\cdots$ 分别称为第二位力系数、第三位力系数 $\ddots$.

1.2.5 简单固体和液体

$$V(T,p) = V_0(T_0,0)\left[1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T p\right] \tag{1.2.8}$$

1.2.6 顺磁性固体

对于顺磁性固体，磁场强度 $\mathscr{H}$、磁化强度 $\mathscr{M}$ 与温度 T 的关系为:

$$f(\mathscr{M},\mathscr{H},T) = 0 \tag{1.2.9}$$

即顺磁性固体的物态方程. 实验测得一些顺磁性固体的磁物态方程为:

$$\mathscr{M} = \frac{C}{T}\mathscr{H} \tag{1.2.10}$$

另一些顺磁性固体的磁物态方程为:

$$\mathscr{M} = \frac{C}{T-\theta}\mathscr{H} \tag{1.2.11}$$

1.3 热力学第一定律

$$\mathrm{d}U = \text{đ}Q + \text{đ}W \tag{1.3.1}$$

即能量守恒定律.

能量守恒定律的表述是：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，在传递与转化中的能量的数量不变.

第一类永动机是不可能造成的.

1.4 热容和焓

热容：

$$C = \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T} \tag{1.4.1}$$

等容热容：

$$C_V = \left(\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{1.4.2}$$

焓：

$$H = U + pV \tag{1.4.3}$$

等压热容：

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\mathrm{d}T}\right)_p \tag{1.4.4}$$

定义绝热系数：

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \tag{1.4.5}$$

声速：

$$a = \sqrt{\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\rho}} \tag{1.4.6}$$

对流体中的声速作简单的推导. 用 $\rho(\boldsymbol{r}, t)$ 和 $\boldsymbol{v}(\boldsymbol{r}, t)$ 表示在时刻 t、坐标 $\boldsymbol{r}$ 处流体的密度和速度，它们的变化遵从连续性方程：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \boldsymbol{\nabla} \cdot (\rho \boldsymbol{v}) = 0 \tag{1.4.7}$$

由牛二：

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}(\rho \boldsymbol{v}) = \frac{\partial}{\partial t}(\rho \boldsymbol{v}) + (\boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{\nabla})(\rho \boldsymbol{v}) = -\boldsymbol{\nabla} p \tag{1.4.8}$$

不妨令 $\rho(\boldsymbol{r}, t) = \rho_0 + \delta\rho(\boldsymbol{r}, t)$，由于 $\boldsymbol{v}$ 也是小量，故有：

$$\frac{\partial}{\mathrm{d}t}\delta\rho + \rho_0 \boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{v} = 0 \tag{1.4.9}$$

$$\rho_0 \frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial t} = -\boldsymbol{\nabla} p = -\frac{\partial p}{\partial \rho} \boldsymbol{\nabla} \delta\rho \tag{1.4.10}$$

联立以上两式，得：

$$\frac{\partial^2}{\partial t^2}\delta\rho = \left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\rho}\right)_S \boldsymbol{\nabla}^2 \delta\rho \tag{1.4.11}$$

1.5 理想气体卡诺循环

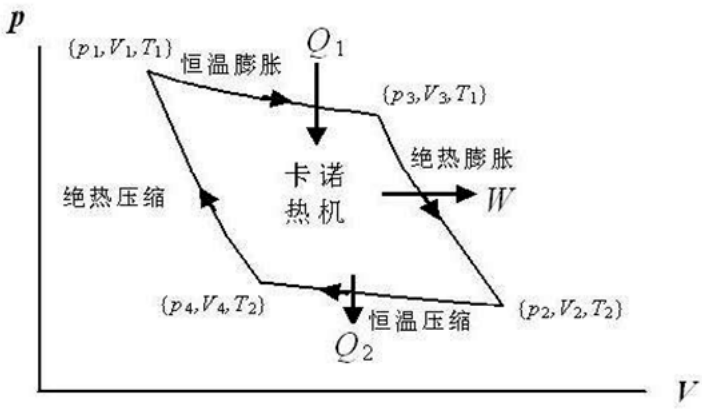

Figure 1.1: 卡诺循环示意图

效率为:

$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{1.5.1}$$

理想气体在逆卡诺循环中的工作效率为:

$$\eta = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \tag{1.5.2}$$

1.6 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的功而不引起其他变化.
第二类永动机是不可能造成的.

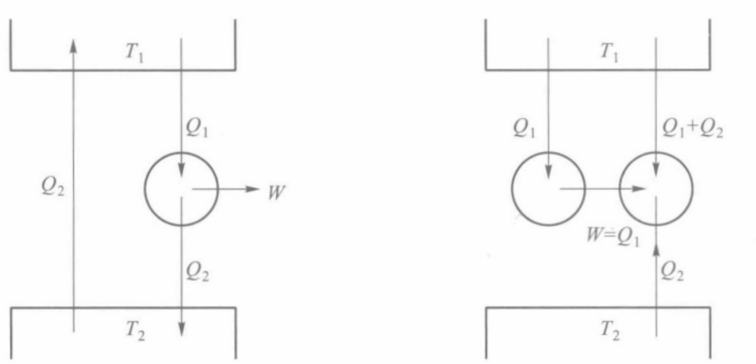

Figure 1.2: 克劳修斯表述和开尔文表述的等价性证明

1.7 卡诺定理

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.

1.8 克劳修斯不等式与熵

1.8.1 克劳修斯不等式

对于一个热机，我们有：

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{1.8.1}$$

若定义吸热为正，则有：

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \tag{1.8.2}$$

推广至 n 个热源的情形，得：

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \leq 0 \tag{1.8.3}$$

推广至更普遍得情形：

$$\oint \frac{\text{đ}Q}{T} \leq 0 \tag{1.8.4}$$

1.8.2 熵

对于一可逆路径，构造一个返回初态得可逆路径：

$$\int_A^B \frac{\text{đ}Q_{re}}{T} + \int_B^A \frac{\text{đ}Q_{re}^{'}}{T} = 0 \tag{1.8.5}$$

$$\int_A^B \frac{\text{đ}Q_{re}}{T} = \int_A^B \frac{\text{đ}Q_{re}^{'}}{T} \tag{1.8.6}$$

定义一态函数——熵：

$$S_{\text{B}} - S_{\text{A}} = \int_A^B \frac{\text{đ}Q}{T} \tag{1.8.7}$$

取微分：

$$dS = \frac{\text{đ}Q}{T} \tag{1.8.8}$$

1.8.3 热力学第二定律的数学表述

绝热情况下 $\text{đ}Q = 0$, 利用 (1.8.8) 得：

$$S_{\text{B}} - S_{\text{A}} \geq 0 \tag{1.8.9}$$

1.9 自由能和吉布斯函数

1.9.1 自由能

系统在等温过程中满足如下条件:

$$Q \le T(S_{\mathrm{B}} - S_{\mathrm{A}}) \tag{1.9.1}$$

引入新的状态函数**自由能** F:

$$F = U - TS \tag{1.9.2}$$

有:

$$W \le F_{\mathrm{A}} - F_{\mathrm{B}} \tag{1.9.3}$$

即系统在等温过程中对外所做的功不大于其自由能的减小.

1.9.2 吉布斯函数

在恒定的外界压强 p 下，若系统对外所做的功只有体积功，则:

$$p(V_{\mathrm{B}} - V_{\mathrm{A}}) \le F_{A} - F_{\mathrm{B}} \tag{1.9.4}$$

引入新的状态函数**吉布斯自由能** G:

$$G = F + pV = U - TS + pV \tag{1.9.5}$$

则有:

$$G_{\mathrm{B}} - G_{\mathrm{A}} \le 0 \tag{1.9.6}$$

Chapter 2

均匀物质的热力学性质

2.1 麦克斯韦关系

对 U H F G 分别作全微分后取偏导的操作可得:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \tag{2.1.1}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \tag{2.1.2}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{2.1.3}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2.1.4}$$

2.2 基本热力学函数的确定

2.2.1 麦克斯韦关系的简单应用

选取 T、V 为状态参量, 内能 U 的全微分为:

$$\mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V \tag{2.2.1}$$

$$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V \tag{2.2.2}$$

又由于熵 S 的全微分表达式为:

$$\mathrm{d}S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \mathrm{d}V \tag{2.2.3}$$

得:

$$\mathrm{d}U = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\right]\mathrm{d}V \tag{2.2.4}$$

比较得:

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \tag{2.2.5}$$

及

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \tag{2.2.6}$$

对焓 H 做类似处理，有:

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \tag{2.2.7}$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2.2.8}$$

现在能计算定压热容与定容热容之差:

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p - T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \tag{2.2.9}$$

由函数关系:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2.2.10}$$

得:

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2.2.11}$$

利用麦克斯韦关系，可以将上式化为:

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{2.2.12}$$

2.2.2 节流过程

由热力学第一定律知，气体通过节流阀前后焓 H 不变. 定义焦耳-汤姆逊系数（焦汤系数）:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \tag{2.2.13}$$

由于 $H = H(T, p)$，故应存在如下关系:

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p}(T\alpha - 1) \tag{2.2.14}$$

2.2.3 基本热力学函数的确定

$$\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]\mathrm{d}V \tag{2.2.15}$$

$$U = \int\left\{C_V \mathrm{d}T + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]\mathrm{d}V\right\} + U_0 \tag{2.2.16}$$

$$\mathrm{d}S = \frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V \tag{2.2.17}$$

$$S = \int\left[\frac{C_V}{T}\mathrm{d}T + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \mathrm{d}V\right] + S_0 \tag{2.2.18}$$

$$\mathrm{d}H = C_p \mathrm{d}T + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]_p \tag{2.2.19}$$

$$H = \int\left\{C_p \mathrm{d}T + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right]\mathrm{d}p\right\} + H_0 \tag{2.2.20}$$

$$\mathrm{d}S = \frac{C_p}{T}\mathrm{d}T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p \tag{2.2.21}$$

$$S = \int\left[\frac{C_p}{T}\mathrm{d}T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}p\right] + S \tag{2.2.22}$$

2.3 特性函数

2.3.1 一般均匀系统的特性函数

如果选取适当得独立变量，只要知道热力学函数，就可以求得均匀系统的全部热力学函数。

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V \tag{2.3.1}$$

故：

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, p = -\frac{\partial F}{\partial V} \tag{2.3.2}$$

$$U = F + TS = F - T\frac{\partial F}{\partial T} \tag{2.3.3}$$

同样的，我们有：

$$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p \tag{2.3.4}$$

$$S = -\frac{\partial G}{\partial T}, V = \frac{\partial G}{\partial p} \tag{2.3.5}$$

$$U = G + TS - pV = G - T\frac{\partial G}{\partial T} - p\frac{\partial G}{\partial p} \tag{2.3.6}$$

$$H = G - T\frac{\partial G}{\partial T} \tag{2.3.7}$$

2.3.2 表面系统的热力学函数

表面系统的物态方程是由 σ、A 和 T 来描述的：

$$f(\sigma, A, T) = 0 \tag{2.3.8}$$

实验指出，σ 只跟温度有关，即 $\sigma = \sigma(T)$. 又由于外界做功 $đW = \sigma \mathrm{d}A$，因此我们有：

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T + \sigma \mathrm{d}A \tag{2.3.9}$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}, \sigma = -\frac{\partial F}{\partial V} \tag{2.3.10}$$

利用 (2.3.10) 的第二式，且已知 σ 与 T 无关，有：

$$F = \sigma A \tag{2.3.11}$$

得：

$$S = -A\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T} \tag{2.3.12}$$

由 $U = F + TS$ 可知，表面系统的内能为：

$$U = A\left(\sigma - T\frac{\mathrm{d}\sigma}{\mathrm{d}T}\right) \tag{2.3.13}$$

2.4 热辐射的热力学理论

根据电磁理论或分子碰撞模型能导出：

$$p = \frac{1}{3}u \tag{2.4.1}$$

可推出：

$$u = aT^4 \tag{2.4.2}$$

$$S = \frac{4}{3}aT^4V \tag{2.4.3}$$

对于平衡辐射，吉布斯函数为：

$$G = U - TS + pV = 0 \tag{2.4.4}$$

辐射通量密度 J_u 与辐射内能密度 u 之间有以下关系：

$$J_u = \frac{1}{4}cu \tag{2.4.5}$$

2.5 磁介质的热力学

$$\mathrm{d}W = \mu_0 \mathscr{H} \mathrm{d}m \tag{2.5.1}$$

其余仿照一般热力学系统的理论可推出：

$$C_{\mathscr{H}} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mathscr{H}} \tag{2.5.2}$$