

热力学与统计物理

课程 QQ 群

📧 翁明其: weng@ustc.edu.cn;
物质楼 C 楼 515 (五楼西南角)
<http://staff.ustc.edu.cn/~weng>

📧 助教: 林苏阳
电话: 18980791820
email: lsy648505263@mail.ustc.edu.cn



2025春季学期热...

群号: 1032861562



● 参考文献：

- 曹烈兆 & 周子舫,《热学、热力学与统计物理》(上,下), 科学出版社
- 王竹溪,《热力学》, 北京大学
- M. W. Zemansky & R. H. Dittman, “Heat and Thermodynamics”, 8th ed, McGraw-Hill College
- H. B. Callen, “Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics”, 2nd ed, Willey

● 记分方法

30% (作业) + 35% (期中考试) + 35% (期末考试)

30% (作业) + 10% (小论文) + 30% (期中) + 30% (期末)

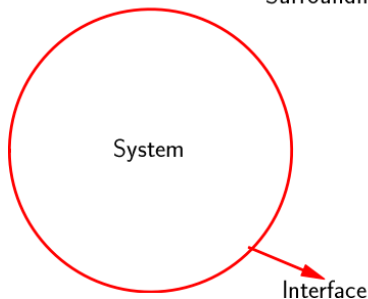
第一章 引言、热力学第一定律

- 1.1 Introduction
- 1.2 温度：热力学第零定律
- 1.3 过程
- 1.4 热力学第一定律
- 1.5 功的表达式
- 1.6 热容
- 1.7 理想气体的 Carnot 过程

1.1 Introduction

科研第一步：把宇宙分为系统和环境

- 系统 (system)
研究对象，通常指占据某个特定空间内的东西
- 环境/外界 (environment/surrounding)
宇宙中对象之外的其它部分 环境远大于系统
- 界面/约束 (constrain/wall/surface/interface)
把对象和环境区分开来，可以是实体的、也可以是虚拟的



有人把宇宙可以分为系统和环境这个假设戏称为热力学第负无穷大定律。

传统的热力学里系统和环境只能在界面相互作用 $\Rightarrow$ 只考虑短程相互作用。

系统的分类

按照边界/界面的不同把系统分类：典型的三类系统

- 孤立系统

固定的边界，不可变形，不可传递能量和物质
系统和环境所有性质都不接触
内外所有的平衡均可不同

- 封闭系统

边界可以变形，可以传递能量，但不能传递物质
可以有力（包括电磁力）、热接触，但是无化学接触
内外可以达到力学、热学平衡，但是可以化学不平衡

- 开放系统

边界可以变形，可以传递能量和物质
具有所有可能的力、热和化学接触
内外达到所有平衡：力学、热学和化学平衡

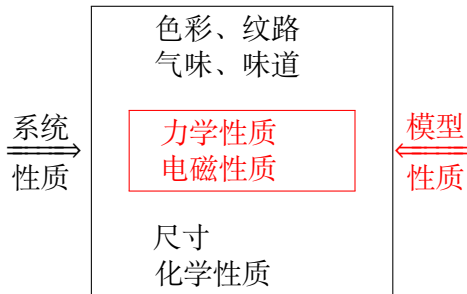
☞ 存在介乎中间的系统

介乎孤立/封闭系统：边界可以是刚性透热，或者弹性绝热的

介乎封闭/开放系统：半透膜，只有部分物质可以实现化学接触

系统 $\Rightarrow$ 模型

对象具有非常多的性质，但是在研究的时候不可能，也没有必要研究所有的性质 $\Rightarrow$ 对研究对象进行抽象和理想化，建立模型，只留下理想的性质



描述系统 / 模型：参量

选定参量来描述模型的性质与关系

- 原始参量 (primitive parameters)：直观，与感官系统直接相联系的性质

例如：位置 $\mathbf{r}$ ；时间 t ；速度 $\mathbf{v}$ ；质量 m ；力 $\mathbf{F}$ ；电量 Q

关系： $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + \mathbf{v}t$, $\mathbf{F} = Q_1 Q_2 \mathbf{r} / (\epsilon_0 r^3)$, $\dots$

- 高级参量 (secondary parameters)：抽象，对原始参量的数学组合

例如：加速度 $\mathbf{a} = \frac{d\mathbf{v}}{dt}$ ；动量 $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ ；动能 $K = mv^2/2$ ；势能 $U = mgh$

关系：牛顿定律 $\mathbf{F} = m\mathbf{a}$ ，能量守恒 $K + U \equiv C \dots$

哈密顿量 $H = H(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ ，正则方程 $\dot{\mathbf{r}} = \nabla_{\mathbf{p}} H$, $\dot{\mathbf{p}} = -\nabla_{\mathbf{r}} H$

高级参量 $\Rightarrow$ 抽象化 $\Rightarrow$ 简化列方程 $\Rightarrow$ 更广泛的规律

不同分支里的模型

几何参量 V , 时间 t

学科	模型	参数	规律
力学	质点, 刚体, 理想弹性体, 理想流体	位置 $\mathbf{r}$, 速度 $\mathbf{v}$, 力 $\mathbf{F}$ 加速度 $\mathbf{a}$, 动量 $\mathbf{p}$ 动能 K 、势能 U 哈密顿量 H 压强 p	$\mathbf{r} = \mathbf{v}t$ $\mathbf{F} = m\mathbf{a} = \dot{\mathbf{p}}$ $E = K + U \equiv C$ $\dot{\mathbf{p}} = -\partial_{\mathbf{r}}H$ $\dot{\mathbf{r}} = \partial_{\mathbf{p}}H$
电磁学	点电荷, 磁偶极矩, 电磁介质	电量 Q , 电流 I , 磁矩 $\mathbf{M}$ 电磁场强度, 电位移矢量 电磁场能、动量 哈密顿量 H	库伦定律 Maxwell 方程 $E = \frac{\mathbf{E} \cdot \mathbf{D}}{2} + \frac{\mathbf{B} \cdot \mathbf{H}}{2}$ $\dot{\mathbf{p}} = -\partial_{\mathbf{r}}H$
化学	化学组元 N_2, H_2	物质的量, 摩尔数 n_{N_2}, n_{H_2}	化学反应式 $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$
热力学	热力学平衡态、准静态过程	温度 T , 内能 U , 熵 S 自由能 F , Gibbs 自由能 G 化学势 μ	状态方程 热力学三定律

热力学系统和热力学参量

- 热力学的研究对象：热力学系统
处于热力学平衡态下的宏观体系，包含大量的微观粒子
☞ N 个粒子的系统一般情况下需要 $6N$ 个参数描述系统状态
 $\sim 10^{23}$ 个参数
- 热力学平衡态
在外界约束不改变时，系统通过足够长时间的演化后达到的一种状态，在此状态下各个宏观参量不发生改变
☞ 可以只用少数几个宏观参量就可以描述系统——热力学参量
- ☞ 热力学平衡态是热力学中的第一个模型
 - 多长算是足够长？
 - 哪些参量是宏观参量？

热力学系统和热力学参量

● 热力学参量：宏观参量

● 几何参量：形状、尺寸、表面积 A ，体积 V ，...

● 力学参量：张力 F ，压强 p ，...

动能 K ，势能 U ，Hamiltonian H ，...

● 电磁学参量：电场 $\mathbf{E}$ ，电偶极矩 $\mathbf{P}$ ，电位移矢量 $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$ ；
磁场 $\mathbf{H}$ ，磁偶极矩 $\mathbf{M}$ ，磁感应强度 $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$ ；...

电磁能 $E = \mathbf{E} \cdot \mathbf{D}/2 + \mathbf{B} \cdot \mathbf{H}/2$ ，Hamiltonian H ，...

● 化学参量：物质的量 N_A ， N_B ，...

反应热，化学势 μ_A ， μ_B ，...

● 热学参量：温度 T

内能 U ，熵 S ，自由能 F ，焓 H ，Gibbs 自由能 G ...

🔍 平衡态热力学不包含时间参量

🔍 热力学参量是宏观物理量，是微观物理量的总和或者平均，忽略了大量微观细节

热力学参量的分类

热力学平衡态下，按照参量和粒子数 N （或者摩尔数 $n = N/N_A$ ）的关系，可以分为两类

- 广延量：与粒子数成正比， $\propto N^1$
例如：总质量 M ，总体积 V ，内能 U ，...
- 强度量：与粒子数无关， $\propto N^0$
例如：压强 p ，温度 T ，电磁场 $\mathbf{E}, \mathbf{H}$ ，...
- 🔍 传统热力学参量只有这两种，要么 $\propto N^1$ ，要么 $\propto N^0$ ，不会有其它类型（如 $\propto N^{1/2}$ ）的参量。
- 🔍 非平衡参量可以既非广延量也非强度量，例如涨落 $\propto N^{\pm 1/2}$
- 🔍 广延量和强度量可以互相转化： $u = U/N$ ，or U/V
- 🔍 能够把物理量划分为广延量和强度量的条件是相互作用是短程的。这样把大系统划分成小系统时，只要考虑小系统之间界面的影响。在系统很大时（热力学极限），界面的影响相对可以忽略，大系统可以看成是小系统的简单叠加。如果有长程作用（例如重力）的话，就不能这么简单处理。这种系统称为非广延系统，典型例子包括星系等。

热力学的特点和难点

- 热力学参量之间存在一些特殊的关系：热力学定律
- 热力学定律描述宏观性质、宏观参量之间的关系，与微观细节无关
- 可以同时考虑多种性质，其规律是普适的
不管系统多复杂，需要多少个参量描述，只要处于热力学平衡态，热力学规律都成立

热力学的特点和难点

- 同时考虑多方面的性质，复杂和抽象得多

- 参数多： $T, p, V, S, N, \dots$

- 选择多： $(T, p), (T, V), (p, V), \dots$

- $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S, \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S, \dots$

- 不同物理量之间的关系很复杂

- 最简单的力学体系： $K = mv^2/2, U = mgh$

- 最简单的热力学体系： $S = Nk_B \ln \left[\frac{N}{V} \left(\frac{2m\pi k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \right] + \frac{5}{2} Nk_B$

- 抽象

- $F = U - TS, G = F - pV, \dots$

- 大量抽象的物理量，很难或者无法测量，
和原始物理量没有很直观的关系。

- “Entropy Measurement in Strongly Coupled Complex Plasmas”, F. Wieben and D. Block, PRL **123**, 225001 (2019)

学习方法

- 从简单到复杂
单元单相系统（只有一种化学物质，空间均匀体系），并且多数的时候只考虑一类性质（如力学）
⇒ 单元复相系统（一种物质，空间不均匀系统）
⇒ 多元复相系统
- 从历史角度理解为什么要引入这些物理量
- 大量的讨论和练习

“Thermodynamics is a funny subject. The first time you go through it, you don't understand it at all. The second time you go through it, you think you understand it, except for one or two small points. The third time you go through it, you know you don't understand it, but by that time you are so used to it, it doesn't bother you anymore.”

Arnold Sommerfeld, quotes from “*Order and Chaos — Laws of Energy and Entropy*”, S. W. Angrist and L. G. Helper (1967)

机器学习对人类学习的启发

- AGI 时代我们时候是否还要写作业？
- LLM 学习分为两个阶段：pre-training + fine-tuning
- pre-training：通识教育，学习说话（语言、习俗、历史和常识性知识）。无人指导，从无标识的文本数据库里随机选出一段话，通过玩接龙的方式学习，例如：输入“床前明月” $\Rightarrow$ 输出：“前明月光”。
- fine-tuning：专业知识（数学、物理、编程等）
需要人类指导，用人类标识过的数据玩接龙游戏。例如：指令“问题：3+3 等于多少？答案：3+3 等于 6” $\Rightarrow$ 输入：“3+3 等于多少？” $\Rightarrow$ 输出“3+3 等于 6”。
- pre-training 和 fine-tuning 都分为多个 epoch，每个 epoch 提供数据基本相同：多次学习
- 为了避免 over-fitting，通常有最优 epoch 数，epoch 数太大会造成过度训练，得到的模型只会死记硬背而不知变通。

AGI 时代我们为什么还要学习？

- **Groking**: 在 fine-tuning 阶段, 研究者意外发现原本应该过度训练的模型会突然学会举一反三, “真正理解”一个问题。例如重复输入指令“问题: 模 5 加法下, $3+3$ 等于多少? 答案: 模 5 加法下, $3+3$ 等于 1。”“过度训练”后, LLM 可以正确回答:“模 97 加法下, $63+38=4$ 。”

“Physics is like $s*x$: sure, it may give some practical results, but that's not why we do it.”

— Richard P. Feynman

1.2 温度：热力学第零定律

温度的直观认识

- 温度是描述物体的冷热程度的物理量，直接和感官相连
- 感官系统可能不准确，并且测量范围太狭窄
 - 先把双手放在一冷一热、不同温度的水里，过一阵子后同时放到统一盆温水里，双手感觉不同
 - 冬天里相同温度的金属和木头，用手感觉金属更冷
 - 湖面冬暖夏凉
 - 不同的人对冷热感觉不同，没有统一标准
 - ...
- 温度计
 - 原理：温度改变，某些物质的宏观性质发生改变
通过测量某种物质的某些宏观参量 $\Rightarrow$ 温度
 - 不同温度计测量结果之间能否转换？如何转换？
 - 是否存在一个普适的温度？

☞ 热力学第零定律

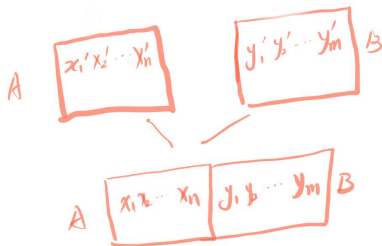
热力学第零定律

- 1909 年 Carathéodary 提出热力学公理化，试图严格定义与热有关的物理量。使得温度、内能、熵等物理量超越感官。
- Carathéodary 把三个定律当成基本的“公理”：热平衡定律，热力学第一定律（能量守恒定律）以及热力学第二定律。
- 其中温度这个物理量的存在由热平衡定律确定。
- Planck 在自己的书 “*Theory of Heat*” 介绍了 Carathéodary 的工作，引起了物理学家们的注意。
- 1930 年 Fowler 把热平衡定律命名为第零定律。
- 单个孤立系统经过足够长时间演化之后达到的平衡态。系统宏观参量不随时间改变。这些宏观参量只包括力学、电磁学、化学、几何等参量。

热平衡

🔍 热平衡：有热接触的两个系统，经过足够长时间的演化后达到的状态

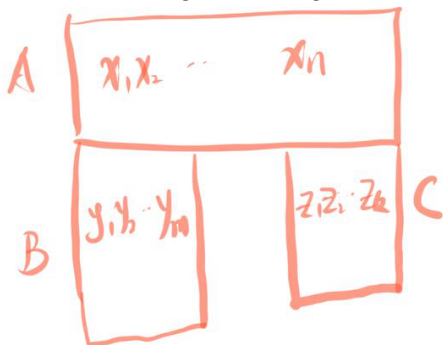
- 热接触之前有 A、B 两个热力学系统：A 由参量 $x'_1, x'_2, \dots, x'_n$ 描述，B 由参量 $y'_1, y'_2, \dots, y'_m$ 描述。
- 达到热平衡之前，A、B 无关， $x'_1, x'_2, \dots, x'_n$ 和 $y'_1, y'_2, \dots, y'_m$ 无关，可以自由变动。
- 热接触之后，A、B 系统都发生改变，达到平衡之后，两个系统的参量分别变为 $x_1, x_2, \dots, x_n$ 和 $y_1, y_2, \dots, y_m$ 。二者不再是独立的，因此 x 和 y 有关系： $F(x_1, x_2, \dots, x_n; y_1, y_2, \dots, y_m) = 0$



热平衡定律

☞ 热平衡定律：热平衡是个等价关系

$$A \Leftrightarrow B + A \Leftrightarrow C \Rightarrow B \Leftrightarrow C$$



Carathéodary 温度定理

处于热平衡状态下的系统，存在一个状态函数，对于互为热平衡的两个系统，该函数的数值相等

A 系统：参数 $x_1, x_2, \dots, x_n$;

B 系统：参数 $y_1, y_2, \dots, y_m$;

C 系统：参数 $z_1, z_2, \dots, z_k$

$$A \Leftrightarrow B \Rightarrow F(x_1, x_2, \dots, x_n; y_1, y_2, \dots, y_m) = 0$$

$$\Rightarrow x_1 = F_1(x_2, \dots, x_n; y_1, y_2, \dots, y_m)$$

$$A \Leftrightarrow C \Rightarrow G(x_1, x_2, \dots, x_n; z_1, z_2, \dots, z_k) = 0$$

$$\Rightarrow x_1 = G_1(x_2, \dots, x_n; z_1, z_2, \dots, z_k)$$

$$\Rightarrow \text{存在 } H(y_1, y_2, \dots, y_m; z_1, z_2, \dots, z_k) = 0,$$

$\Rightarrow$ 可以从方程中消去所有的 x

温度函数

F_1, G_1 满足如下形式就可以把 x 们消掉；其他形式可以通过适当的参量变换得到。

$$\begin{aligned}x_1 &= F_1(x_2, \cdots, x_n; y_1, y_2, \cdots, y_m) \\&= a_1(x_2, \cdots, x_n)g(y_1, y_2, \cdots, y_m) + a_2(x_2, \cdots, x_n)\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}&= G_1(x_2, \cdots, x_n; z_1, z_2, \cdots, z_k) \\&= a_1(x_2, \cdots, x_n)h(z_1, z_2, \cdots, z_k) + a_2(x_2, \cdots, x_n)\end{aligned}$$

$$f(x_1, x_2, \cdots, x_n) = \frac{x_1 - a_2(x_2, \cdots, x_n)}{a_1(x_2, \cdots, x_n)}$$

$$T = f(x_1, x_2, \cdots, x_n) = g(y_1, y_2, \cdots, y_m) = h(z_1, z_2, \cdots, z_k)$$

👉 Carathéodary 定理给出温度的力学定义

👉 Carathéodary 热力学公理化的目的是把所有和热有关的抽象参量用力学、电磁学等相对直观的参量定义。

温标系统

- Carathéodary 定理只证明温度函数的存在性，但除了热平衡时两物体温度数值相同之外，对温度函数的形式没有限制
- 温度函数的选择：温标
 - 具有很大任意性
例如可以定义“翁氏温标”： $T_W(x_1, x_2, \dots, x_n) \equiv 0$
符合温度定律的要求，但很蠢
 - 传统温标：先找两个固定温度然后对某个物理量线性插值
$$T_a = T(a, x_2, \dots), \quad T_b = T(b, x_2, \dots),$$
$$T(x_1, x_2, \dots) = \frac{T_b - T_a}{b - a}(x_1 - a) + T_a$$
 - ☞ 等容温标：粒子数、体积等不变，温度和压强成线性关系
 - ☞ 等压温标：粒子数、压强等不变，温度和体积成线性关系
 - 不同物质确定的温度经常不同，而且可能差别很大

温标系统

- 温度函数的选择：温标

- 不同物质确定的温度经常不同，而且可能差别很大

TABLE 2.1. The discrepancies between thermometers filled with different liquids

Mercury	Alcohol	Water
0 ($^{\circ}\text{C}$)	0	0
25	22	5
50	44	26
75	70	57
100	100	100

- 寻找普适的温标：热力学温标

“Inventing Temperature”, H. Chang, Oxford (2004)

- 目前最常用的温标

摄氏温标 t ($^{\circ}\text{C}$)；热力学温标（绝对温标） T (K)

- 热力学温标 (K)

- 历史定义：维也纳标准海洋水的三相点为 273.16 K
- 目前定义：1 K 的数值是把 Boltzmann 常数 k_B 确定为 $1.380649 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 。

状态函数

- 确定温标后，所有物质的温度函数均确定
$$T = T_x(x_1, x_2, \cdots, x_n) = T_y(y_1, y_2, \cdots, y_m) = \cdots$$
- 可以反解出
$$x_1 = x_1(T, x_2, \cdots, x_n), y_1 = y_1(T, y_2, \cdots, y_m), \cdots$$
$$x_2 = x_2(T, x_1, \cdots, x_n), y_2 = y_2(T, y_1, \cdots, y_m), \cdots$$
- 这些方程统称为状态方程
- 状态方程的具体形式一般不能由热力学定律确定，必须通过实验测量或者统计物理等其它方法得到
- 👉 Thermodynamics has something to say about everything but does not tell us everything about anything.

状态方程的例子

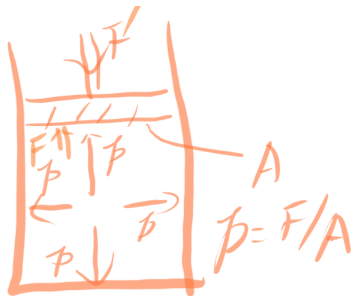
- 理想气体方程， n 摩尔单元理想气体
理想气体温标： $pV = \theta$ (理想气体三定律：1662 年 Boyle, 1679 年 Mariott; 1787 年 Charles, 1802 年 Gay-Lussac)
热力学温标： $pV = nRT$
- van der Waals 气体 (1837 年)

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

- Onnes 方程 (1901 年)

$$\begin{aligned} pV &= nRT + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots \\ &= nRT + B'/V + C'/V^2 + D'/V^3 + \dots \end{aligned}$$

$A = A' = nRT, B, B', C, C', \dots$ 称为 Virial coefficients (维理系数)

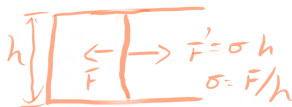


状态方程的例子

液体表面膜

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^n$$

T_c : 临界点; $n = 1 \sim 2$



弹性棒

$$F = AT \left(\frac{l}{l_0} - \frac{l_0^2}{l^2} \right)$$

$$\simeq -\frac{3AT}{l_0} (l - l_0) \quad \text{牛顿弹性定律}$$



状态方程的例子

顺磁系统：居里定律

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

$M(T, H = 0) = 0$ ，顺磁性，外磁场为零时，磁矩为零

$$\frac{M}{V} = \chi(T)H \quad \chi(T) = \frac{C}{T}$$

外场比较小时成立

$$M(T, H) = M_0 \tanh \frac{g\mu_B H}{k_B T}$$

理想顺磁系统

铁磁系统的顺磁相

$$\frac{M}{V} = \chi(T)H \quad \chi(T) = \frac{C}{T - T_c}$$

两个数学关系以及三个状态函数参量

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z &= 1/\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \\ -1 &= \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y\end{aligned}$$

证明:

$$0 = f(x, y, z)$$

$$0 = \delta f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{yz} \delta x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{zx} \delta y + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{xy} \delta z$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \lim_{\delta y \rightarrow 0} \frac{\delta x}{\delta y} \Big|_{\delta z=0} = -\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{zx} / \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{yz} \quad \leftarrow 0 = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{yz} \delta x + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{zx} \delta y$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{yz} / \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{zx} = 1/\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \left[-\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{zx}}{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{yz}}\right] \left[-\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{xy}}{\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{zx}}\right] \left[-\frac{\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{yz}}{\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{xy}}\right] = -1$$

两个数学关系以及三个状态函数参量

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

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

定压膨胀系数，实验上易测

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

恒温压缩系数，实验上易测

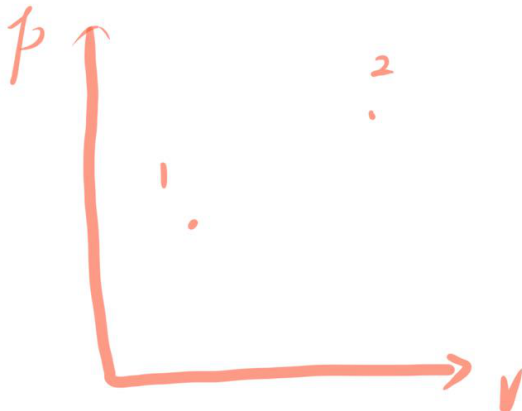
$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

定容压力系数，理论上易算

$$\beta = \frac{\alpha}{p\kappa_T}$$

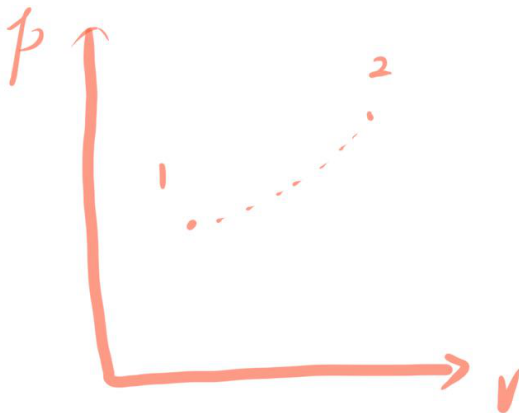
1.3 过程 状态的图示

- 用自由参数组成一个空间，空间上的一个点表示一个热力学平衡态
- Watt 最早用于计算热机功率（商业机密），Clayperon 将之发表出来
- 用这个方法可以直观地表现简单系统的状态



过程

- 外界约束发生改变 $\Rightarrow$ 系统平衡被破坏
 $\Rightarrow$ 经过足够长时间的演化达到新的平衡态
- 过程：从一个平衡态到另一平衡态的过渡
- 中间状态不是热力学平衡态，不能用简单的宏观参量描述
☞ 一般的过程在状态图上无法表示出来



重要的两种过程：绝热做功和传热

根据系统和外界的相互作用形式，简单系统中有两类重要过程：

- 绝热过程

系统和环境有力学接触，但无热学接触

弹性绝热边界，边界可以变形，传递力学信息，但是不能传递热信息。系统内外可以达到力学平衡，但是不能达到热学平衡。系统通过做功的方式来改变状态，做功总量为 ΔW 。

- 纯传热过程

系统和环境有热学接触，但无力学接触

刚性透热边界，不能传递力学信息，但是可以传递热信息，系统内外可以达到热学平衡，但是不能达到力学平衡。外界通过吸热、放热的方式改变状态，吸热总量为 ΔQ 。

- 这两种过程里的绝热过程有清楚的力学定义，可以通过与热无关的力学参数来表达系统的改变。而传热过程在力学里没有清楚的定义。

- 一般的过程可以是这两类过程的组合，可以同时有做功和传热。

1.4 热力学第一定律

- 简单系统中任意两个状态都可以从其中一个状态经过绝热过程变为另一个状态，且做功总量只和初末态有关，和过程无关

- 存在一个状态函数 U ， $\Delta U = -\Delta W$ 。

- 内能的力学定义

- 这个定律是有 Joule 从实验上确立的。他还发现绝热过程通常只能单方向发生（热力学第二定律的后果）。

- 传热 $\Delta Q = \Delta U + \Delta W$

- 热量的力学定义

- 一般过程 $\Delta U = \Delta Q - \Delta W$
能量守恒定律的推广

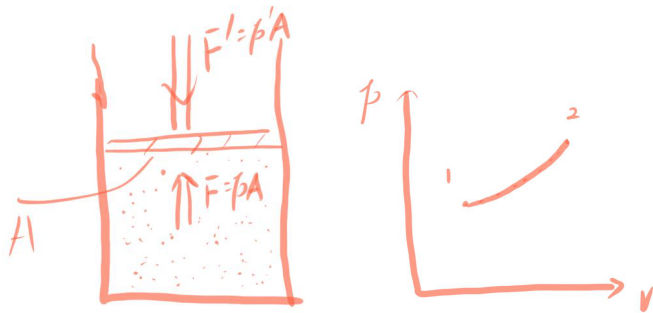
- U 是状态量/函数，其值只和系统的当前状态无关，和系统经历的历史无关 $\Rightarrow \Delta U$ 只和初末态有关，和路径无关

- ΔW 和 ΔQ 是过程量，和具体发生路径有关

- ΔW 和 ΔQ 符号是人为定义的，我们采取的定义是：系统吸热 $\Delta Q > 0$ ，系统对外做功 $\Delta W > 0$ 。要注意其它人/书可能采用不同的符号。

1.5 功的表达式

准静态过程



- 一般的过程，从一个态到另外一个态过渡，系统不处于平衡态，无法用状态参量来描述系统，系统做功、吸热等需要从外界信息中获得。除了准静态过程之外。
- 准静态过程是 Carnot 引入的一种理想过程，发生非常慢，在任何时候系统都处在平衡态，发生过程也无能量损耗。
- 🔍 准静态过程也是热力学里的一个理想模型，可以用来近似描述实际过程。
- 🔍 可以用来计算状态量/函数的改变：状态量/函数的改变只和初末态有关，和具体发生路径无关。

功的表达式

力学系统: $\Delta W = \mathbf{F} \cdot \Delta \mathbf{r}$

- 理想气体

$$\Delta W = f' \delta l = p' A \delta l = p' \Delta V = p \Delta V$$

$$dW = p dV$$

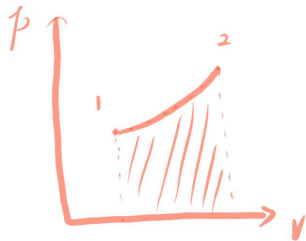
☞ 无摩擦准静态过程中的做功
可以用系统参量表示。

- 弹性棒

$$dW = -F dL$$

- 表面膜

$$dW = -F dl = -\sigma h dl = -\sigma dA$$



功的表达式

电场能量密度 $E = \frac{\mathbf{E} \cdot \mathbf{D}}{2} + \frac{\mathbf{H} \cdot \mathbf{B}}{2}$, $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$, $\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M})$

磁介质

$$\begin{aligned} dW &= -[\mu_0 \mathbf{H} \cdot dV \mathbf{H} \text{ (真空能)} + \mu_0 \mathbf{H} \cdot d(V \mathbf{M}) \text{ (介质贡献)}] \\ &= -\mathbf{H} \cdot d(\mu_0 V \mathbf{H} + \mu_0 V \mathbf{M}) = -\mathbf{H} \cdot d(V \mathbf{B}) \text{ (考虑真空贡献)} \\ &= -\mu_0 \mathbf{H} \cdot d(V \mathbf{M}) \text{ (不考虑真空)} \end{aligned}$$

电介质

$$\begin{aligned} dW &= -(\epsilon_0 V \mathbf{E} \cdot d\mathbf{E} + \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P}) = -\mathbf{E} \cdot d[(V \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P})] \\ &= -\mathbf{E} \cdot d(V \mathbf{D}) \quad -\mathbf{E} \cdot d(V \mathbf{P}) \end{aligned}$$

☞ “On Magnetic and Electrostatic Energy”, “On magnetic and electrostatic energy”, E. A. Guggenheim, Proc. Roy. Soc. A **155**, 49 (1936).

☞ 一般系统: $dW = \sum_i y_i dX_i$, 其中 X_i 广延量, y_i 强度量, 这些物理量是几何、力学、电磁学等参量。

电磁介质里的元功表达式

Maxwell 方程

$$\begin{aligned}\nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho & \nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0 & \nabla \times \mathbf{H} &= \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \Rightarrow \mathbf{J} = \nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}\end{aligned}$$

带电粒子在电场作用下移动做功，功率密度： $P = I \times U / V = \mathbf{E} \cdot \mathbf{J}$

$$\frac{\partial w}{\partial t} = P = \mathbf{E} \cdot \mathbf{J} = \mathbf{E} \cdot \left[\nabla \times \mathbf{H} - \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \right]$$

$$= -\nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) + \mathbf{H} \cdot (\nabla \times \mathbf{E}) - \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$$

$$= -\nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) - \mathbf{H} \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} - \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}$$

$$dW = \int_V dV \left[\frac{\partial w}{\partial t} dt \right] = - \int_V dV \left[\nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) dt + \mathbf{H} \cdot \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} dt + \mathbf{E} \cdot \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} dt \right]$$

$$= - \int_V [\mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} + \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D}] dV$$

$$\int_V \nabla \cdot (\mathbf{E} \times \mathbf{H}) = \oint_S \mathbf{E} \times \mathbf{H} \cdot d\mathbf{S} \simeq 0$$

电磁介质里的元功表达式

$$\begin{aligned}dW &= - \int_V [\mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} + \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D}] dV \\&= - \int_V [\mathbf{H} \cdot d(\mu_0 \mathbf{H} + \mu_0 \mathbf{M}) + \mathbf{E} \cdot d(\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P})] dV \\&= - \int_V (\mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{H} + \epsilon_0 \mathbf{E} \cdot d\mathbf{E}) dV \quad \text{真空贡献, 有时被忽略} \\&\quad - \int_V (\mu_0 \mathbf{H} \cdot d\mathbf{M} + \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P}) dV \quad \text{介质贡献}\end{aligned}$$

空间均匀体系, 且不考虑体积变化

$$dW = -V(\mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} + \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D})$$

空间均匀体系, 有体积变化

$$dW = -V(\mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} + \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D}) - dV \int (\mathbf{H} \cdot d\mathbf{B} + \mathbf{E} \cdot d\mathbf{D})$$

1.6 热容

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W \qquad dQ = dU + dW \qquad \text{元过程表达式}$$

$$\begin{aligned} C_{\text{proc}} &= \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \Big|_{\text{proc}} = \frac{dU}{dT} \Big|_{\text{proc}} + \frac{dW}{dT} \Big|_{\text{proc}} \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{\text{proc}} + \frac{dW}{dT} \Big|_{\text{proc}} \end{aligned}$$

- 不同的过程对应不同的热容，热容的定义依赖于过程
 - 同一种热容是一个状态函数，只和当前状态有关
 - 热容是广延量： n 摩尔物质， $C \propto n$
可以定义强度量：摩尔热容/或者比热容 $c = C/n$
 - 力学系统常见两种热容
等压热容 C_p 以及等容热容 C_v
-  热是什么？热力学中的“热”容完全是宏观概念，是一种能量形式。玻尔兹曼认为热是描述宏观层面无法观测的体系内部自由度的运动的能量，“热”的存在意味着内部自由度的存在。统计物理中我们可以发现热容的值和粒子微观运动自由度息息相关。

等容热容和等压热容

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \Big|_{V=\text{const}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \frac{\delta W}{dT} \Big|_{V=\text{const}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V + \frac{pdV}{dT} \Big|_{V=\text{const}} \\ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \Big|_{p=\text{const}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + \frac{\delta W}{dT} \Big|_{p=\text{const}} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + \frac{pdV}{dT} \Big|_{p=\text{const}} \\ = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + \frac{d(pV) - Vdp}{dT} \Big|_{p=\text{const}} = \left(\frac{\partial [U + pV]}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$H = U + pV$$

焓，另一个状态函数

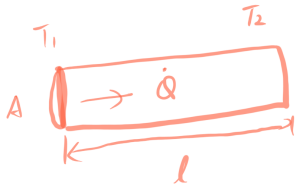
☞ 其它系统可以定义类似的热容，例如磁学系统可以定义等磁场热容 C_H ，或者等磁矩热容 C_M 。

传热的三种方式

- 热传导：通过物体传递热量
但无物质交换

傅立叶定律

$$J_Q = \dot{Q}/A = \kappa \frac{T_1 - T_2}{l} = -\kappa \frac{dT}{dl} \quad J_Q = -\kappa \nabla T$$



🔊 绝热壁能否传热? Feynman Lectures on Physics 39-4

- 对流
一般情况下对流传热很复杂，在线性区间对流传热正比与热传导：

$$J_C = \alpha J_Q = -\alpha \kappa dT/dl$$

- 热辐射
Stephan-Boltzmann 定律

$$J_Q = \dot{Q}/A = \epsilon \sigma T^4$$

A hand-drawn diagram showing a vertical surface with diagonal lines representing radiation. To the right of the surface, an arrow points away from it, labeled $J = \frac{\Phi}{A} = \epsilon \sigma T^4$.
$$J = \frac{\Phi}{A} = \epsilon \sigma T^4$$

1.7 理想气体的 Carnot 过程

理想气体的状态方程

$$pV = C\theta \quad \boxed{\text{理想气体温标}} = nRT \quad \boxed{\text{热力学温标}}$$

$$U = U(\theta, V) = U(\theta) \Leftrightarrow U(T) \quad \boxed{\text{理想气体内能和体积无关}}$$

$$C_V = C_V(\theta, V) = C_V(\theta) = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V = \frac{dU}{d\theta} \Leftrightarrow \frac{dU}{dT}$$

$$C_p = C_p(\theta, p) = C_p(\theta) = C_V + C \quad \boxed{\text{理想气体温标}}$$
$$\Leftrightarrow C_V + nR \quad \boxed{\text{热力学温标}}$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \gamma(\theta) \quad \boxed{\text{可通过声速确定, 在室温以上通常和温度无关}}$$

$$C_V = \frac{C}{\gamma - 1}$$

$$C_p = \frac{\gamma C}{\gamma - 1} \quad \boxed{\text{通常简化为不依赖温度}}$$

多方过程

多方过程: $pV^n \equiv \text{const}$

等压过程: $n = 0, p \equiv \text{const}$

等温过程: $n = 1, pV \propto \theta \propto T \equiv \text{const}$

绝热过程: $n = \gamma, pV^\gamma \equiv \text{const}$

等容过程: $n = \infty, Vp^{1/n} = V \equiv \text{const}$

下面用理想气体温标计算多方过程的功和热, 热力学温标只要把 C 改为 nR , $C\theta$ 改为 nRT 即可。

$$pV^n = X \quad \text{从态 1 } (p_1, V_1, \theta_1) \text{ 到态 2 } (p_2, V_2, \theta_2)$$

$$dW = p dV = \frac{X}{V^n} dV$$

$$\begin{aligned} \Delta W &= \int_1^2 \frac{X}{V^n} dV = \frac{1}{1-n} \left(\frac{X}{V_2^{n-1}} - \frac{X}{V_1^{n-1}} \right) = \frac{1}{1-n} \left(\frac{XV_2}{V_2^n} - \frac{XV_1}{V_1^n} \right) \\ &= \frac{1}{1-n} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = \frac{C\theta_2 - C\theta_1}{1-n} \\ &= X \ln \frac{V_2}{V_1} = C\theta \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

$n = 1$, 等温过程

多方过程中的功和热

$$pV^n = X \quad \text{从态 1 } (p_1, V_1, \theta_1) \text{ 到态 2 } (p_2, V_2, \theta_2)$$

$$\Delta W = -\frac{C(\theta_2 - \theta_1)}{n-1} \quad \boxed{n \neq 1} \quad = C\theta \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \boxed{n = 1, \text{ 等温过程}}$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \int_1^2 dU = \int_{\theta_1}^{\theta_2} \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V d\theta$$

$$= C_V(\theta_2 - \theta_1) = \frac{C(\theta_2 - \theta_1)}{\gamma - 1}$$

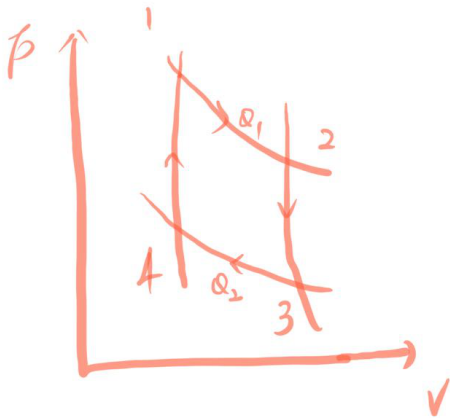
$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W = \left(\frac{1}{\gamma - 1} - \frac{1}{n - 1} \right) C(\theta_2 - \theta_1)$$

$$\text{☞ } n = \gamma \Rightarrow \Delta Q = 0, \text{ 绝热过程}$$

Carnot 循环

循环：初末态相同的过程

Carnot 循环



Carnot 循环

- 等温膨胀：态 1(p_1, θ_1, V_1) 到态 2 (p_2, θ_1, V_2)

$$\Delta W_{1 \rightarrow 2} = C\theta_1 \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \Delta Q_{1 \rightarrow 2} = \Delta W_{1 \rightarrow 2} = C\theta_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- 绝热膨胀：态 2(p_2, θ_1, V_2) 到态 3 (p_3, θ_2, V_3)

$$p_2 V_2^\gamma = p_3 V_3^\gamma$$

$$\Delta W_{2 \rightarrow 3} = -\frac{C(\theta_2 - \theta_1)}{\gamma - 1} = \frac{C(\theta_1 - \theta_2)}{\gamma - 1} \quad \Delta Q_{2 \rightarrow 3} = 0$$

- 等温压缩：态 3(p_3, θ_2, V_3) 到态 4 (p_4, θ_2, V_4)

$$\Delta W_{3 \rightarrow 4} = C\theta_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \quad \Delta Q_{3 \rightarrow 4} = \Delta W_{3 \rightarrow 4} = C\theta_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

- 绝热压缩：态 4(p_4, θ_2, V_4) 到态 1 (p_1, θ_1, V_1)

$$p_1 V_1^\gamma = p_4 V_4^\gamma$$

$$\Delta W_{4 \rightarrow 1} = -\frac{C(\theta_1 - \theta_2)}{\gamma - 1} = \frac{C(\theta_2 - \theta_1)}{\gamma - 1} \quad \Delta Q_{4 \rightarrow 1} = 0$$

Carnot 循环

$$p_2 V_2^\gamma = p_2 V_2 V_2^{\gamma-1} = C \theta_1 V_2^{\gamma-1} = p_3 V_3^\gamma = p_3 V_3 V_3^{\gamma-1} = C \theta_2 V_3^{\gamma-1}$$

$$p_1 V_1^\gamma = C \theta_1 V_1^{\gamma-1} = p_4 V_4^\gamma = C \theta_2 V_4^{\gamma-1}$$

$$\Rightarrow \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{\gamma-1} \Rightarrow \ln \frac{V_2}{V_1} = \ln \frac{V_3}{V_4}$$

整体做功

$$\begin{aligned} \Delta W &= \Delta W_{1 \rightarrow 2} + \Delta W_{2 \rightarrow 3} + \Delta W_{3 \rightarrow 4} + \Delta W_{4 \rightarrow 1} = C \theta_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + C \theta_2 \ln \frac{V_4}{V_3} \\ &= C(\theta_1 - \theta_2) \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

从高温热源吸热

$$\Delta Q = \Delta Q_{1 \rightarrow 2} = C \theta_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

效率

$$\eta = \frac{\Delta W}{\Delta Q} = 1 - \frac{\theta_2}{\theta_1} \quad \text{理想气体温标} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \text{热力学温标}$$