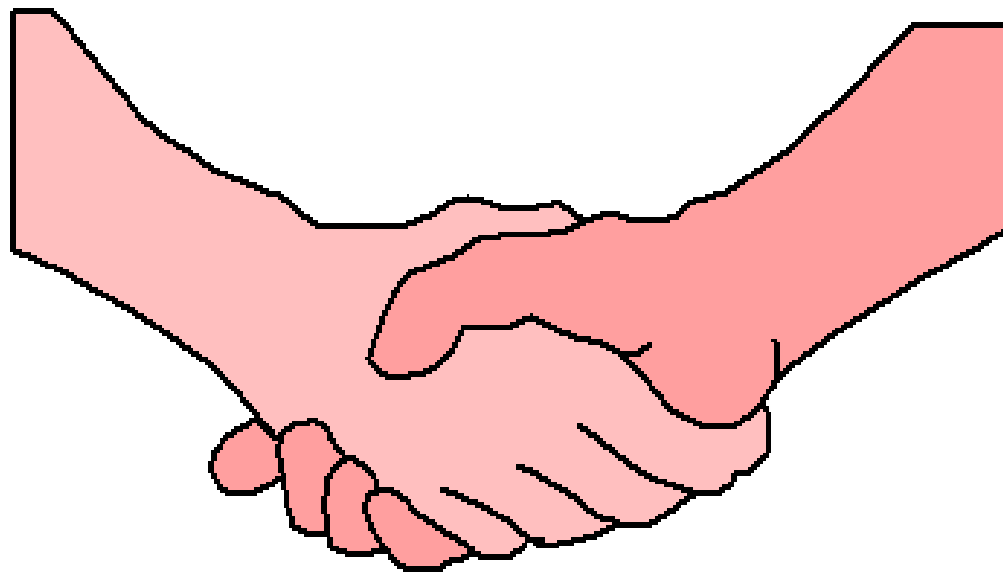
A close-up photograph of a black fountain pen with gold accents, resting on a document. The pen is positioned diagonally from the top left towards the center. The document has some faint, illegible text and a blue arrow graphic pointing right. The background is a soft, out-of-focus blue.

热力学与统计物理



同学，您好！



杨志红 教2-220



导言

一. 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**。

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。

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**。

系统的热力学性质是

其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**

二. 热力学与统计物理学的研究方法有什么特点？

热力学不考虑物质的微观结构，而是从实验总结的定律出发经过严密的逻辑推理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。



	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	

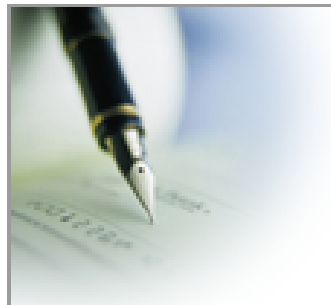


两种研究方法存在着各自的优缺点，在实际研究中，需要互为补充，相辅相成。

三. 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。



Contents

第一章：热力学的基本规律

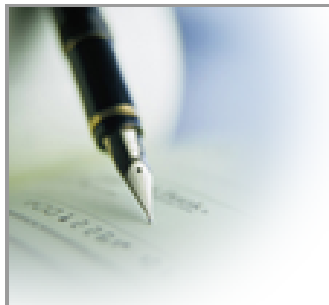
第二章：均匀物质的热力学性质

第三章：单元系的相变

第六章：近独立粒子的最概然分布

第七章：玻尔兹曼统计

第八章：玻色统计与费米统计



第一章 热力学的基本规律



一、热力学系统

1、热力学系统(体系)

一个宏观、有限的物质系统，一般由**大量**微观粒子组成。

2、热力学系统的类型

孤立系：与外界无能量交换，无物质交换，

是一个理想的极限概念。

(封)闭系：与外界只有能量交换，但无物质交换

开(放)系：与外界即有能量交换，又有物质交换。



3、系统自身的化学成分及物理状态

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： H_2O 的液相

多元单相系，如：混合气体， N_2 和 H_2

单元多相系，如：水、水蒸气、冰三者共存

多元多相系，如： N_2 、 H_2 、 NH_3 的
固、液、汽共存系



二、热力学系统的平衡态及其描述

在没有外界条件影响(即一个孤立系统)下,若体系各部分的宏观性质在长时间内不发生变化,则称该体系处于“热平衡(状)态”。

1、热力学平衡态的描述(又称“描述系统”)

用 一组 相互之间 独立的 状态参量、
或/和 状态函数 (即相互之间无函数关系),
来描述“热力学平衡态”。

状态参量:

能独立变化且能描述系统状态的物理量。




状态函数：

其自变量为多个状态参量和/或状态函数，
能独立变化。

四类物理参量：

- (1) 几何参量：长度、面积、体积、形变
- (2) 力学参量：力、压强、胁强
- (3) 电磁参量：电场强度、电极化强度、
磁场强度、磁化强度
- (4) 化学参量：如：各个组元的浓度、
各个相的物质的摩尔数、化学势

**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。



2、宏观量与微观量

宏观量：描述热力学系统整体特征和状态的物理量，
如压强、温度、体积，它反映的是大量分子组成的系统的性质，可用仪器直接观测。

微观量：描述单个粒子特征和运动状态的物理量，
如分子质量、能量、速度，
它不能由实验直接测得。

宏观量与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。



三、热平衡定律（热力学第零定律）

温度

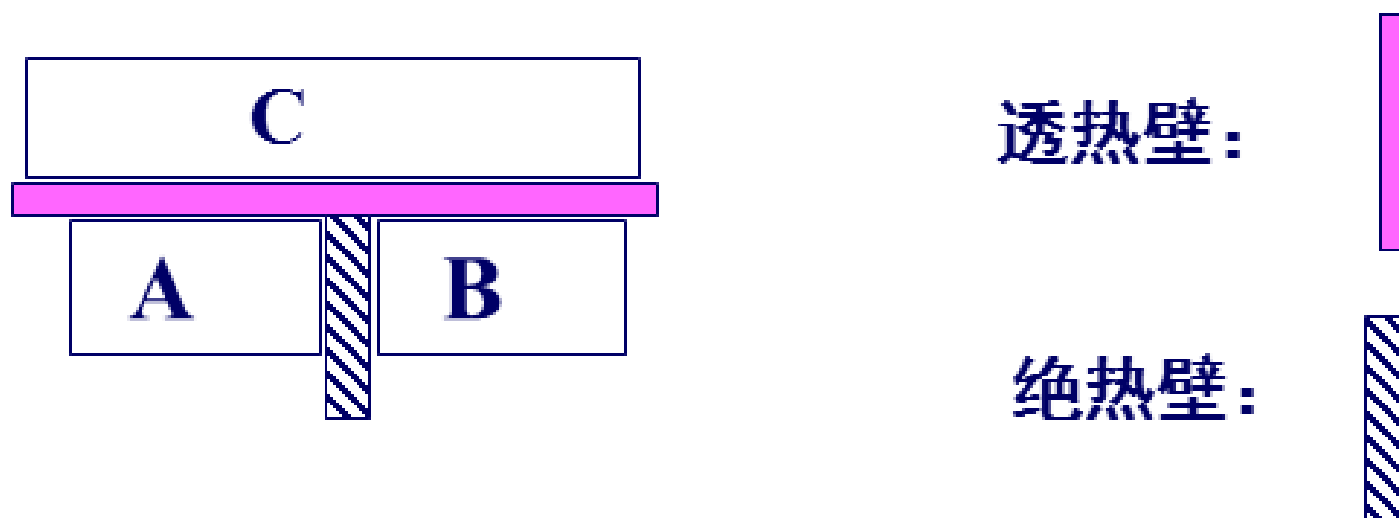
理想气体温标

1、两个系统(物体)的热平衡

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”**。

2、热平衡定律(热力学第零定律)

如果两个物体各自与第三个物体达到热平衡，
它们彼此也处在热平衡，此为“热平衡定律”。



经过足够长的时间后，
A，B必然也达到了“共同的热平衡态”。



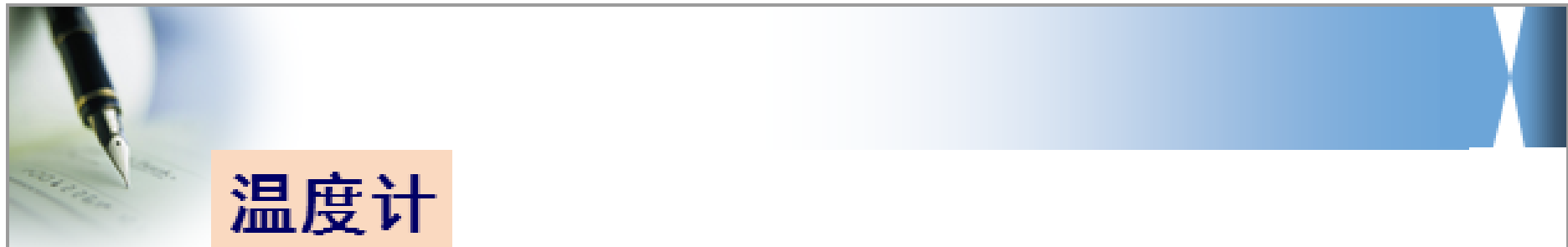
3、温度

由热平衡定律可知，处于热平衡的二个（或多个）系统（物体）有共同的热平衡态，

所以，二个系统（物体）必有一个共同的状态参量或状态函数。

经验表明，这个状态参量或状态函数就是“温度”。

热平衡定律又称为“热力学第零定律”。



温度计

1. 用建立热平衡的方法测量温度。
2. 利用几何量或物理量的变化，指示温度的变化。
3. 选择适当的测温物质标定温度。
理想气体温标、热力学温标。



四、物态方程

物态方程：平衡态下热力学系统各状态量之间的函数关系

1、简单系统物态方程的一般形式

$$f(p, V, T) = 0$$

比如： $p = p(V, T)$

$$V = V(p, T)$$

$$T = T(p, V)$$

与物态方程相关的物理量

膨胀系数

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

压力保持不变时，温度升高1K所引起的物体体积变化的百分比。

压力系数

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

体积保持不变时，温度升高1K所引起的压力变化的百分比。

压缩系数

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

温度保持不变的时，增加单位压力所引起的物体体积变化的百分比。

$$\alpha = \kappa \beta p$$



设 x, y, z 为三个变量，其中任意两个是独立变量。
具有 $f(x, y, z) = 0$ 形式。

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{(\partial y / \partial x)_z}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$$

$$V \leftrightarrow x \quad p \leftrightarrow y \quad T \leftrightarrow z$$

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



2、理想气体的物态方程

理想气体：

严格遵守玻意耳定律、焦耳定律和阿佛伽德罗定律的气体，称“理想气体”。

**理想气体的微观粒子为“刚性质点”，
各微观粒子间无任何相互作用。**

n mol 理想气体的物态方程为：

$$p V = n R T$$

其中， $R = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
称“摩尔气体常量”。

3、实际气体状态方程 范德瓦尔斯方程

n mol 范氏气体的物态方程为：

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

与分子间
吸引力有关
修正项

与分子间斥力
有关的修正项

对1 mol 的气体，范氏方程为：

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

4、昂尼斯方程

昂尼斯将理想气体方程展开为级数，
以接近实际气体：

$$p = \frac{n R T}{V} \times 1$$

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

其中， $B(T)$ ， $C(T)$ 分别为
第一，第二 维里系数。



5、简单固体和液体的物态方程

简单固体和液体的一般特点：

- ① 其体胀系数 α 和 等温压缩系数 κ_T
只是温度的函数，与外界压强几乎(近似)无关；
- ② 在一定的温度范围内(比如室温范围)，
其体胀系数 α 和 等温压缩系数 κ_T
可近似看做常数。

取简单固体和液体的物态方程为：

$$V = V(T, p)$$



简单固体和液体的物态方程为：

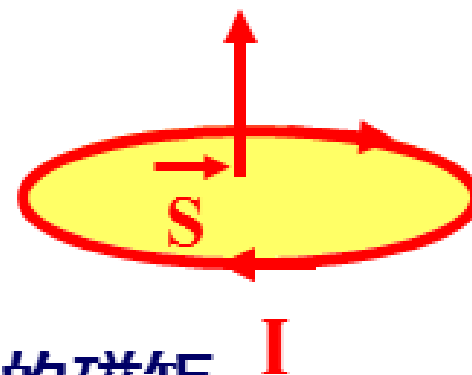
$$V(T, p) = V_0(T_0, 0) [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T p]$$

其中，系数 α 、 κ_T 可由实验测定。

6、顺磁性固体的物态方程 居里定律

(1) 电流环的磁矩:

磁矩的大小: $m_0 = I \cdot S$ (安·米²)



(2) 物质的磁性: 来源于原子的磁矩

原子的磁矩由电子的总磁矩决定。

绝大多数物质不带有磁性(呈抗磁性)。

(3) 顺磁性物质及其物态方程(居里定律):

将顺磁性物质放入外磁场中, 该物质将被“磁化”



H : 外磁场的磁场强度

M : 单位体积的磁矩,
称“磁化强度”, 安·米⁻¹

其物态方程一般形式为:

$$f(M, H, T) = 0$$

实验测得, 对某些顺磁性固体,
其 M 、 H 、 T 的关系为:

$$M = \frac{C}{T} H$$

居里定律
(物态方程)

例 已知某气体的定压膨胀系数和等温压缩系数为

$$\alpha = \frac{nR}{pV}, \quad \kappa_T = \frac{1}{p} + \frac{a}{V}$$

求此气体的状态方程。

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

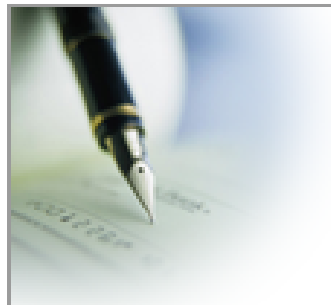
$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

解： 均匀系统有两个独立的状态参量，取为 p, T 。
 V 是它们的函数 $V = V(p, T)$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = \alpha V dT - \kappa_T V dp$$

$$= \frac{nR}{p} dT - \left(\frac{V}{p} + a \right) dp$$

$$pdV = nRdT - (V + ap)dp$$



$$pdV = nRdT - (V + ap)dp$$

$$pdV + Vdp = nRdT - apdp$$

$$d(pV) = d(nRT) - d\left(\frac{1}{2}ap^2\right)$$

$$= d\left(nRT - \frac{1}{2}ap^2\right)$$

$$pV = nRT - \frac{1}{2}ap^2$$

$$p \rightarrow 0, \quad pV = nRT$$