

热力学统计物理

Thermodynamics and Statistical Physics

—— 关于热现象的理论

物理与电子信息学院
2023.8.29

==== 绪 论 ====

Exordium

一、简介

Introduction

【课程名称】： 热力学统计物理

【课程类型】： 物理系本科必修课

【学时学分】： 68学时/4节周, 4学分

【理论基础】： 热学、理论力学、量子力学

【上课时间】： 星期二(下午6,7)、四(晚11,12)

【上课地点】： 2070105

【辅导课】： 待定

超星学习通

<https://mooc1.chaoxing.com/mooc-ans/course/218878664.html>

2021级拔尖班

邀请码: 89504638

手机APP首页右上角输入



二、课程内容：(三大模块)

Course content

- (1) 热力学部分(40% 1-4章);
热力学定律与函数、相变
- (2) 统计物理学(60% 6-10章);
微观态、经典统计、量子统计
- (3) 非平衡统计物理学(自学)玻尔兹曼方程
计算统计物理学(自学)布朗运动、随机过程

热力学: 宏观的、唯象理论

统计物理: 微观的、唯理的理论

三、课时安排 Hour arrangement

第一章	热力学的基本规律	(9)
第二章	均匀物质的热力学性质	(7)
第三章	单元系的相变	(7)
第四章	多元系的复相平衡和化学平衡	(7)
第五章	不可逆过程热力学简介*	

热力学 48%

第六章	近独立粒子的最概然分布	(8)
第七章	玻耳兹曼统计	(8)
第八章	玻色统计和费米统计	(6)
第九章	系综理论	(6)
第十章	涨落理论	(3)
第十一	非平衡态统计物理初步*	

统计物理 52%

四、课程特点

Course characteristics

热力学与统计物理学：**宏观理论与微观理论**结合。
统计物理部分与当代物理学前沿的很多内容结合较紧。

- **数学**：要用到微积分、偏微商等知识；
补充一些**概率论**方面知识。
- **注意**：把握好物理模型的构建；
概念之间的相互关系；
重点领会物理思想和物理方法。

五、教学目的和意义 Teaching purpose and significance

【教学目的】

Teaching purpose

- 1. 认识规律：**系统全面认识宏观物体热现象及其相关现象的规律；掌握热力学的基本规律和统计物理的基本理论；
- 2. 掌握方法：**热统两种不同研究方法，初步建立分析微观世界的思路和方法，加深对物质热性质的理解，进一步培养辩证唯物主义世界观；
- 3. 能力培养：**抽象思维、逻辑推理、空间想象能力和自学能力、探索与创新能力、合作意识和合作精神；
- 4. 打好基础：**培养综合运用知识去分析和解决实际问题的能力，为本专业后续课程（材料物理和固体物理....）打下良好基础。

【学习意义】

Learning significance

- **应用广泛**：热统是一门基础科学。是固体、液体、气体、等离子体理论和激光理论的基础之一。其概念和方法在原子核和基本粒子中也有许多应用，日益广泛地渗透到化学、生物学等学科中去。

- **最新进展**：特别是近年来，出现许多鼓舞人心的进展。各态历经理论、非线性化学物理、随机理论、量子流体、临界现象、流体力学以及输运理论等方面的新成果，使这门学科发生了革命性的变化。

- **发展潜力**：可以预见，随着科学技术的迅速发展，热力学与统计物理学这门学科将更加生机勃勃。

六、课程重点、难点

Key points and difficulties of the course

【第一章】 热力学的基本规律：(红色表示热学中学过)

重点：热力学第一、二、三定律。

难点：熵增加原理。

【第二章】 均匀物质的热力学性质：

重点：内能、焓、自由能、Gibbs函数全微分。

难点：麦氏关系的应用。

【第三章】 单元系的相变：

重点：热动平衡判据，开系的热力学基本方程。

难点：单元系复相平衡条件。

【第四章】 多元系复相平衡和化学平衡：

重点：热力学函数和方程。

难点：复相平衡和化学平衡条件。

【第六章】 近独立粒子的最概然分布

重点：三种分布。

难点：系统微观运动状态。

【第七章】 Boltzman统计：

重点：热力学量的统计表达式。

难点：Maxwell速度分布律。

【第八章】 Bose和Fermi统计：

重点：热力学量的统计表达式。

【第九章】 系综理论：

重点：微正则、正则和巨正则分布热力学公式。

难点：相空间。

【第十章】 涨落理论：

重点：涨落的准热力学理论。

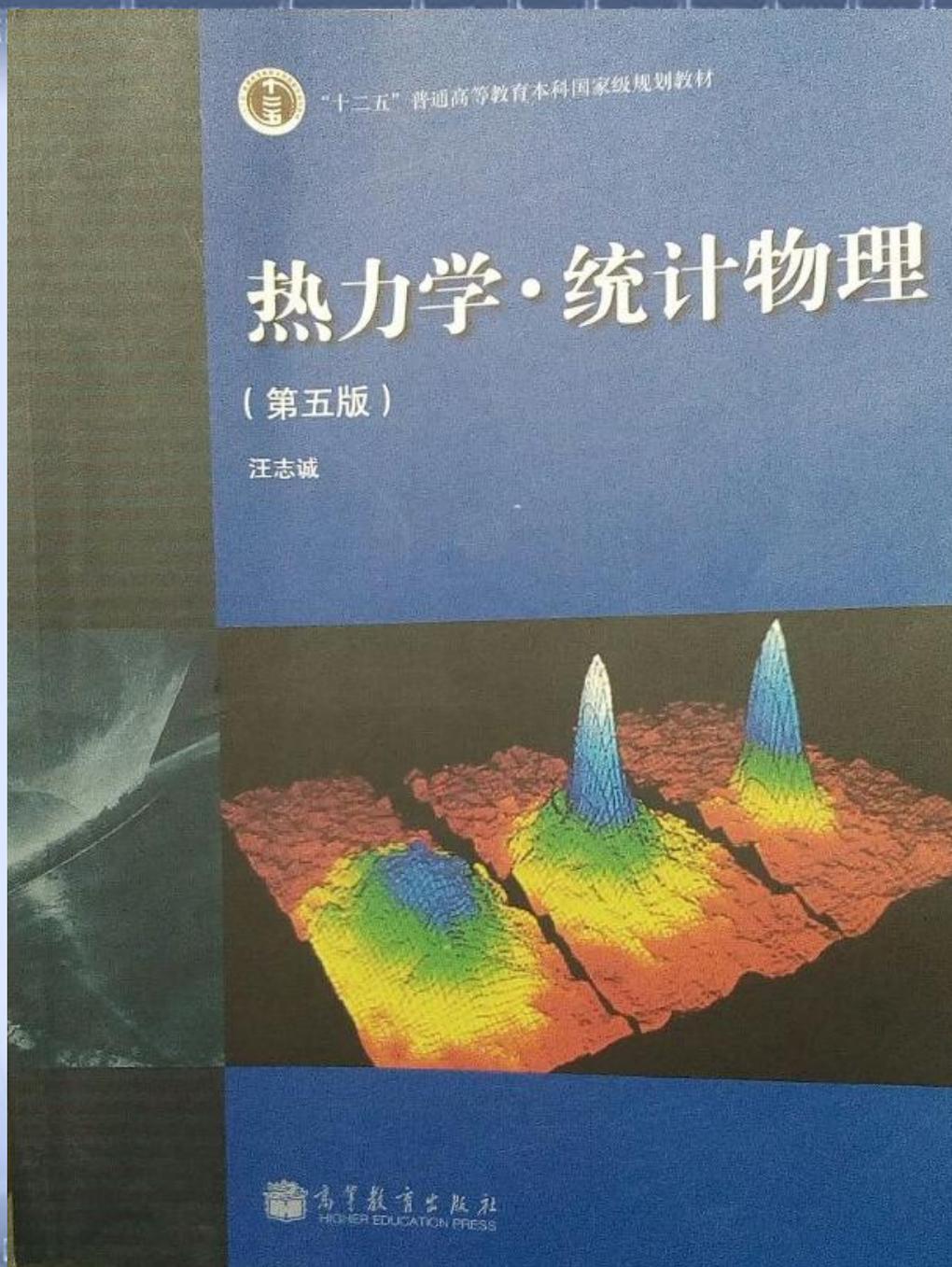
难点：布朗运动。

七、使用教材

Teaching textbook

热力学·统计物理

汪志诚



八、参考书目

Reference Books

1. 梁希侠、班士良：统计热力学，科学出版社. 2008
2. 丁淦，郝柏林,边缘奇迹:相变和临界现象，科学出版社，2005
3. 王诚泰，统计物理学，清华大学出版社，1991
4. 汪志诚，《热力学与统计物理》学习辅导，高等教育出版社
2011
5. 费曼，《费曼物理学讲义》，上海科技出版社，2004
6. 别莱利曼，《趣味物理学》，湖南教育出版，1999
7. 苏汝铿：统计物理学(第二版)，高等教育出版社(2004)
8. 张启人，统计力学，科学出版社(2002)

课程网站： <http://physics.ahnu.edu.cn/jxkc/retong/index.htm>

超星学习通： <http://i.mooc.chaoxing.com/space/index.shtml>

九、课程考核办法

Cours examination method

考核方式		频次	权重比例	分值	总评	
过程性考核	平时表现	平时作业	8次	20%	20	100分
		出勤	10次	5%	5	
		课堂表现	10次	5%	5	
	期中考试	1次	20%	20		
期末考试	闭卷考试	1次	50%	50		
备注						

十、新学期的要求与希望

Requirements and hopes
of the new semester

【几点要求】：

- 1、不准迟到、早退；
- 2、不准上课接听手机；
- 3、不准无故旷课；
- 4、不准拖欠作业。
- 5、按时上课，认真听讲，完成作业，搞好预习复习

【一点希望】：

希望每位同学通过本学期的认真学习，真正掌握好该门学科的基本理论知识和基本技能，学期结束之时，顺利过关。

1. 数学

① 多元复合函数的微分(附录A)

- a) 偏导数与全微分
- b) 隐函数、复合函数
- c) 雅可比行列式
- d) 完整微分条件和积分因子

② 概率基础知识(附录B)

统计物理学常用的积分形式(附录C)

2. 物理学

- ① 热学
- ② 分子运动论
- ③ 原子物理学
- ④ 量子力学

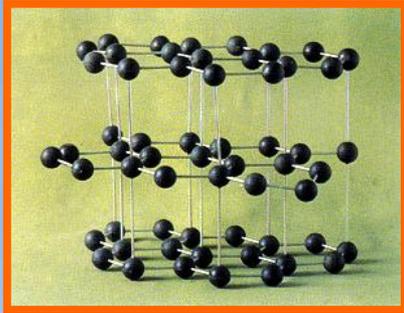
十二、研究对象

Research object

热统研究的对象：大量做无规则运动的微观粒子构成的宏观物质系统。

空间尺度

宇宙尺寸 10^{27}m (哈勃半径)
微观粒子 10^{-15}m (夸克等)
大小跨越42个数量级



时间尺度

宇宙年龄--- 10^{18}s

微观粒子寿命 10^{-24}s ;

宇宙各层次的尺寸(单位m)

10^{26}	宇宙
10^{20}	银河系
10^{12}	日地距离
10^6	地球半径
10^0	人, 一般尺度物品
10^{-3}	尘埃
10^{-6}	细胞、大分子、分子
10^{-10}	原子
10^{-15}	原子核
10^{-18}	基本粒子

物理学研究的最大对象

——宇宙

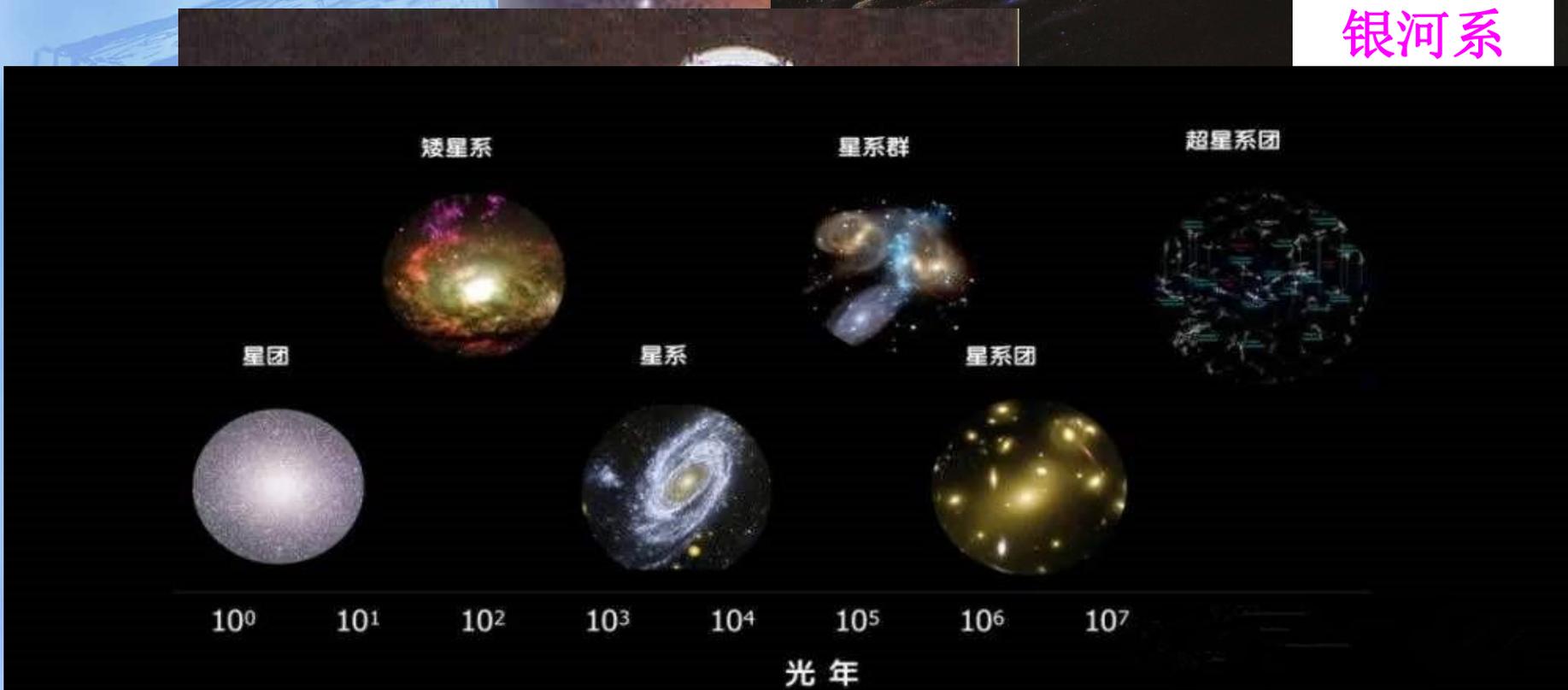
宇宙起源于大爆炸

宇宙的半径约 150亿光年

用望远镜观察宇宙

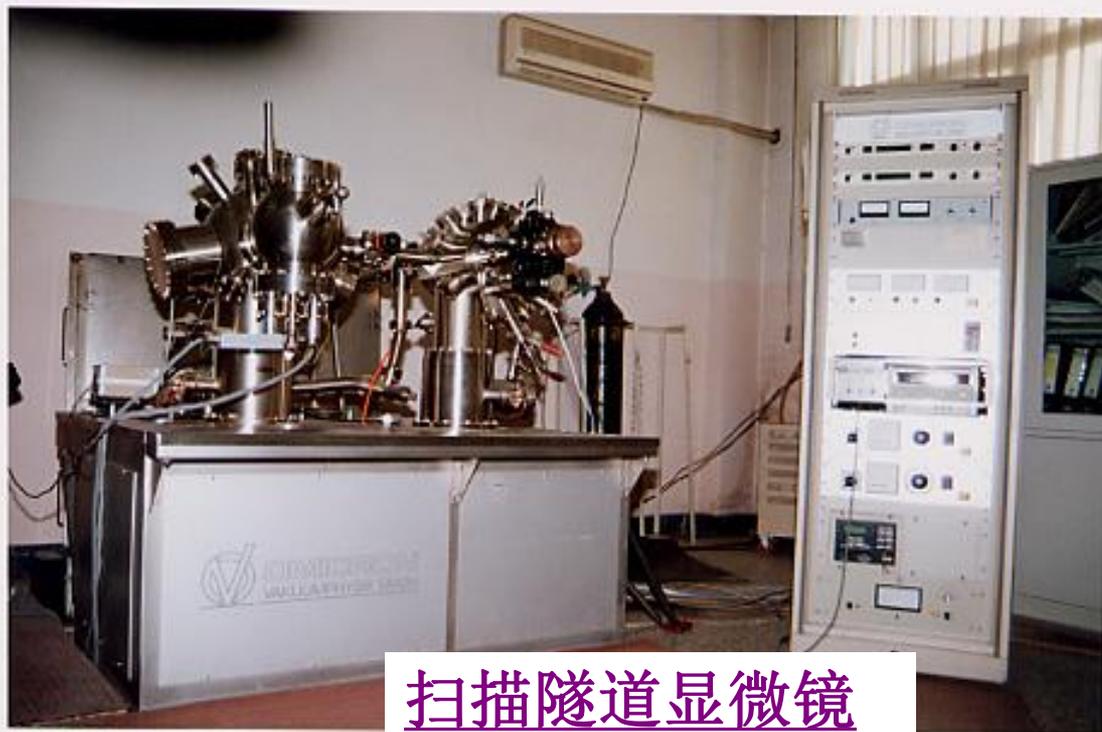


银河系



➤ 物理学研究的最小对象 —— 微观粒子

研究微观粒子
的工具



扫描隧道显微镜

普通显微镜

➤ 物理学各学科的分类

按学科建立时间划分：

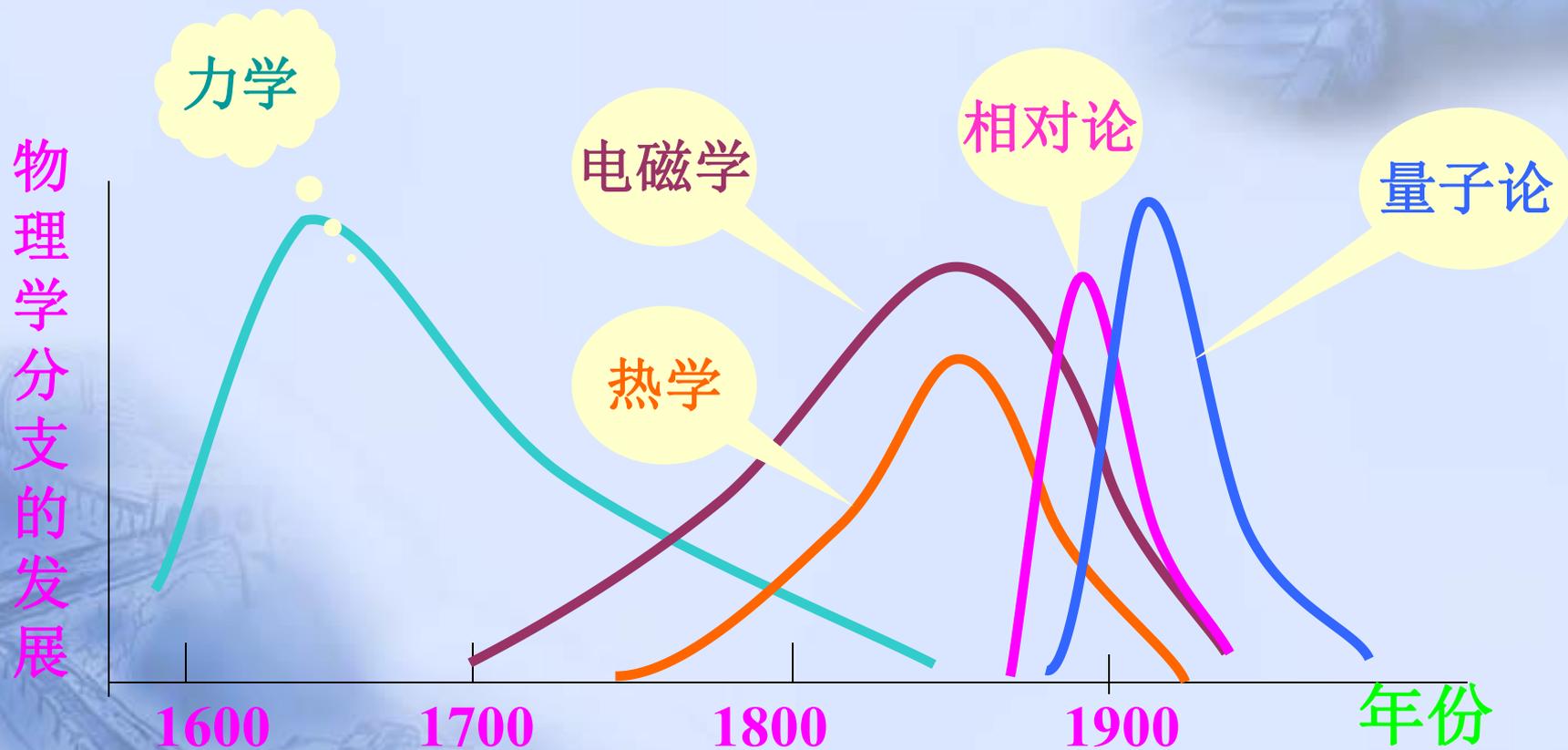
- 经典物理学
- 近代(现代)物理学

按学习顺序划分：

- 普通物理
- 理论物理

- 狭义相对论和广义相对论
- 原子物理学
- 量子力学→量子场论→量子信息
- 量子光学
- 力学 (一下) 理
- 理论力学(分析力学) (二下)
- 热力学统计物理学(三上)
- 电动力学(三上)
- 量子力学 (三下)
- 固体物理学 (三下)

普通物理学



十三、热统与其它学科的关系

Relationship between thermal ** and other disciplines

► 按研究对象的数量来划分

单体、少体、多体

物体数量	学科名称	研究对象	运动规律
单体	力学(包括经典力学、理论力学)、热学、电学、光学、原子物理学、电动力学等	单个物体, 包括: 星球、实体、微观粒子(原子分子、电子等)	牛顿运动规律
少体	量子力学、相对论	两个或三个微观粒子、天体	量子力学理论、相对论理论
多体	热力学统计物理	以摩尔量级为单位的粒子组成的宏观物质系统	热力学统计物理理论

► 按研究对象的大小来划分:

宇观、宏观、微观

物体数量	学科名称	研究对象	运动规律
宇观	天体物理、相对论	宇宙、天体、星球	牛顿运动规律、相对论
宏观	力学(包括经典力学、理论力学)、热学、电学、光学、电动力学、热力学	宏观物体	牛顿运动规律、电磁学、光学、热力学理论等运动规律
微观	原子物理学、量子力学、统计物理	单个微粒、多个微粒、或摩尔量级微粒组成的宏观系统	量子理论、统计物理理论

一)热统的研究任务

【研究任务】 两者都是研究热运动的规律,研究与热运动有关的物性以及宏观物质系统的演化。

二)热统的研究对象、方法

生活中所接触的宏观物体是由大量微观粒子构成的,并且这些微观粒子不停地进行着无规则的运动。

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】 大量做无规则运动的微观粒子构成的宏观物体。

【研究方法】

1、热力学方法(宏观理论)

2、统计物理方法(微观理论)

2.1 热力学研究内容

- 研究热、功、能相互转换过程中所遵循的规律。

广义来说：

- 研究体系宏观性质之间的关系；
 - 研究物理变化和化学变化过程中发生的能量效应；
 - 研究在一定条件下某种过程能否自发进行及进行的程度，即研究变化的方向和限度的问题。
-
- 总之，热力学是研究体系宏观性质变化之间的关系。

2.2 热力学方法(宏观理论、唯象)

研究方法

基础：大量实验观察事实

总结：基本宏观规律
(热力学基本定律)

采用：数学推证、演绎推理

得出：基本理论、宏观物性

检验：实验验证、应用

研究热现象的**宏观理论**，不涉及物质的微观结构，而是从**能量转化**的观点出发，依据大量实践中总结出来的基本**宏观定律**，运用严密的逻辑推理而形成的一套完整的热现象理论。

□ 实验现象

归纳

热力学基本定律

演绎

宏观物性

2.3 热力学方法优缺点

优点:

- 具有较高的 **可靠性、普遍性**

缺点:

- 不涉及具体**结构**和**微观性质**，无法研究**物质特殊性** (结合实验才能得到具体物性);
- 不能揭示热现象本质，不能解释涨落现象。

2.4 科学家的贡献



伟大的物理学家**爱因斯坦**指出：

- “热力学使用的是**分析方法**，而不是综合方法。
- 形成它们的基础和出发点的元素，不是用假说构造出来的，而是在**经验中发现的**。
- 它们是自然过程的**普遍特征**，即**原理**，这些原理给出了各个过程或者它们的理论表述所必须满足数学形式的判据。
- 热力学就是力图用分析方法从永动机不可能这一普遍经验得到的事实出发，推导出一些为各个事件都满足的必要条件。”

2.5 统计物理方法(微观理论、唯理)

实验、观察

提出微观模型、基本假设(等概率原理)

孤立系、
平衡态

统计平均: $\text{宏观量} = \langle \text{微观量} \rangle$

从单个粒子遵从的力学规律出发, 求系统平均

总结理论

实验验证

微观粒子力学量

统计平均

宏观物理量

2.6 统计物理方法优缺点

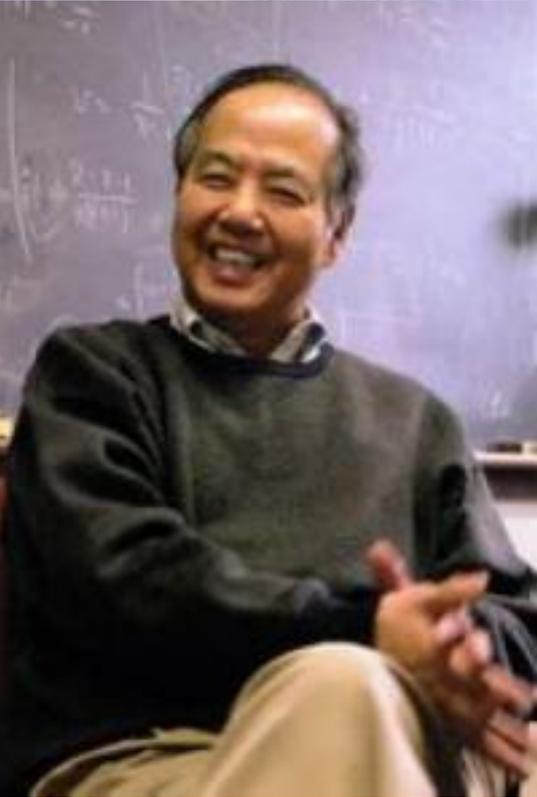
优点:

- 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；
- 它能深刻揭示热现象的本质，能研究不同物质的具体性质；
- 可解释涨落现象。

缺点:

- 复杂性；
- 借助**微观模型**，结果带有近似性。

2.7 科学家的贡献



李政道 华裔物理学家，1957年获诺贝尔物理学奖，指出：

- “统计物理是理论物理中**最完美的科目**之一，因为它的基本假设是**简单的**，但它的应用却十分**广泛**。
- 物理学**的研究目的**是探求自然界的基本原理。
这种**基本原理**是**简单的**；
其**数学表达形式**也**不一定复杂**；
但其**研究的领域**一定**很广泛**；
统计物理就具备这一**特点**。

三)研究方法的比较

两者虽然任务、对象相同，但研究方法各不相同。

【热力学】 是热运动的**宏观理论**。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】 是热运动的**微观理论**。统计物理从宏观物质是有大量微观粒子构成的这一事实出发，认为热现象是微观粒子热运动的宏观表现，物质的宏观性质是大量微观粒子运动的**集体表现**。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。

四) 两种研究方法的优缺点总结

【优点】：

热力学 ---具有较高的可靠性和普遍性；

统计物理---深入到热运动本质，它能把热力学中的三个相互独立的基本定律归结为一个基本的统计原理，阐明这三个定律的统计意义，解释涨落现象，求出具体物质特性。

【缺点(局限性)】：

热力学 ----从热力学理论不能导出具体物质的具体特性，不能解释宏观性质的涨落。

统计物理----对物质的微观结构所作的只是简化模型假设，所得结果是近似的。

【注意】 对于宏观的、含有大量粒子的系统，二者能给出相同的结果，即高度可靠的热力学为统计物理学作严格的检验，而统计物理学则赋予热力学以更深刻的含义。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.

十五、热统发展简史

Brief history of thermal ** development

- **热学**（汉语拼音：**Rexue**；英语：**Heat**），研究物质处于热状态下有关性质和规律的物理学分支学科。热学起源于人类对冷热现象本质的探索。人类生存在季节交替、气候变幻的自然界中，冷热现象是人类最早观察和认识的自然现象之一。对热本质及热现象的认识，经历了漫长的、曲折的探索过程。
- 热学的**宏观理论**是**热力学**
微观理论是**统计物理学**
- **热力学与统计物理**从建立到现在已经有一百五十多年历史了。

15.1 热力学 (Thermodynamics)

全称:热动力学。自然科学一个分支; 研究热现象中物态转变和能量转换规律的科学;

主要研究: 热量和功之间的转化关系。

从能量转化观点来研究物质的性质;

揭示能量从一种形式转换为另一种形式时遵从的宏观规律, 不涉及物质的微观结构和微观粒子的相互作用。

一种唯象的宏观理论。

高度的可靠性和普遍性。

15.2 热力学发展历程

Development of Thermodynamics

1. 热力学早期发展概况

● 热力学思想的萌芽

古人对热现象的认识、理解及探索，公元前，**中国**和西方都出现了热学领域的早期学说。

1)公元前2000年，中国已有气温反常的记载。

2) 中国战国时代(公元前770-221)，邹衍创立**五行学说**：金、木、水、火、土。

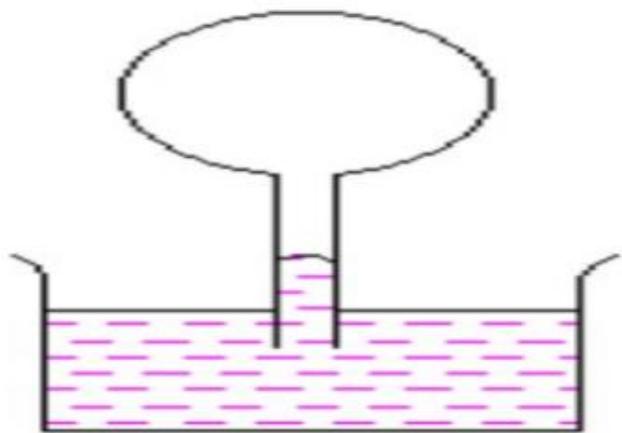
3)公元前384-322 亚里斯多德在泰勒斯、阿那克西曼德、赫拉克利特、恩培多克勒等人基础上提出**四元素说**：水、气、火、土

4)16、17世纪这种观点才被**三要素(水、土、火)**取代

● 热力学的早期研究

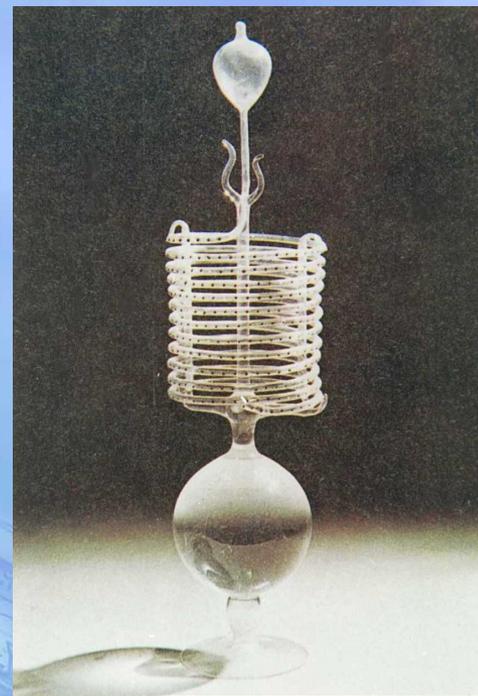
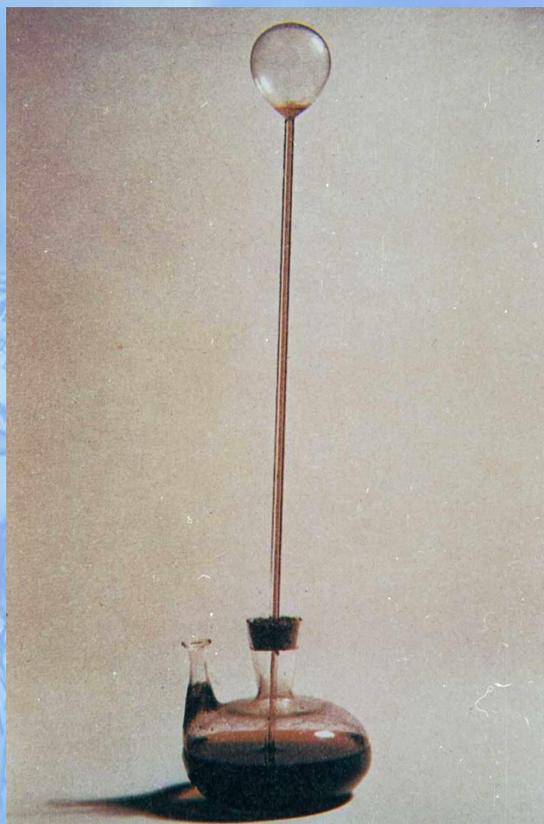
(1) 热力学的研究历史可追溯到17世纪

1592-1600 伽利略制作了第一个空气温度计，开始对物体的冷热程度进行定量的测定，预示着“测温学”的萌芽。



伽利略测温仪

伽利略最早的温度计



弯管温度计

(2)关于“热量”本质的研究

【两种观点】 实用温度计诞生，热学研究走上了实验科学的道路。随着研究深入人们开始考虑热的本质问题。古希腊时代就有两种学说：

【观点一：热质说】 热科学的实验发展以后，不少学者认为热是一种元素的说法，即**热质说**。

【观点二：运动学说】 与热质说相对立，认为**热是物质运动的一种表现**。代表有：

- a) 1620年**培根** 根据摩擦热效应事实提出了“热是运动”学说；
- b) 1746年**罗蒙诺索夫** 论文《论热和冷的原因》批判当时的热质说，认为热是分子运动的表现。这些观点未被人们重视。
- c) 1798年，**伦福特伯爵**制造枪管时，发现切削下来的碎屑温度很高。材料和车刀温度都不高，他们包含的热质应该有限的，高温的工件和碎屑所含热质从何而来呢？
- d) 1799年**戴维**做了一个实验，用钟表机件作动力，在真空中使两块冰相互摩擦，整个设备都处于 -2°C 的温度下，结果冰融化了，得到 2°C 的水。热质说无法解释。但在当时由于能量转换的观点没有建立起来；**还无法彻底推翻热质说**。

(3) 18世纪，“测量学”有较大突破

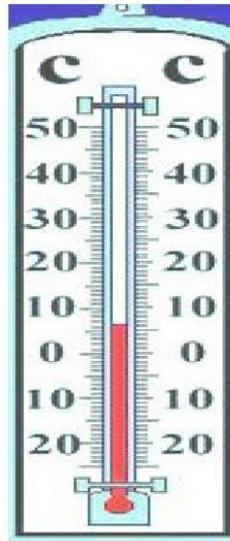
整个17世纪，没有制作出可重复性、可供正确测量的温度计、温标。最有价值的工作在18世纪开始：

1709 华伦海特制成酒精温度计，1714年建立华氏温标；

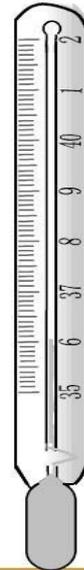
1742年 摄尔修斯建立摄氏温标(百分温标)(当初设冰水温度为100度，水沸点0度，同事斯勒默尔建议倒过来标定)

温度计

常用的温度计有：



家庭用寒暑表



医用体温计

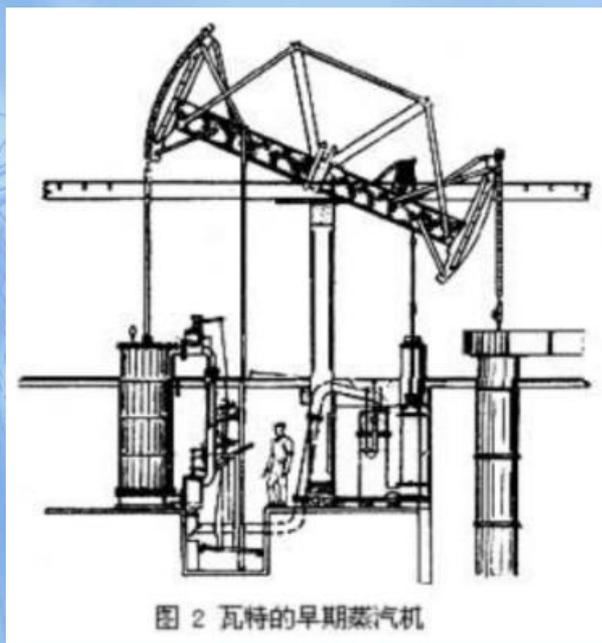
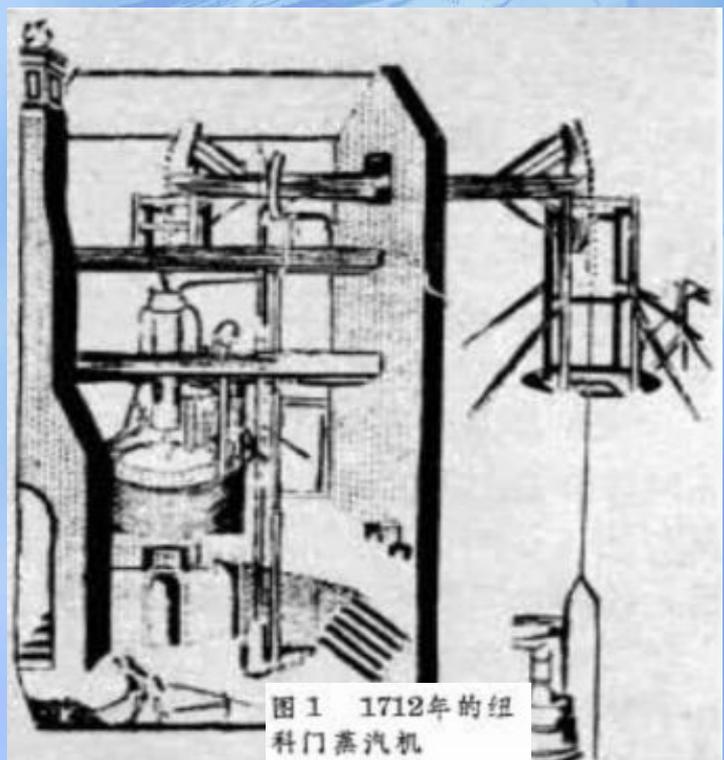


实验室用温度计

(4) 热科学的发展

蒸汽机广泛使用，促使人们对水蒸气热力学性质、改善蒸汽机性能进行研究，**推动热科学**的发展。

- **1760-1830年 工业革命**推动了生产力、社会进步；科技成就空前辉煌：力学、热、电磁、光及数学都有丰硕成果。特别是蒸汽机的发明及应用，直接**促进了热机理论**的研究。



2. 热力学理论发展三个阶段

1. 经典热力学

2. 非平衡态热力学(1930's)

3. 现代热力学

1. 经典热力学

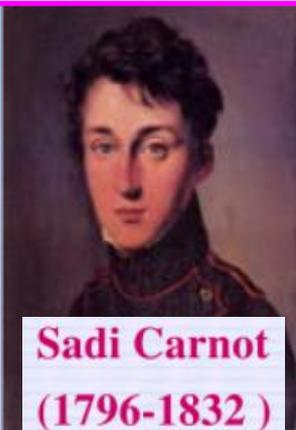
1824年：卡诺定理，卡诺(Carnot)

1840年：热力学第一定律，能量守恒定律 迈尔(Mayer) 焦耳(Joule)

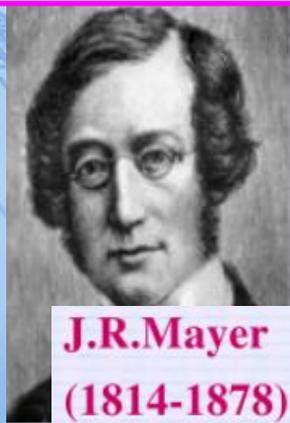
1850年：热力学第二定律、熵增加原理 克劳修斯(Clausius)开尔文(Kelvin)

1906年：热力学第三定律，能斯特定理，能斯特(Nernst)

1939年：热力学第零定律，第零定律比起其他任何定律更为基本，但直到二十世纪三十年代前一直都未有察觉到有需要把这种现象以定律的形式表达。第零定律是由英国物理学家拉尔夫·福勒于1939年正式提出，比第I、II定律晚了80余年，但是第零定律是后面几个定律的基础，所以叫做热力学第零定律。



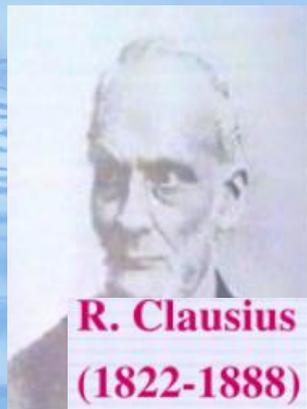
Sadi Carnot
(1796-1832)



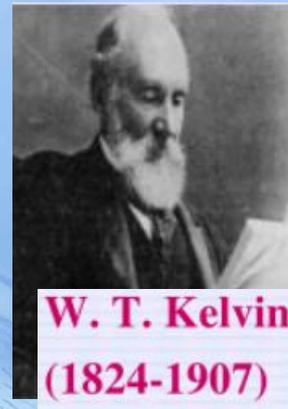
J.R.Mayer
(1814-1878)



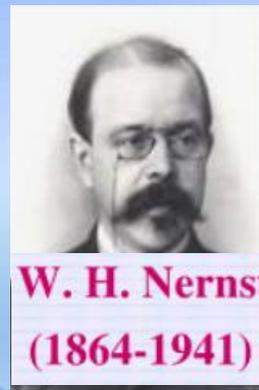
J.P.Joule
(1818-1889)



R. Clausius
(1822-1888)



W. T. Kelvin
(1824-1907)



W. H. Nernst
(1864-1941)

经典热力学特点

不涉及时间与空间；以平衡态、准静态过程、可逆过程为模型；
经典热力学 ----> 静热力学

2. 热力学理论发展三个阶段

1. 经典热力学

2. 非平衡态热力学(1930's)

3. 现代热力学

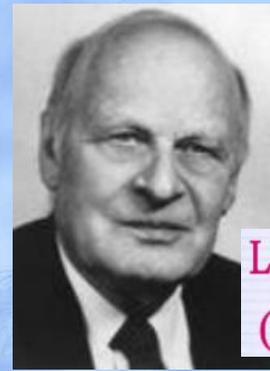
2. 非平衡态热力学(1930's)

(1) 线性非平衡态热力学

1968年昂萨格(Onsager)诺贝尔奖

(2) 非线性非平衡态热力学

1977年,普林高金(Prigogine)诺贝尔化学奖



Lars Onsager
(1903-1976)



Ilya Prigogine
(1917-2003)

3. 现代热力学

(1) 工程热力学

(2) 有限时间热力学

.....

3. 热力学四大定律发展史

第一阶段：17世纪末~19世纪中叶

第二阶段：19世纪中叶~70年代末

第三阶段：19世纪末~20世纪初

第四阶段 非平衡热力学阶段

3. 热力学四大定律发展史

热力学发展史，基本上就是热力学与统计力学的发展史，大体可分为四个阶段：

第一阶段：17世纪末~19世纪中叶

● 热力学理论的萌芽

该阶段积累了大量的实验与观察结果，制造了蒸汽机，对热本质展开研究与争论。

● 19世纪前半叶

首先提出了卡诺理论、热机理论(第二定律前身)和热功互换原理(热I基础)。

● 现象描述阶段

该阶段热力学还停留在热现象的描述，未引进任何数学算式。

● 标志 温度计的设计与发展、热量概念的引入

● 有代表性科学家的贡献

➤ 德国 斯塔耳提出热是一种燃素
荷兰 波哈维指出热是一种物质

➤ 虎克认为 热是物质各部分激烈的运动
牛顿也认为热是粒子的运动

➤ 俄国 克拉夫特提出冷、热水混合公式
1750年理奇蒙也做了一系列热量测量的研究，改进克拉夫特公式。
1755年兰勃特将热量与温度概念加以区别与澄清。

➤ 英国 布雷克成功澄清了温度与热量两个概念，提出相变潜热概念，并暗示出不同物质具有不同的“热容量”

第二阶段：19世纪中叶~70年代末

● 标志：卡诺循环、热力学I, II理论建立

该阶段热力学第I, II定律已经完全理论化：

由热功互换原理建立了热I，
由热I与卡诺循环的结合导致热II的成熟。

● 热力学第一定律的发现 (能量守恒学说诞生)

A. 热I定律产生的条件

- (1) 能量守恒定律建立基本物质前提之一：蒸汽机技术的成就
- (2) 能量守恒定律建立的物理学基础：有关基本概念和规律的逐渐形成；
- (3) 能量守恒定律最后确立的两个重要线索：永动机不可能实现的确认和各种物理现象之间普遍联系的发现；
- (4) 科学家的贡献

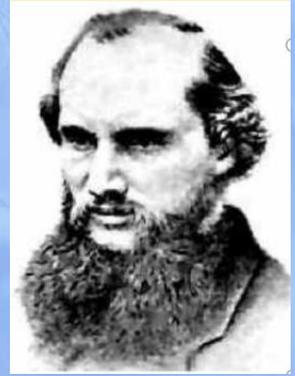
B. 热I定律产生的过程

- ①18世纪末19世纪初，蒸汽机广泛应用---关注热和功的转化问题---**热力学应运而生**。
- ②1798年，汤普生通过实验**否定了热质的存在**。
- ③1841-1843年间 德国医生、物理学家**迈尔**提出热机械运动之间相互转化的观点。1842年第一次**提出能量守恒的学说**，认为热是一种能量，能够跟机械能互相转化。还从空气的定压与定容比热之差，算出了热和机械功的比值。
- ④**焦耳**进行了许多实验，用各种各样的方法来**测定电热当量和热功当量**。用**实验确定了热I**，补充了迈尔的论证。
- ⑤热力学第I之后——开始考虑热能转化为功的效率问题——设计这样一种机械——它可以从一个热源无限地取热从而做功。这被称为**第二类永动机**。

● 有代表性的科学家的贡献

1848年 开尔文建立热力学温标

开尔文根据卡诺原理，提出采用一个定义点，建立与工质性质无关的**热力学温标**。该温标建立，使“测温学”与热力学基本定律之间建立联系，是测温学的一个重要进展。



1842年 卡诺主要贡献：解决热机效率问题

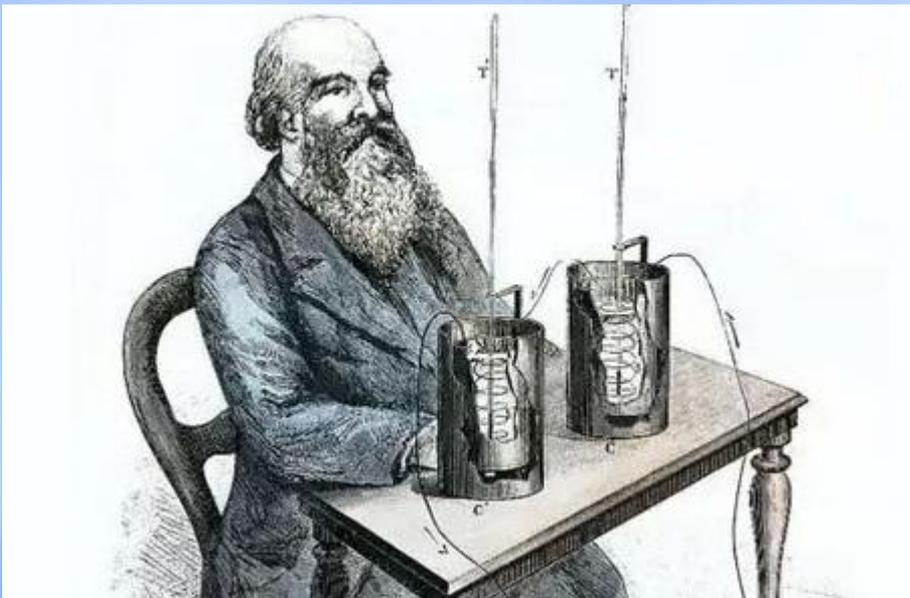
- 出色地用理想模型的研究方法，以富于创造性的想象力，精心构思了理想化的热机--卡诺可逆热机(卡诺热机)：设想气缸里气体四种循环过程：**等温膨胀、绝热膨胀、等温压缩、绝热压缩**
- 提出了作为热力学重要理论基础的**卡诺循环和卡诺定理**，从理论上解决了提高**热机效率**的根本途径。
- 1842年提出热可以做功，功也可以产生热的**能量等价观**



卡诺(Carnot 1796-1823)
法国物理学家,生于巴黎。

【卡诺的爱国情怀】 身处蒸汽机迅速发展、广泛应用的年代，看到从国外进口的尤其是英国制造的蒸汽机，性能远远超过自己国家生产的，便决心从事**热机效率**问题的研究。

● 有代表性的科学家的贡献



焦耳1818-1889(J.P. James Prescott Joule) 英国实验物理学家。啤酒酿造商成为一个物理学家

主要贡献：

- 注意到电机和电路中的发热现象；
 - 1843年感应电流产生热效应和电解石时热效应；
 - 花费40年的时间，进行400多次实验，潜心研究和测定机械功和热之间的当量关系；
- 为能量守恒定律的建立奠定了实验基础

● 热力学第二定律的发现

到19世纪50年代，人们提出并完善了热力学第二定律，给出了几种表述。

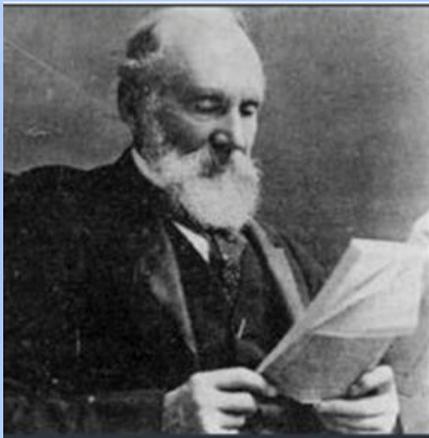
● 有代表性的科学家的贡献

主要贡献：

- 在卡诺的基础上统一了能量守恒和转化定律与卡诺原理，首次将热I用数学形式表达出来；
- 1850年提出热II定律，给出了克氏表述：一个自动运作的机器，不可能把热从低温物体移到高温物体而不发生任何变化，这就是热力学第二定律。
- 1851年第一次运用统计概念导出气体的压力公式；
- 1854年首次引入“熵”的概念；
- 1858 引进自由程公式；
- 1865年发现“熵增加原理”；



克劳修斯(Clausius-1822-1888) 德国物理学家和数学家。



威廉·汤姆逊(William Thomson-
(1824-1907) 爱尔兰物理学家。

首次 提出热II定律；

首先压缩制出液态氮；

铺设环球资讯第一条电缆；

发明电子减流器；

提出同位素放射理论；

在热力学方面的成就：

1848年提出、1854年修改的绝对热力学温标，是现代科学的标准温标；

热II奠基人之一(另一克劳修斯)；

预言新的温差电效应(汤姆孙效应)；

与焦耳合作多孔塞实验(焦汤效应)

开尔文在法国学习时，偶尔读到克拉派隆的文章，才知道有卡诺的热机理论。

然而，他找遍了各图书馆和书店，都无法找到卡诺的1824年论著。实际上，他根据克拉派隆介绍卡诺理论写的《建立在卡诺热动力理论基础上的绝对温标》一文在1848年发表。



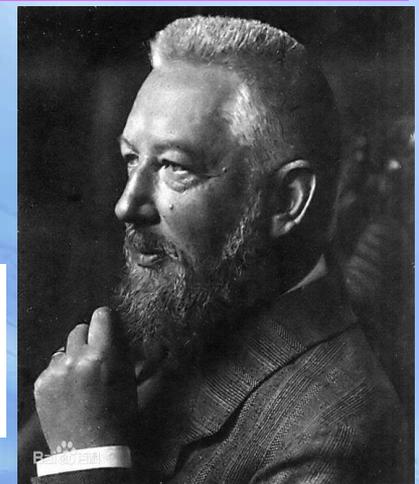
开尔文Lord Kelvin
1824-1907物理学家.

主要贡献：给出第II的开氏表述

克氏后不久，1851年开尔文又提出：不可能从单一热源取热，使之完全变为有用功而不产生其他影响；或不可能用无生命的机器把物质的任何部分冷至比周围最低温度还低，从而获得机械功。这就是热力学第二定律的“开尔文表述”。

威廉·奥斯特瓦尔德(1853-1932)，出生于拉脱维亚的德国籍物理化学家。是物理化学的创始人之一

主要贡献 提出了热力第II定律的
奥斯特瓦尔德表述： 第二类永动机不可能制成



● 热力学第三定律

1912年，能斯特根据低温下化学反应的许多实验事实总结出一条新定律：绝对零度是不可能到达的--热力学第三定律。

主要贡献：独自一人发现热力学第三定律
另：发现用钨做灯丝比碳丝等更亮、久。



赫尔曼·能斯特
(1864-1941)

● 热力学的建立

热力学基本定律：

热力学三定律统称为 \sim ，从此，热力学的基础基本得以完备。

第三阶段：19世纪末~20世纪初

● 统计热力学

由玻尔兹曼将热力学与分子动理论的理论结合，导致统计热力学的诞生。

● 非平衡态理论

玻尔兹曼提出此理论的基础。

● 系综理论

20世纪初吉布斯(Gibbs)提出系综理论建立统计力学的基础。

● 标志 统计热力学发展，非平衡态理论提出

● 生活中的热力学

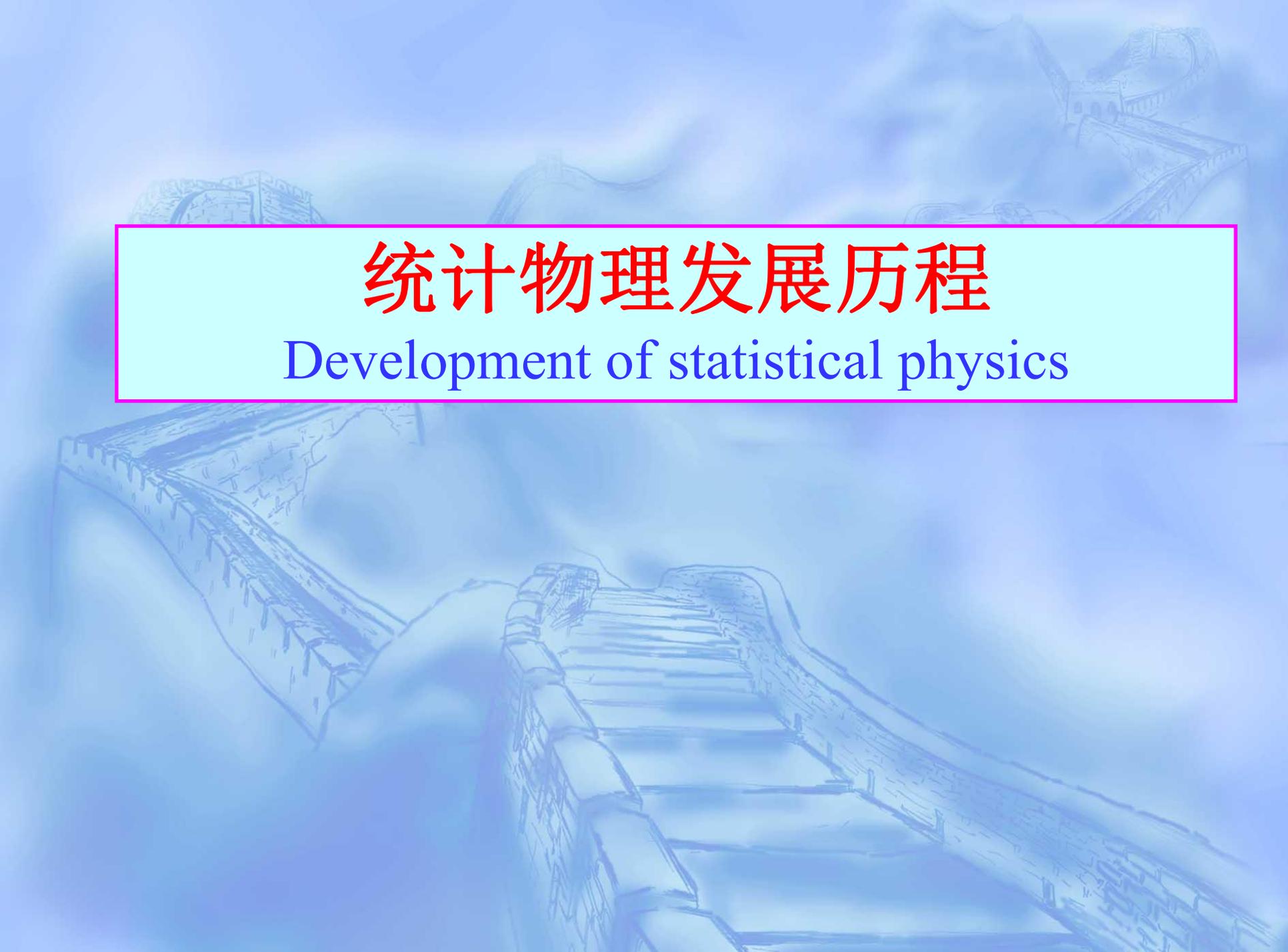
热力学几乎是无处不在的，例如：

- 空调与冰箱的制冷系统（电能转为热能）；
- 汽车、火车中的内燃机（热能转化为机械能）；
- 电饭锅中的加热装置（电能转化为热能）；
- 微波炉的加热装置（电磁能转化为热能）；
- 太阳能加热装置（太阳能转化为热能）；
- 高压锅（通过气压调节沸点）；
- 天然气灶（化学能转化为热能）
- 一些简单的热传导；
- 一些保温等平衡装置也属于热力学研究范畴。

第四阶段 非平衡热力学阶段

- 是统计热力学的前身，但后来发展缓慢。
- 已越来越引起物理、数学和其他科学工作者的关注，是一个正在发展的研究领域。
- 非平衡态理论包含了几乎所有的学科领域。如耗散结构理论、混沌理论。

总之，在现代科学技术发展中，随处可见热力学和统计物理的例子和基础理论在起作用。



统计物理发展历程

Development of statistical physics

1. 理论起源

统计物理的发展稍微迟后于热力学，热力学能解决宏观热现象的一些问题，但仍未能对**热现象的本质**作出解释。

【萌芽】 气体分子动理论(Kinetic Theory of Gases)

1738年，柏努利(Daniel Bernoulli)瑞士物理学家。
在热力学发展的同时，分子运动论也开始发展起来。
第一个提出**气体分子动理论模型**。

2. 统计物理理论发展过程

统计物理经历**经典统计**和**量子统计理论**两个阶段，最终形成了完整的理论体系。

2.1 经典统计理论

建立于19世纪下半叶

- 克劳修斯：从分子运动论的观点出发导出波意耳-马略特定律。
- 麦克斯韦(Maxwell)：应用统计概念研究分子的运动，得到了分子运动的速度分布定律。
- 玻尔兹曼(Boltzmann)：给出了热力学第二定律的统计解释。
- 吉布斯(Gibbs)：发展了麦克斯韦和玻尔兹曼的理论，建立了系综统计法。

补充说明：

- 平衡态的最普遍理论是Gibbs的统计系综理论 (1902)；
- 非平衡态的理论以Boltzmann方程和 H-定理为核心，不像系综理论那么普遍，仅适用于稀薄气体。
- 玻氏方程和 H-定理的意义重大，涉及统计物理的基本问题：趋于平衡的不可逆性。

2.2 量子统计理论

量子力学的建立与量子统计的建立有着相互依赖，相互促进的复杂关系。玻色、费米、狄拉克等将量子力学理论与统计理论相结合，建立并完善了量子统计理论。

【Boltzmann 统计】

- 1900年普朗克(Planck 1838-1947): 在研究黑体辐射谱的统计理论中提出了量子假说,当时用Boltzmann 统计。
- 1905年 爱因斯坦(Einstein, 1879-1955)提出了光量子的假说,这篇论文是唯一被爱氏自己称为革命性贡献的。它也源于黑体辐射。爱氏根据Wien区(高频区)内的辐射与经典实物粒子的经典理想气体的类比,而提出光量子假说,并用以解释了光电效应。
- 1912 Debye 和Born\von Karman (1912,1913) 应用Boltzmann 统计及能量量子化研究了固体比热。

【Bose-Einstein 统计】

1924年: **Bose** 提出了一种新的统计方法(这是在量子力学建立以前), 重新推导了Planck 的黑体辐射公式,

1925年: **Einstein** 推广了Bose 的统计方法(以后被称为Bose-Einstein 统计), 把它用到理想原子气体, 并从理论上预言了一种新的凝结现象(以后被称为 Bose-Einstein Condensation).

【Fermi-Dirac 统计】

1926年: **Fermi** 提出了另一种符合 Pauli不相容原理的统计方法,

稍后: **Dirac** 独立地提出了同样的统计方法(以后被称为Fermi-Dirac 统计),并论证了 Bose 统计和 Fermi 统计与多粒子体系波函数对称性之间的关系。

1945: **Pauli** 论证对Bose 统计和 Fermi 统计与粒子自旋之间的关系的认识要晚的多。

2.3 量子统计系综

1927年: Von Neumann 提出了密度矩阵的概念, 证明密度矩阵的作用类似于经典统计系综的几率密度, 他还推导出量子的Liouville 方程。

Landau 与 Kramers, Pauli等人对量子统计系综的建立也作出了重要的贡献。至此, 量子统计系综理论的理论框架已经建立起来了。

2.4 统计物理学

1929: 出版 Fowler 的“统计力学”反映了当时统计物理学的几乎所有的主要成果。可以说是一部(当时的)统计物理学的“百科全书”。

2.5 统计物理的若干主要进展

下面列举从**1930s**年代以来统计物理的若干主要进展(不完全):

稠密气体和液体(经典与量子)

严格可解模型

元激发的概念和方法 *

负绝对温度 *

线性响应理论

相变和临界现象 *

各态历经问题

稀薄原子气体的玻色—爱因斯坦凝聚(BEC)*

介观体系中的统计问题 *

天体物理和宇宙学中的统计问题

混沌, 分形, 渗流,

凝聚态物理中的统计问题(许许多多)

软凝聚物质(高分子, 液晶.....)

非平衡相变(远离平衡态)

交叉学科中的统计问题(经济学, 社会学, ...)

计算机模拟(Monte Carlo, 分子动力学, ...)

临界现象和重整化群:

Landau (30年代)等人: 平均场理论;

Onsager(40年代): 2D-Ising模型;

50年代: 幂律;

60年代: 临界现象的标度理论;

Kadanoff, Fisher: 临界指数;

K.Wilson (1971): 重整化群(RG)理论,

Nobel Prize(1981).

介观体系中的统计问题

(1)介观体系的量子输运

各种人造介观体系:

量子点; 量子线; 环形结构; 碳纳米管; ...

包含铁磁, 超导等的复合结构。

各种不同的输运:

扩散, Ballistic, 隧穿。

理论方法:(Boltzmann输运理论不再适用):

Landauer-Buttiker 散射矩阵理论;

非平衡 Green 函数理论;

美妙的实验:

介观体系是理想的人造小实验室, 已成功地用以研究AB效应, Kondo效应, Luttinger效应, Fano效应,.....

稀薄原子气体的玻色-爱因斯坦凝聚

(1) 新的量子流体(气体); spinor 超流; 有排斥或吸引的相互作用;

(2) Atom Laser, Atom Optics

(3) New atom / Molecule BEC

(4) New Cooling, trapping.....

(5) Applications, precision measurement

2.6 有代表性的科学家的贡献



柏努利 (Daniel Bernoulli, 1700-1782)

1) 提出柏努利原理
2) 从气体粒子碰撞容器壁的观点说明压强, 最早采用数学方式表述气体运动论。



麦克斯韦 (James Clerk Maxwell 1831-1879)

从事电磁理论、分子物理学、统计物理学、光学等方面的研究, 建立的电磁场理论。



吉布斯, J. W.

吉布斯(Josiah Willard Gibbs, 1839-1903), 美国理论物理学家, 统计系综理论的首创者



路德维希·玻尔兹曼 (Ludwig Boltzmann, 1844 ~ 1906)

奥地利最伟大的物理学家之一，在气体的分子运动理论、统计力学和热力学方面做出了卓越的贡献。做为哲学家，他反对实证论和现象论，并在原子论遭到严重攻击的时刻坚决捍卫它。

十七、思考题

- 1、什么是热力学平衡态？
- 2、热力学的研究对象是()
 - A.大量微观粒子组成的宏观系统
 - B.大量微观粒子组成的微观系统
 - C.仅适合于理想气体
 - D.仅适合于均匀物质系统
- 3、系统的宏观特性是大量微观粒子行为的集体表现，这是()的观点。
 - A.热力学
 - B.统计物理
 - C.量子理论
 - D.热力学与统计物理
- 4、关于热力学和统计物理的任务与研究方法的描述，正确的有()
 - A.任务和方法都相同
 - B.任务和方法都不相同
 - C.任务相同而方法不相同
 - D.方法相同而任务不相同

- 5、统计物理学从宏观物质系统是由_____组成这一事实出发,认为物质的宏观特性是_____的集体表现,宏观物理量是相应_____的统计平均值。
- 6、热力学与统计物理学的研究对象是_____。
- 7、热力学是物质运动的_____理论,统计物理是物质热运动的_____理论。
- 8、统计物理认为,物质的宏观特性是大量微观粒子行为的集体表现。()
- 9、热力学观点认为,物质的宏观物理量相应微观物理量的统计平均。()
- 10、统计物理认为,系统的内能是系统中粒子无规则运动总能量的统计平均值。()