

# 热力学·统计物理

2013. 9

# 导言

## ◆ 热运动

- 大量微观粒子的无规则运动称为物体的热运动
- 研究对象：由大量做无规则运动的微观粒子构成的宏观物体。
- 任务：热运动的规律性；热运动对宏观性质的影响——决定热现象（物性和物态）。

## ◆ 研究方法

1. 宏观唯象理论——热力学
2. 微观本质理论——统计物理

# 热力学

□ 以可测宏观物理量描述系统状态；

气体：压强、体积和温度

□ 实验现象  $\xrightarrow{\text{归纳}}$  热力学基本定律  $\xrightarrow{\text{演绎}}$  宏观物性，

结论可靠普适；

□ 结合实验才能得到具体物性；

□ 物质看成连续体系，不能解释宏观物理量涨落。

# 统计物理

- 从微观结构出发，深入热运动本质，认为宏观物性是大量微观粒子运动性质的集体表现；

微观粒子力学量  $\xrightarrow{\text{统计平均}}$  宏观物理量

- 热力学基本定律归结为一条基本统计原理，阐明其统计意义，可解释涨落；
- 借助微观模型，近似导出具体物性。

	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

主要介绍热力学的基本规律以及常见的基本热力学函数。本章的大多数内容在普通物理的《热学》课程中已经较详细学习过，在此作一个归纳。

# § 1.1 热力学系统的平衡状态及其描述

## 1. 系统与外界

**热力学系统** 由大数微观粒子组成的宏观物质系统

**外界** 与系统发生相互作用的其他物质

系统	孤立	封闭	开放
物质交换	无	无	有
能量交换	无	有	有

## 2. 平衡态及其描述

**平衡态** 如果没有外界影响，系统的各宏观参量不随时间变化。

孤立系经过足够长时间（**弛豫时间**）后必定自发到达的状态。

- 其特点：
- **弛豫时间**：系统由其初始状态达到平衡状态所经历的时间
  - **热动平衡**——一切宏观流动停止，热运动未停止，只是平均效果不变。
  - **涨落**——宏观物理量围绕平均值的微小起伏，在热力学中忽略。



### 3. 状态参量

**状态参量** 平衡态系统具有确定的宏观物理量，这些量不全部独立。可任意选取一组独立宏观量确定平衡态。

**气体**：压强和体积可独立改变， $(p, V)$  为状态参量。  
平衡态对应  $p-V$  图上的一点。

在热力学中，有**四类常用的状态参量**：

几何参量： $V$  体积

力学参量： $P$  压强

电磁参量： $m$  磁化强度， $H$  磁场强度， $P$  电极化强度， $E$  电场强度

化学参量： $n$  摩尔数

## 4.相

**均匀系** 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。

**相** 一个均匀的部分称为一个相。

例如：固、液、气三相；超导相；晶体的不同结构相等

**单相系** 均匀系——单相系

**复相系** 整体不均匀，但可以分为许多个均匀部分——复相系

# § 1.2 热平衡定律和温度

## 1. 温度

物体的冷热程度，微观上反映热运动的剧烈程度。

$$\bar{K} = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

- 温度决定于系统内部热运动状态，是态函数。
- 温度概念的建立基于热力学第零（热平衡）定律。

## 2. 热平衡定律（热力学第零定律）

各自与第三个物体达到热平衡的两个物体，彼此也处于热平衡。

指出：

互为热平衡的物体必有一个共同的物理性质，这个性质论证它们在进行热接触时达到热平衡，这个共同的性质就是温度。温度是一个态函数，与过程无关。

重要性：

- 定义了温度；
- 为制造温度计和判断温度的高低提供理论根据。

### 3. 理想气体温标

**温标** 要定量的确定温度数值，还必须对不同的冷热程度给予数值的表示，即确定温标。

**理想气体温标** 用理想气体作测温物质所确定的温标。

定容气体温度计为例：

测温物质：理想气体

测温特性：压强

测温特性与温度关系： $T \propto P$

固定点是水的三相点温度： $T_t = 273.16 \text{ K}$

$$T_v \propto P, \quad T_t \propto P_t,$$

$$T_v = 273.16 \times P/P_t \text{——确定温标的公式}$$

## § 1.3 物态方程

□ 给出系统温度和状态参量之间的函数关系的方程叫物态方程(或叫状态方程)。

简单系统物态方程的一般形式： $f(P,V,T)=0$

- 可任选其中之二为状态参量，第三个作为态函数。

$$T = g(P, V)$$

- 应注意：只有平衡态才有状态方程

# 一、与物态方程有关的几个物理量

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

压强保持不变，温度升高1K所引起的物体体积变化的百分率。

2、压强系数  $\beta$        $\beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$

体积保持不变，温度升高1K所引起的物体压强变化的百分率。

3、等温压缩系数  $\kappa_T$        $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$

温度保持不变，增加单位压强所引起物体体积变化的百分率。

其中  $f(P,V,T)=0$  的循环偏导存在如下关系：

$$\left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = -1 \quad \text{因此满足 } \alpha = \kappa_T \beta P$$

## 二、几种物质的物态方程

### (一) 气体的物态方程

1. 理想气体的物态方程  $pV = nRT$

2. 实际气体物态方程

① 范氏方程 
$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

理想气体状态方程的修正

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

范氏方程可归纳到昂尼斯方程



## (二) 简单固体和液体物态方程

物态方程 $V(T,P)$ 推导

在 $V_0(T_0, P_0)$ 处泰勒展开，忽略高阶项得

$$\begin{aligned} V(T, P) &= V_0(T_0, P_0) + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P (T - T_0) + \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T (P - P_0) \\ &= V_0(T_0, P_0) + \alpha V_0 (T - T_0) + \kappa_T V_0 (P - P_0) \\ &= V_0(T_0, P_0) [1 + \alpha (T - T_0) - \kappa_T (P - P_0)] \end{aligned}$$

若 $P_0=0$ ，则  $V(T, P) = V_0(T_0, 0) [1 + \alpha (T - T_0) - \kappa_T P]$

## (三) 顺磁性固体物态方程

$$f(m, H, T) = 0 \xrightarrow{\text{实验}} m = \frac{C}{T} H$$

## 二、广延量与强度量

**广延量**：与系统的大小（空间延伸的范围或自由度的数目）成正比的热力学量。如：系统的质量 $M$ ，摩尔数 $n$ ，体积 $V$ ，内能 $U$ ，等等。

**强度量**：不随系统大小改变的热力学量。例如：系统的压强 $p$ ，温度 $T$ ，密度 $\rho$ ，磁化强度 $m$ ，摩尔体积 $v$ ，等等。

# 作业布置

书P64: 1.1, 1.2, 1.3, 1.4