

热力学与统计物理

- 王震宇: zywang2@ustc.edu.cn;
物质楼B楼304; 19956077992;
<http://iqm.ustc.edu.cn>
- 姜娟: jjiangcindy@ustc.edu.cn;
物质楼B楼906; 13170085809
- 程皖林: dzjhdzjh@mail.ustc.edu.cn;
18698654560
- 朱锦宏: zhujinhong@mail.ustc.edu.cn;
13635609206



群名称: 热统2024-课堂号022062.0E

群号: 711370627

课程QQ群
711370627

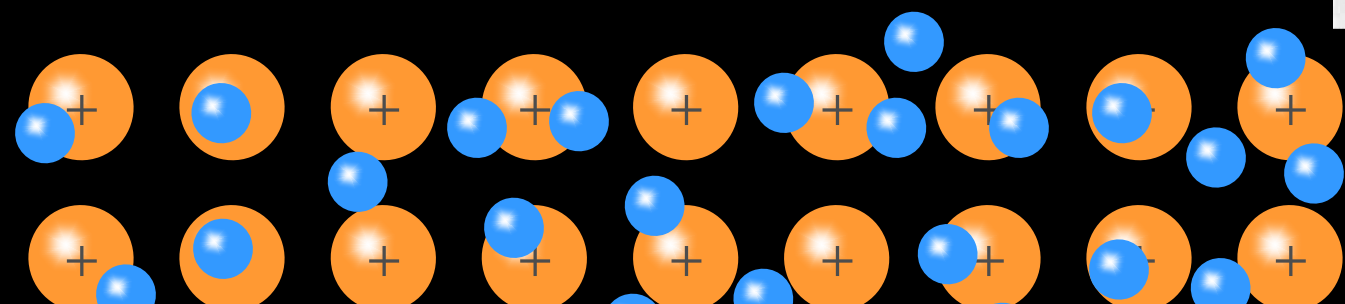
固体中电子的波函数?

电子波函数可以由薛定谔方程求解!

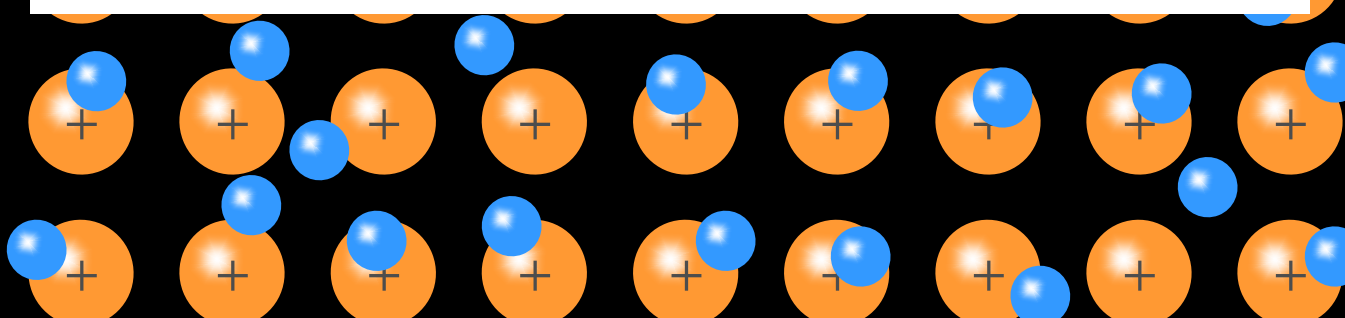


固体中的电子

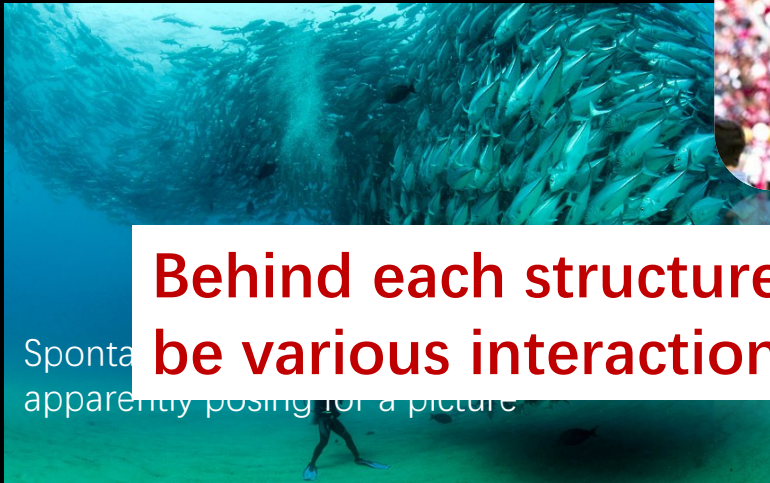
怎么求解??



$$-\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, t) - \sum_{i,j} \frac{Ze^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, t) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, t)$$



More is different

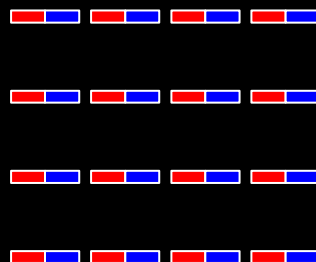
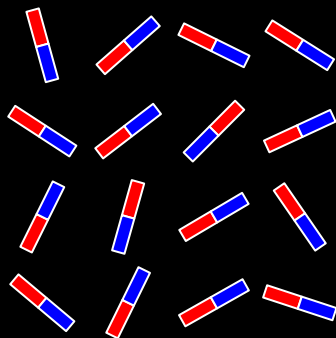


Behind each structure, there must be various interactions!



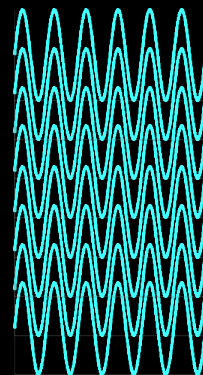
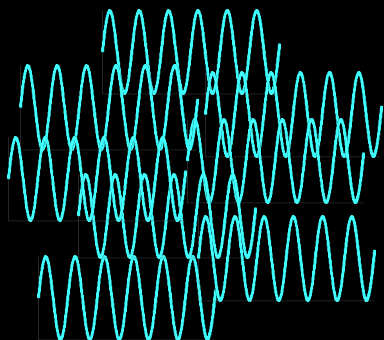
固体中的演生现象

磁性

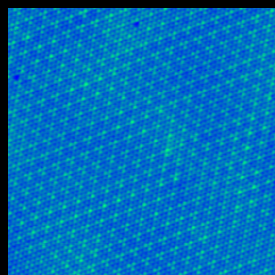


铁磁性

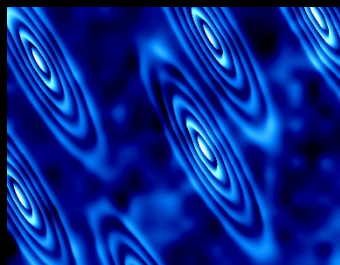
超导体



超导电性



电荷密度波



液晶相

...

热力学与统计物理

➤ 热力学干什么？

研究系统宏观性质之间的关系。

➤ 统计物理干什么？

根据系统之组成粒子的性质来推导宏观材料或辐射的平衡态性质。

顺磁材料的磁化率：
$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{M}{H} = \frac{C}{T}$$

参考资料

- 曹烈兆&周子航, 《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
- 林宗涵, 热力学与统计物理学, 北京大学出版社
- James Sethna, “Statistical Mechanics: Entropy, Order Parameters, and Complexity”, 2nd ed, Oxford
- D. ter Haar, Elements of statistical mechanics, 3rd ed, Butterworth-Heinemann
- Mehran Kardar, Statistical Physics of Particles, Cambridge University Press

记分方法

30% (作业) + 35% (期中: 热力学) + 35% (期末: 统计)

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

作业

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

热力学研究的对象：实际体系、状态参量

- 研究对象（system）

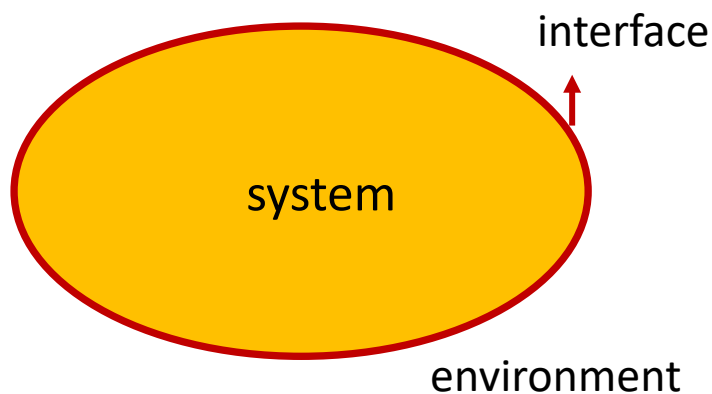
占据某个特定空间内的东西

- 环境/外界（environment/surrounding）

宇宙中对象之外的其它部分

- 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，只考虑短程相互作用。

平衡与系统的分类

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（虚拟的边界）**

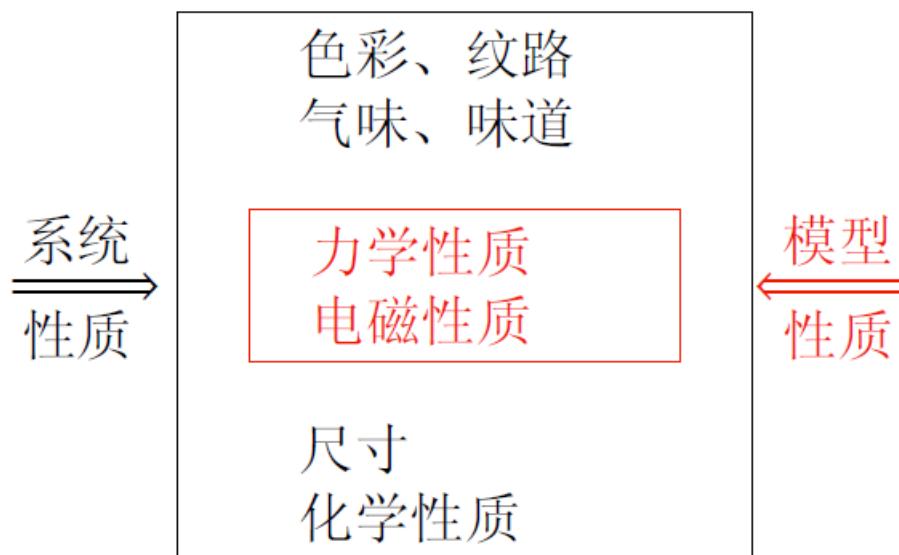
边界可以变形，可以传递能量和物质
具有所有可能的力、热和化学接触
内外达到所有平衡：力学、热学和化学平衡

✓ **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 → 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
- 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

确定体系（或系统）状态的量，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： $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 + \mathbf{v}t$, $\mathbf{F} = Q_1Q_2\mathbf{r}/(\epsilon_0r^3)$, ...

- 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 $K = m\mathbf{v}^2/2$ ；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 → 抽象化 → 简化方程 → 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 r , 速度 v , 力 F 加速度 a , 动量 p 动能 K 、势能 U 哈密顿量 H 压强 p	$r = vt$ $F = ma = \dot{p}$ $E = K + U \equiv C$ $\dot{p} = -\partial_r H$ $\dot{r} = \partial_p H$
电磁学	点电荷, 磁偶极矩, 电磁介质	电量 Q , 电流 I , 磁矩 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 $E = \frac{E \cdot D}{2} + \frac{B \cdot H}{2}$ $\dot{p} = -\partial_r H$
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 $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$

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 r , 速度 v , 力 F 加速度 a , 动量 p 动能 K 、势能 U 哈密顿量 H 压强 p	$r = vt$ $F = ma = \dot{p}$ $E = K + U \equiv C$ $\dot{p} = -\partial_r H$ $\dot{r} = \partial_p H$
电磁学	点电荷, 磁偶极矩, 电磁介质	电量 Q , 电流 I , 磁矩 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 $E = \frac{E \cdot D}{2} + \frac{B \cdot H}{2}$ $\dot{p} = -\partial_r H$
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

热力学的任务

- ① 把温度对体系的各种性质的影响考虑进来
- ② 把热量和其他形式能量之间的转化考虑进来

热力学研究的是实际体系，研究对象具有广泛性。

热力学系统

- 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。
- 在热力学平衡态，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

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，体系各部分的宏观性质在长时间内不发生变化。

- 热力学平衡包括：
力学平衡（电磁学平衡）
化学平衡
相平衡（从化学平衡中分出的）
热平衡（温度不变）
- 热力学平衡是一种热动平衡（微观有变动）
- 非平衡态更常见

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 E ，电偶极矩 P ，电位移矢量 $D = \epsilon_0 E + P$ ；
磁场 H ，磁偶极矩 M ，磁感应强度 $B = \mu_0(H + M)$ ；...
电磁能 $E = E \cdot D / 2 + B \cdot H / 2$ ，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（或摩尔数）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，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 。

大多数广延量和强度量是成对（共轭）出现的：体积和压力，熵和温度，总极化强度和电场强度，总磁化强度和磁场强度等。每一对变量的乘积，如 pV 、 TS 、 PE 、 MH 等都具有能量的量纲，它们又称为共轭变量。

热力学的特点和难点

- 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

➤ 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



➤ 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

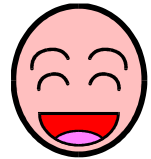
$F = U - TS, G = F - pV, \dots$

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。



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)

1.2 温度：热力学第零定律

温度的直观感受

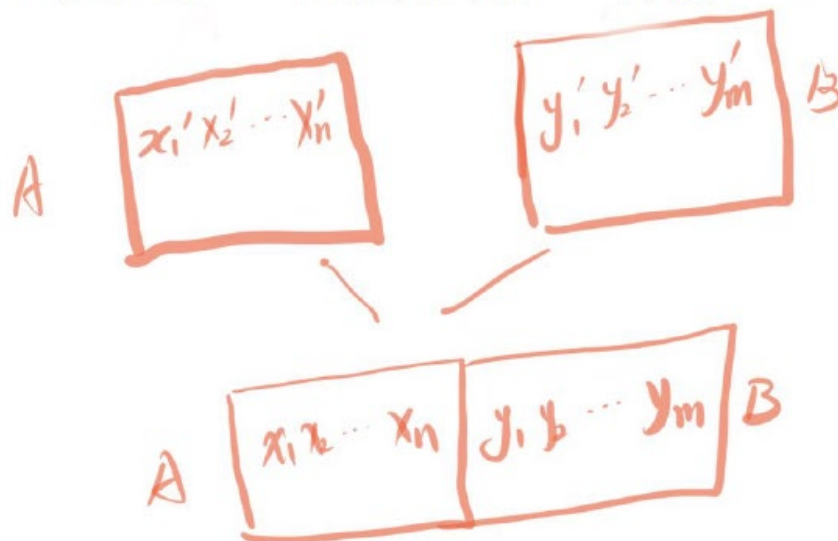
- 温度是描述物体的冷热程度的物理量，直接和感官相连。
- 感官系统可能不准确，并且测量范围太狭窄。
 - 先把双手放在一冷一热、不同温度的水里，过一阵子后同时放到统一盆温水里，双手感觉不同
 - 冬天里相同温度的金属和木头，用手感觉金属更冷
 - 湖面冬暖夏凉
 - 不同的人对冷热感觉不同，没有统一标准
 - ...
- 温度计
 - 原理：温度改变，某些物质的宏观性质发生改变
通过测量某种物质的某些宏观参量 \Rightarrow 温度
 - 不同温度计测量结果之间能否转换？如何转换？
 - 是否存在一个普适的温度？
- 热力学第零定律

热力学第零定律

- 1909 年 Carathéodary 提出：热力学公理化
- Planck 将之大众化
- 1930 年 Fowler 正式确定第零定律这个名字

➤ **热平衡**：有热接触的两个物体，经过足够长时间的演化后达到的状态。

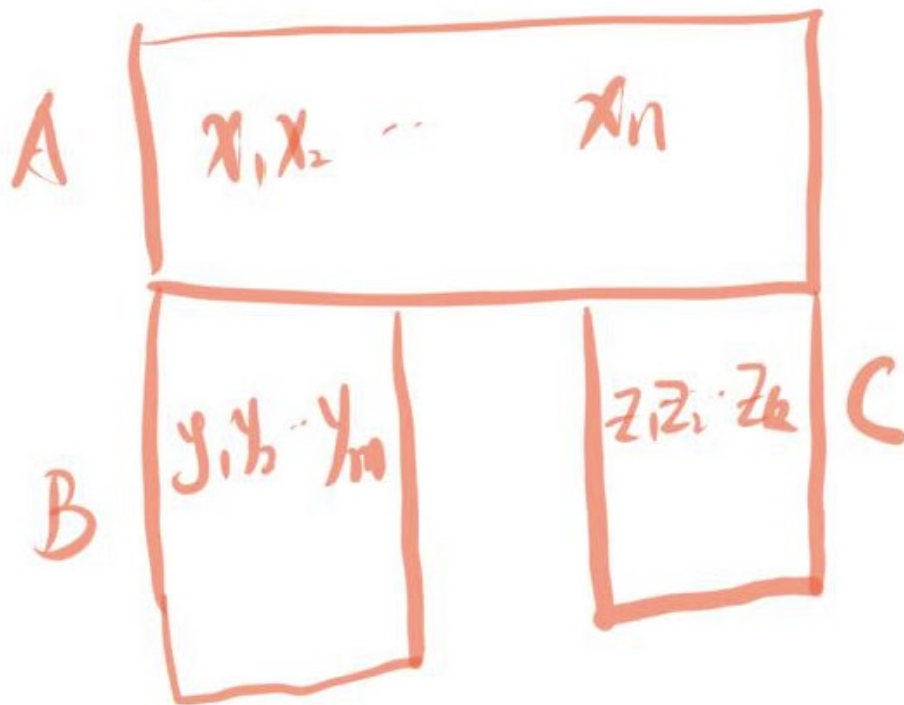
$$A : x'_1, x'_2, \dots, x'_n, B : y'_1, y'_2, \dots, y'_m$$
$$\Rightarrow A : x_1, x_2, \dots, x_n, B : y_1, y_2, \dots, y_m$$
$$F(x_1, x_2, \dots, x_n; y_1, y_2, \dots, y_m) = 0$$



热力学第零定律

- **热平衡**：有热接触的两个物体，经过足够长时间的演化后达到的状态。
- **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

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

Carathéodary 温度定理给出了温度的力学定义

$$\begin{aligned}x_1 &= F_1(x_2, \dots, x_n; y_1, y_2, \dots, y_m) \\ &= a_1(x_2, \dots, x_n)g(y_1, y_2, \dots, y_m) + a_2(x_2, \dots, x_n) \\ &= G_1(x_2, \dots, x_n; z_1, z_2, \dots, z_k) \\ &= a_1(x_2, \dots, x_n)h(z_1, z_2, \dots, z_k) + a_2(x_2, \dots, x_n)\end{aligned}$$

$$f_1(x_1, x_2, \dots, x_n) = \frac{x_1 - a_2(x_2, \dots, x_n)}{a_1(x_2, \dots, x_n)}$$

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

状态方程

- 温度是状态参量、确定温标后，我们可以写出体系的状态函数。
- 在热力学平衡条件下，系统的五类变量并不是独立的，而是有一个函数关系，这个关系就是状态方程：
$$f(\text{几何、力学、电磁、化学、温度变量}) = 0$$
$$f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n, T) = 0$$
- 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。

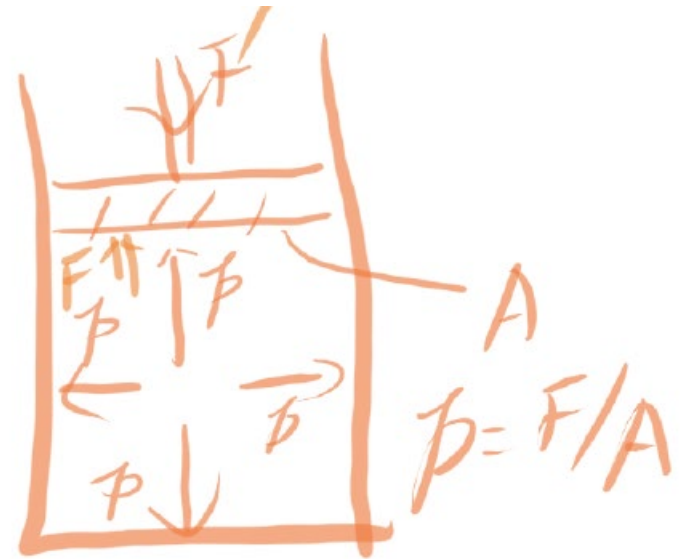
状态方程的例子

- 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 Mariotte；1787 年 Charles，1802 年 Gay-Lussac）
热力学温标： $pV = nRT$
- van der Waals 气体 (1873 年)

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

- Onnes 方程 (1901 年)

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



$A=A'=nRT$, $B, B', C, C' \dots$ 被称为维理系数

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

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

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



➤ 顺磁系统：居里定律

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

二个微分等式

- 对于一个物态方程 $f(x, y, z) = 0$, (单元单相平衡态), 我们可以证明二个重要的微分等式。

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

证明:

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

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

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

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

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

三个状态函数的参量

- 对于一个物态方程 $f(x, y, z) = 0$ ，（单元单相平衡态），我们可以证明二个重要的微分等式。

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

$$x \rightarrow p; y \rightarrow V; z \rightarrow T; f(p, V, T) = 0$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \text{定压膨胀系数, 实验上易测}$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad \text{恒温压缩系数, 实验上易测}$$

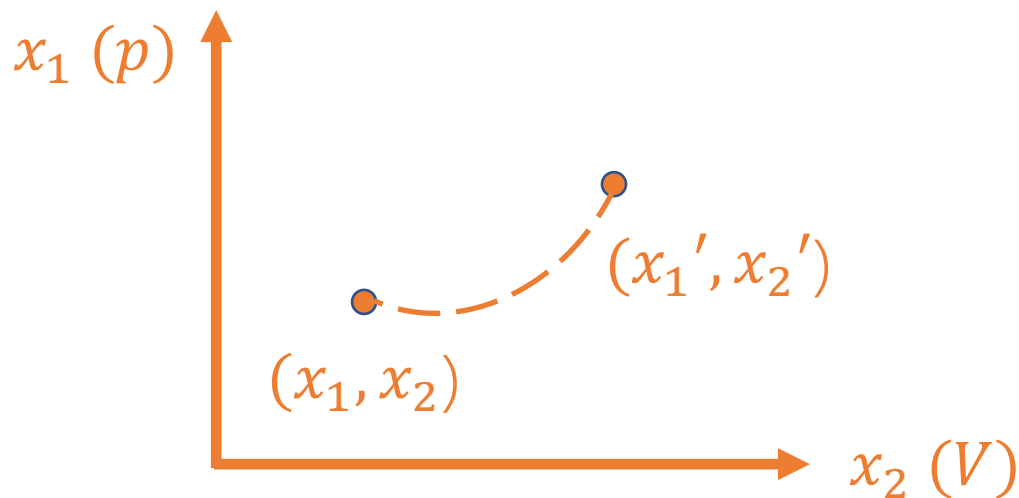
$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad \text{定容压力系数, 理论上易算}$$

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

1.3 过程

状态与过程的图示

- 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。
- 外界约束发生改变 → 系统平衡被破坏 → 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

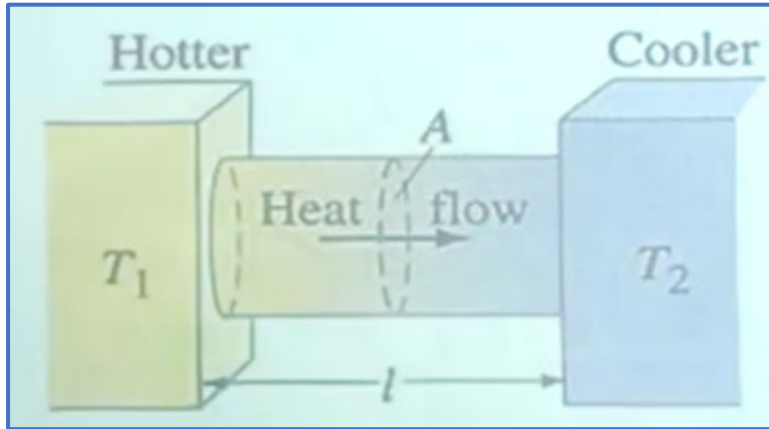


体系与外界的相互作用

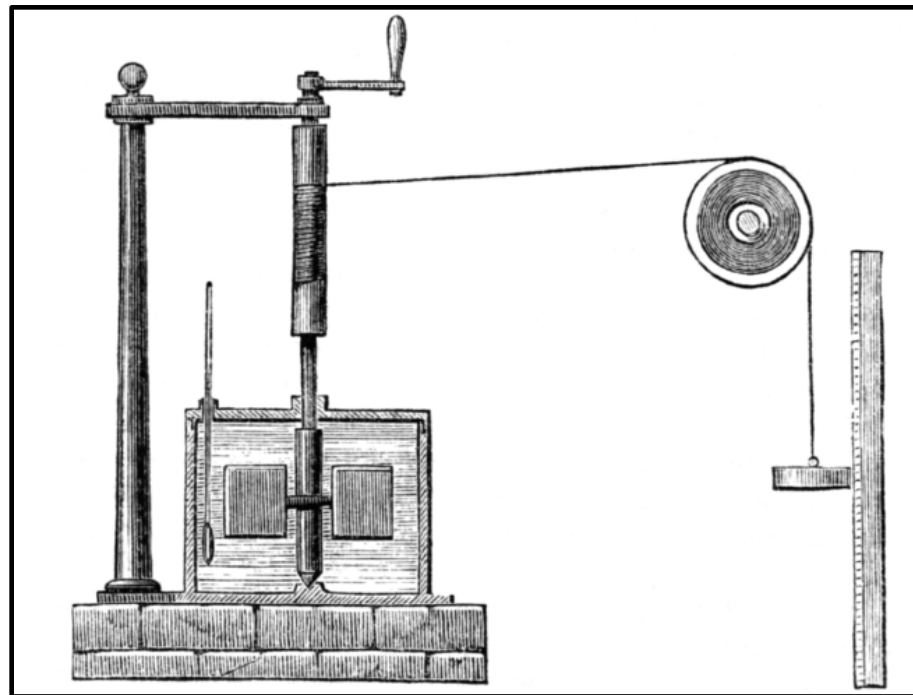
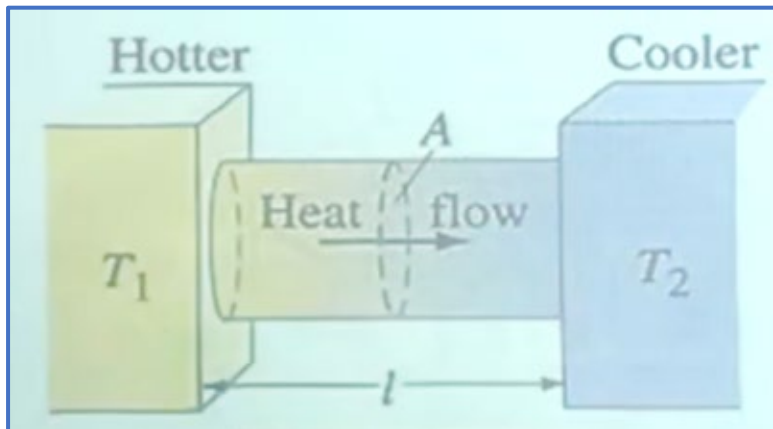
重要的两种过程：绝热做功和传热

- 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
- 传热
 - 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

体系与外界的相互作用



体系与外界的相互作用



1.4 热力学第一定律

- 简单系统中任意两个状态都可以从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。

$$\text{存在一个状态函数 } U, \Delta U = -\Delta W$$

内能的力学定义

- 传热 $\Delta Q = \Delta U + \Delta W$

传热的力学定义

- 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， ΔU 只和初末态有关，和路径无关。
- ✓ ΔQ 和 ΔW 是过程量，和具体发生路径有关。
- ✓ ΔQ 和 ΔW 的符号是人为定义的，我们采取的定义是：系统吸热， $\Delta Q > 0$ ；系统对外做功， $\Delta W > 0$ 。

准静态过程



- 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。
- ✓ 准静态过程是热力学里的一个理想模型，可以用来近似描述实际过程。
- ✓ 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。
- ✓ 无能量损耗：无摩擦准静态过程，力学体系，电磁学体系…

1.5 功的表达式

力学系统: $\Delta W = \mathbf{F} \cdot \Delta \mathbf{r}$; 广义力 \times 广义位移

只考虑外功

- 理想气体

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

$$dW = p dV$$

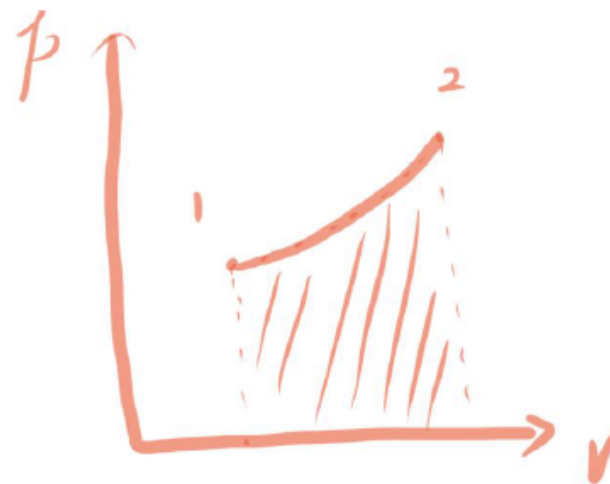
☞ 无摩擦准静态过程中的做功
可以用系统参量表示。

- 弹性棒

$$dW = -F dL$$

- 表面膜

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



功的表达式

力学系统: $\Delta W = \mathbf{F} \cdot \Delta \mathbf{r}$; 广义力 \times 广义位移

电场能量密度 $E = \frac{\mathbf{E} \cdot \mathbf{D}}{2} + \frac{\mathbf{H} \cdot \mathbf{B}}{2}$, $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}$, $\mathbf{B} = \mu_0 (\mathbf{H} + \mathbf{M})$

● 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

$$\begin{aligned} dW &= -(\varepsilon_0 V \mathbf{E} \cdot d\mathbf{E} + \mathbf{E} \cdot d\mathbf{P}) = -\mathbf{E} \cdot d[(V \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P})] \\ &= -\mathbf{E} \cdot d(V \mathbf{D}) \quad -\mathbf{E} \cdot d(V \mathbf{P}) \end{aligned}$$

一般系统: $dW = \sum_i y_i dX_i$, 其中 X_i 广延量, y_i 强度量

$$y_i: p, -\sigma, -\mathbf{H}, -\mathbf{E}, -\mathbf{F} \quad X_i: V, A, \mathbf{M}, \mathbf{P}, L$$

Heat is energy transferred from one body to another owing to a difference in T.

1.6 热量计算：热容

$$\Delta Q = \Delta U + \Delta W \quad \delta Q = dU + \delta W \quad \text{元过程表达式}$$

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

- 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
- 这里热容完全是宏观参量。统计物理中我们可以发现热容的值和粒子微观运动息息相关。

等容热容和等压热容

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

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

➤ 勒让德变换给出另一个状态函数，焓： $H = U + pV$ 。

➤ 理想气体的内能与焓只是温度的函数：

$$dQ = dU + pdV = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV + pdV = C_V dT + pdV$$

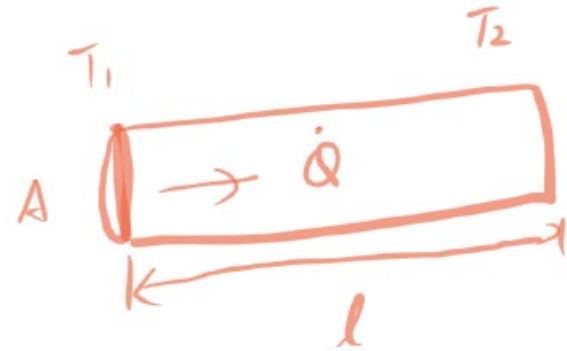
✓ 其它系统可以定义类似的热容。例如，磁学系统可以定义：
等磁场热容 C_H ，或者等磁矩热容 C_M

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（温差不大时候）

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

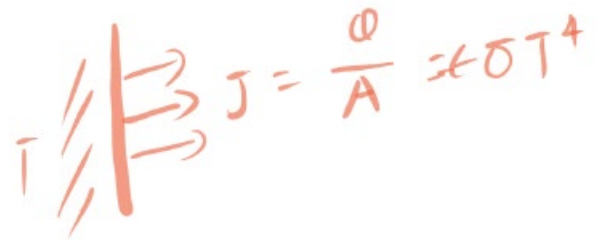


$$J_Q = -\kappa \nabla T$$

- 热对流
- 热辐射

Stephan-Boltzmann 定律

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



1.7 理想气体的Carnot 过程

理想气体的状态方程

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

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

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

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

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \gamma(T) \quad \boxed{\text{可通过声速确定}}$$

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

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

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: $n = 1, pV \propto T \propto \theta \equiv \text{const}$
- 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功和热量。热力学温标只是把 $C\theta$ 改为 nRT

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

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

$$\Delta W = \int_1^2 \frac{X}{V^n} dV = \frac{1}{1-n} \left(\frac{X}{V_2^{n-1}} - \frac{X}{V_1^{n-1}} \right) = \frac{1}{1-n} \left(\frac{XV_2}{V_2^n} - \frac{XV_1}{V_1^n} \right)$$

$$= \frac{1}{1-n} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = \frac{C\theta_2 - C\theta_1}{1-n}$$

$$= X \ln \frac{V_2}{V_1} = C\theta \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$n = 1$, 等温过程

多方过程

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

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

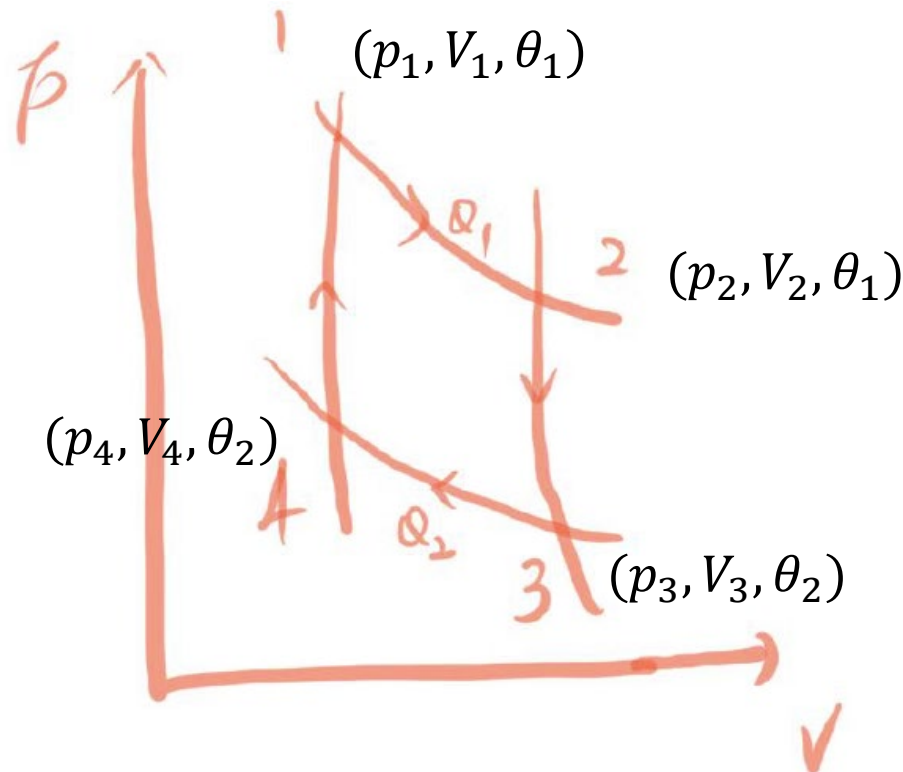
$$\begin{aligned} \Delta U = U_2 - U_1 &= \int_1^2 dU = \int_{\theta_1}^{\theta_2} \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V d\theta \\ &= C_V (\theta_2 - \theta_1) = \frac{C(\theta_2 - \theta_1)}{\gamma - 1} \end{aligned}$$

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

✓ $n = \gamma$ 可得 $\Delta Q = 0$, 绝热过程

Carnot循环

- 循环：体系从某一状态出发，经一系列变化又回到原状态
- Carnot循环：由四个准静态过程组成



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)

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

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

- 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

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