

统计热力学

霍裕平 曹义刚 著



科学出版社

统计热力学

霍裕平 曹义刚 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书从统计角度,从气体微观分子图像出发,叙述热能的产生和转化的基本规律,并在热能概念的基础上给出了温度等热力学量的确切表述以及气体、固体和液体热力学规律的统一的微观图像;从局域平衡态概念出发,区分了平衡态热力学和非平衡态热力学。另外,还删去了传统热力学教材中不必要的概念和讨论,大大简化了热力学的内容,便于读者对热力学有一个清晰的统一的认识和理解。

本书可以作为高等学校和科研院所物理类专业的教师以及相关科研和工程技术人员的参考书。另外,本书也可以作为本科生和研究生的教材。

图书在版编目(CIP)数据

统计热力学/霍裕平,曹义刚著. —北京:科学出版社,2015. 11

ISBN 978-7-03-046409-5

I. ①统… II. ①霍…②曹… III. ①统计热力学 IV. ①O414. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 275846 号

责任编辑:胡庆家 / 责任校对:彭 涛

责任印制:徐晓晨 / 封面设计:迷底书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京京华虎彩印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2015 年 11 月第 一 版 开本:720×1000 B5

2015 年 11 月第一次印刷 印张:8 3/4

字数:126 000

定价:48.00 元

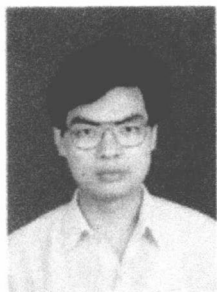
(如有印装质量问题,我社负责调换)

作者简介



霍裕平,中国科学院院士,1937年8月生于北京,1959年于北京大学物理系毕业后,在中国科学院北京物理研究所工作,从事理论物理研究,涉及领域包括固体物理、统计物理、激光物理及光信息处理、等离子体物理等,共发表数十篇论文。1974年调至中国科学院合肥等离子体研究物理研究所从事受控热核聚变研究。1979~1980赴美国普林斯顿等离子体物理所工作并考察一年。回国后于1982年被任命为合肥等离子体研究所所长兼中国科学院合肥分院院长,主持中国科学院核聚变研究。1996年辞去中国科学院职务至郑州大学任教。2000年被任命为中国参加“国际热核聚变实验堆(ITER)”专家顾问委员会首席科学家,对内领导和协调我国核聚变研究及教学,对外负责科学和技术方面谈判。2007年退出核聚变领导工作,参与郑州大学物理学科建设。自1999年起专心于主编“现代物理基础教程”,强调物理学基础教育改革的重要性。

霍裕平长期担任“国家高技术研究发展计划(863)”专家委员会委员、“国家重点基础研究发展规划(973)”专家顾问组成员,《物理学报》等多种学报的编委。出版专著《非平衡态统计物理》(科学出版社)。



曹义刚,郑州大学教授,1970年10月生于河南,1994年毕业于河南师范大学物理系,2001年毕业于浙江大学物理系获博士学位,2006年至郑州大学任教,从事理论物理和凝聚态物理研究,涉及领域包括基本粒子物理、磁通及胶体动力学、固体物理、流体物理等,共发表70余篇论文。1999年赴意大利国际理论物理中心学习,2000~2001年赴德国于利希研究中心学习,2001~2003年于浙江大学凝聚态物理研究所从事博士后研究,2002~2003年赴香港理工大学访问,2003~2005年赴香港理工大学从事博士后研究。

前 言

“热能”可以说是人类社会生存及发展最重要的能量形式。有史以来,人类对热能的本质、产生、应用以及与其他能量形式(如动能、电能等)转换的探索就从来没有停止过。因此,在“物理学”中“热学”很早就成为与“力学”并列的最早形成的子学科,广泛地应用于人类的生活、生产与技术的发展中。对于现代社会,热能更是人类将天然能源,如煤、石油、核燃料,大规模转化成可直接应用能量的主要通道。蒸汽机就是最早将煤燃烧,大规模产生热能,再转化为机械能做功的设备,从而开启了人类社会机械化的进程。至今,如何高效获取热能,如何高效地将热能转化为其他形式的能量仍是各类技术发展首先需要考虑的问题(节能)。因此很多人也称“热学”为“热力学”。尽管自 19 世纪以来,人们对物质的微观构造及运动规律,以及物质的微观结构与宏观现象的联系(统计物理)有了愈来愈深入的了解,但热力学学科仍然基本上保持其纯“宏观”的面貌,即从宏观概念的“定义”出发,引入一些“定律”,再由逻辑推理得出所有可能的结论。因此,在热力学的专著或教材中,看不到热力学作为学科的“时空局限性”,一些基本概念以及一些所谓“热力学函数”都缺少确切的含义。因而一般初学者都感到很难理解热力学的核心内容,更难于主动地在不同情况下应用热力学。最突出的例子是在平衡态热力学中“热力学第二定律”的意义。平衡态热力学讨论的核心问题之一是热力学过程,特别是热机效率。我们将看到,在明确了“热能”及“热力学状态”的含义后,讨论热力学过程及热机效率只需“气体物态方程”及“热力学第一定律”和“比热”,完全不涉及“热力学第二定律”,当然也不必引入与各种不同“热力学过程”相应的“热力学函数”。因此,如果不考虑“非平衡热力学过程”,平衡态热力学入门及应用应该是不难的,物理图像也应该很清楚。这使我们深深感到,为使热力学能进一步深入发展,能更广泛地应用于能源技术领域,应该从根

本上改造热力学的学科结构,加强其统计物理学基础。这是我们打算将本书作为专著出版的主要动机。

改造热力学结构的最早推动力来自 21 世纪初郑州大学及陕西师范大学部分物理老师改写“物理学基础教材”(即通常称之为“普通物理”)的打算。我们深深感受到“近代物理”(指从 20 世纪中叶发展的原子、分子层次的“微观物理”)对当代新技术革新及人类正确认识客观世界的重要性,所以“近代物理”应该也是“现代物理基础教程”的重要内容。由于大学中基础物理教学的教材篇幅有限,课时总数近于饱和,在保证学科教学质量的前提下,“经典物理”(力、热、电、光)等子学科的篇幅至少需要减半。改造传统热力学的学科结构是面临的突出困难之一。由于存在诸多比较含混的概念,以及不易理解的推理过程,课程篇幅几乎不可能大幅削减。而且即使不做削减,历来经验表明,学生学完后也很难真正理解热力学真正有意义的结果。我们只能从统计物理学(哪怕从简单的气体动力学)出发,去理解气体热力学的基本概念及适用的时空尺度。新的热力学体系可称为“统计热力学”。几经重编、修改和简化,我们将其放入新出版的现代物理教程中。两次在物理系一年级的试讲,只用了二十多学时,得到的效果(学生真正理解的内容)似乎优于用老教材的教学效果。我们认为,热能是当今人类利用能量的主要形式之一,普及热力学的基本知识,应该是热力学教学的重要方向。因此我们进一步充实了教材内容,准备出版本书。

本书一开始就从热能概念入手,并明确指出热能是内能的一部分,不同于传统热力学教材。通常情况下,热力学涉及的仅仅是热能的变化,而不是内能。另外,本书以热能为核心,以分子运动论为基础,从气体微观图像出发,逐步确立热能的概念,并据此建立起温度和压强等热力学量的概念以及热力学状态方程,不同于传统教材对热力学的叙述和理解。同时我们还强调热力学平衡态,即热力学状态,与外界条件是一一对应的,外界条件的变化决定了宏观热力学状态的变化,热力学过程其实就是外界条件变化的过程,热力学过程并没有可逆和不可逆的问题。热力学状态方程和热力学第一定律就构成了平衡态热力学的主要内容。为简明起见,我们还略去了传统热力学教材中不必要的热力

学函数的讨论。我们认为,有了热能这个热力学函数,其他热力学函数都是可以导出的。此外,我们还指出,气体的热力学规律普遍适用于固态和液态。这样就使得对平衡态热力学的讨论大大简化。

关于非平衡态热力学,我们在本书中强调了局域平衡态的概念。事实上,非平衡态热力学就是局域平衡态热力学。热机把热能转化为机械能,靠的是气体对外界做功。做功过程中对局域平衡态的讨论至关重要。非平衡态热力学其实就是对系统自身变化的方向性的讨论。局域平衡态和热力学第二定律构成了非平衡态热力学的主要内容。

总之,从统计角度看,传统热力学教材中分子运动论和热力学基本概念之间没有太多联系,从而导致宏观热力学概念比较模糊,热能与内能也无法区分。另外,因为没有与统计结合,热力学状态也无法确切给出。本书从统计角度和气体微观分子图像出发,叙述热能的产生和转化的基本规律,并给出了热力学基本概念的确切表述,还删去了不必要的概念和讨论。这样就大大简化了热力学,对应用具有重要意义。希望本书有助于各方面工作人员对热力学的理解和使用。

由于作者学识和经验有限,不妥和错误之处敬请广大读者批评指正。

作者

2015年9月20日

目 录

前言	
第 1 章 绪论	1
1.1 热力学发展简史	1
1.2 热力学研究对象及特点	4
1.3 热能	7
第 2 章 气体热力学	10
2.1 气体的微观分子图像	10
2.1.1 实际和理想气体的特点	10
2.1.2 气体分子自由度和碰撞	15
2.2 均匀气体的热力学状态	17
2.2.1 能量均分	17
2.2.2 热力学平衡态	19
2.2.3 理想气体的热能与温度	21
2.2.4 气体的宏观热力学参量	26
2.2.5 理想气体的状态方程	28
2.2.6 理想气体的热容、定体和定压热容	31
2.3 非理想气体的热能和状态方程	33
2.3.1 准理想气体的热能及状态方程	33
2.3.2 范德瓦耳斯气体的状态方程	35
2.4 气体热力学中能量传输过程	38
2.4.1 外界的热传递和热量	39
2.4.2 外界对气体做功	40
2.4.3 热力学第一定律	40
2.4.4 理想气体的热力学过程	42
2.4.5 理想气体的卡诺循环	46

2.5 气体热机的基本原理	48
2.5.1 与热机有关的典型气体热力学过程	50
2.5.2 热机循环	50
第3章 气体的热力学非平衡过程	53
3.1 局域平衡态、热力学第二定律的含义	54
3.2 分子分布函数	55
3.2.1 理想气体分子速度分布函数	55
3.2.2 平衡态分布函数——麦克斯韦速度分布	56
3.2.3 局域平衡态分布函数——玻尔兹曼分子数密度分布	62
3.2.4 麦克斯韦-玻尔兹曼分布	64
3.3 分布函数随时间的演化	65
3.3.1 玻尔兹曼方程	65
3.3.2 H 定理	66
3.3.3 气体热力学状态的熵	68
3.4 热力学第二定律	70
3.4.1 熵增加	70
3.4.2 气体局部平衡态的熵	72
3.4.3 热力学第二定律	74
3.4.4 卡诺定理	77
3.4.5 热力学函数	77
3.5 输运过程	80
3.5.1 输运过程的微观图像	80
3.5.2 热传导过程	83
3.5.3 粘滞过程	84
3.5.4 扩散过程	85
第4章 热力学的基本原理	87
4.1 固体和液体的运动模式	87
4.1.1 一维单原子链的振动	88
4.1.2 一维双原子链的振动	90
4.1.3 固体和液体的振动	93

4.2 固体和液体热力学与气体热力学的关系	95
4.2.1 物体的热能	95
4.2.2 物体的比热容及热力学第一定律	96
4.2.3 熵及热力学第二定律	98
4.2.4 热力学的基本规律	102
4.3 热平衡条件	103
第5章 相变	106
5.1 相变简介	106
5.1.1 相变过程	106
5.1.2 多相共存	109
5.1.3 蒸发与升华	112
5.2 自然界中的水循环	113
第6章 化学热力学	118
6.1 化学反应	118
6.1.1 反应热	118
6.1.2 标准生成焓	119
6.1.3 化学反应中的能量转换过程	121
6.2 化学反应平衡	123
6.2.1 化学反应方程	123
6.2.2 平衡常数	124
参考文献	128
彩图	

第 1 章 绪 论

1.1 热力学发展简史

远古时期,人们就能够获得热或者热能,并流传了很多神话传说,如传说中普罗米修斯偷火、遂人氏钻木取火……火保护了人类,并改造了人类的食物结构,从而大大推动了人类社会的进步.与火有关的热现象是人类生活中最早接触的一种现象.在周口店北京猿人的遗址可以看到 50 万年以前原始人用火的遗迹.考古发掘出来史前的陶器和古时期的铜器及铁器,显示出古代用火制造出的器具.随着人类社会的发展,火的用途日益扩大,成为人们生产和生活必不可少的东西.

对与热现象有关的物质运动规律的研究构成热学或热力学.在古代,人们对热力学的认识和发展主要集中于如何产生热能及应用热能来改变日常接触的物体或物质的性质,由于人们在生产和生活上积累的知识不够丰富,热力学还不能作为一门系统的科学建立起来.这个时期,人们对热的本质还处在猜想阶段.大约公元前 1100 年,我国古代的“水、火、木、金、土”五行学说认为,世间万事万物的根本都是这五样东西.大约公元前 500 年,古希腊毕达哥拉斯(Pythagoras)提出的“土、水、火、气”四元素学说认为火是自然界的一个独立的基本要素.古希腊还有另一个学说,认为火是一种运动的表现形式,这是根据摩擦生热现象提出的,记载于柏拉图(Plato)的“对话”中.该学说被埋没了约 2000 年之久,直到 17 世纪,实验科学得到发展,它才得到一些科学家和哲学家的支持.

17 世纪以后,人类开始利用天然能源(如木材、煤、石油等)替代人的体力劳动,这就是“机械化”及“工业化”的进程,突出的标志是瓦特发明的蒸汽机.天然能源只有通过燃烧等过程产生大量的热能,再由热能转化为机械能,才能驱动机器做功.因而对热现象和热能定量的研究,

以及对热能和机械能等能量转化过程的研究就成为非常迫切的科学任务. 18 世纪初, 产生了计温学和量热学. 直到华伦海特(D. G. Fahrenheit)改进了水银温度计, 并制定了华氏温标, 温度的测量才有一个共同的标准, 人们在不同地点测量的温度才能方便的比较, 热力学开始走上了实验科学的发展道路. 华氏温标以冰水混合物的温度为 32 华氏度($^{\circ}\text{F}$), 水沸腾的温度为 212 度华氏($^{\circ}\text{F}$), 32°F 和 212°F 之间等间距划分为 180 个刻度. 近代科学和生活中常用的温标是 18 世纪中期摄尔修斯(A. Celsius)选定的摄氏温标. 摄氏温标以冰水混合物的温度为 0 摄氏度($^{\circ}\text{C}$), 水沸腾的温度为 100 摄氏度($^{\circ}\text{C}$), 0°C 和 100°C 之间等间距划分为 100 个刻度. 有关热能的度量及热能与机械能的转化, 18 世纪末和 19 世纪初人们做了大量的研究. 瓦特(J. Watt)制成了蒸汽机并在工业中得到广泛应用, 实现了人们多年想利用热能转化成机械能的愿望, 促进了工业的飞速发展. 而工业的发展又对蒸汽机的效率提出了更高的要求, 这促使人们不但对蒸汽机技术进行研究, 而且对水蒸气以及其他物质热的性质作更深入的研究.

关于热的本质的研究, 18 世纪初流行的是热质说, 认为热是一种没有质量的流质, 叫热质, 它可以渗透到一切物体中, 可以从一个物体传到另一物体, 热的物体含有较多的热质, 冷的物体含有少的热质, 它既不能产生也不能消灭. 但热质说不能解释摩擦生热等现象. 与热质说相对立的学说认为, 热是物质运动的表现. 培根(F. Bacon)、拉姆福德(C. Rumford)、戴维(H. Davy)都用实验证明了这一点. 但是热质说一直占据统治地位. 直到 1842 年, 迈尔(M. Meyer)第一个发表论文, 提出能量守恒, 他指出热是一种能量, 能够与机械能相互转换, 并从空气的定压比热与定容比热之差算出 1 卡(cal)相当于 3.58 焦耳(J)的功. 在此前后, 焦耳(J. P. Joule)用了 20 多年时间, 实验测定热功当量. 1850 年, 焦耳发表了热功当量的总结论文, 说明各种实验所得的结果是一致的, 不但粉碎了热质说, 而且为确定能量转换和守恒定律奠定了基础. 在此基础上建立了热力学第一定律.

热力学第一定律建立后, 热机及其效率的研究成为社会生产机械化和工业化的迫切需求. 卡诺(S. Carnot)提出了热机效率的定

理——卡诺定理。后来,克劳修斯(R. Clausius)和开尔文(L. Kelvin)分析了卡诺定理,认为要论证卡诺定理,必须有一个新的定律——热力学第二定律,即与能量传送及热功转换有关的过程是不可逆的。它主要有两种陈述方式,分别被称为克劳修斯描述和开尔文描述。热力学第二定律在应用上的重要意义在于寻求可能获得的热机效率的最大值。

热力学两个基本定律建立以后,热力学的进一步发展主要在于把它们应用到各种具体问题中去。人们在应用中找到了反映物质各种性质的热力学函数。热力学函数中直接反映热力学第二定律的是熵。热力学第二定律的特点是绝热过程中熵永增不减。热力学第一定律、热力学第二定律是热力学形成独立学科的基础。

20 世纪以来,天然能源的大规模利用成为人类社会发展的支柱。迄今,人类大规模将天然能源,如煤、石油、天然气、核能等,转化为机械能及电能的主要手段仍是通过热能。如何高效地产生热能、高效地将热能转化为机械能及电能已成为愈来愈高的要求,也使得热力学基本原则的重要性更为突出,热力学内容也日渐丰富。近年来,基于节约资源及缓解环境污染的强大要求,节能被提到很高的高度,热力学的应用及发展也更受到社会的重视。

然而,热力学的发展很长时间处于宏观认识阶段,包括热质说也属于宏观认识。如何从微观上理解热力学定律成为非常重要的物理问题之一。19 世纪中期以来,随着热力学的发展,热力学的微观基础的发展受到很大重视,即从原子、分子运动角度来理解热现象及热能,或称之为统计物理学。最初发展起来的是气体分子运动论。克劳修斯首先根据分子运动论导出了玻意耳(R. Boyle)定律。麦克斯韦(J. C. Maxwell)应用统计概念研究分子运动,得到了分子运动的速度分布定律。玻尔兹曼(L. Boltzmann)在速度分布中引进重力场,并给出了热力学第二定律的统计解释。后来,吉布斯(J. W. Gibbs)发展了麦克斯韦和玻尔兹曼理论,提出了系综理论,即体系的热力学量等于其微观量的统计平均。至此,作为平衡态热力学的基础,平衡态统计物理学也发展成为完整的理论。量子力学诞生以后,统计物理学又由经典统计物理学发展为量子统计物理学,对凝聚态和等离子体中各种物理性质的研究起着重要作用。

不过,从宏观热力学角度看,很多热力学量无法由统计物理学直接给出或者无法精确给出,如比热.但是,从统计物理学角度去讨论热力学,很多概念要清楚得多.单从热力学的宏观理论出发讨论物理概念,往往会脱离物理基础.反之,单从统计物理学中特定的微观模型出发讨论问题,得到的结果不如热力学更具有普遍性.很长时间以来,热力学和统计物理一直没有得到有效结合,有必要用微观图像建立起热力学的基本概念.

目前,由于对热力学第二定律的微观基础缺少比较完备的认识,非平衡态统计理论虽然也有很大发展,但还不能认为是完整的理论体系.关于非平衡态热力学的发展,20世纪30年代,美国布朗大学的昂萨格(L. Onsager)在引入热力学以外的微观可逆性假定或细致平衡假定基础上,提出了非平衡态热力学领域的一个普遍性的近似定量关系——昂萨格倒易关系.随后,比利时布鲁塞尔自由大学的普里高京(I. Prigogine)根据昂萨格倒易关系进一步在线性的耗散热力学领域得到熵产生最小化原则,并建立了耗散结构理论.然而,微观过程的可逆性与宏观过程的不可逆性之间的矛盾一直没有得到解决.非平衡态热力学还部分停留于宏观水平.

由上述可知,热力学作为热能及热能转换的宏观理论,并有统计物理学作为其微观基础,不仅具有重大理论意义,而且对人类发展也有着重大的实际价值.尽管热力学和统计物理学的发展并不平行,但是热力学与统计物理学的理论曾经有力地推动过产业革命,并在实践中获得广泛的应用.热机、制冷机的发展,化学、化工、冶金工业、气象学的研究以及原子核反应堆的设计等,还有当今的节能事业都与这些理论有极其密切的关系.

1.2 热力学研究对象及特点

热学或热力学是物理学的一个重要组成部分.它是一门宏观科学理论,不是宇观的科学理论,也不是微观的科学理论,因此热力学不是一门普适性的学科.任何企图把热力学的概念或结论推广到整个宇宙

或少数微观粒子范围都是错误的. 热力学涉及的温度在几千度以内, 涉及的压强在几百或几千标准大气压以下, 时间尺度大于 10^{-9} 秒(s). 它研究的对象是大量(如 10^{23} 个)分子或原子组成的宏观物质系统, 所研究的问题是热运动以及它和运动状态间的相互转换和热运动对物质性质的影响.

凡是物质的物理性质随温度发生变化的现象, 都称为热现象. 温度是描述物体冷热程度的物理量. 例如, 物体受热, 温度升高, 体积膨胀; 冰在 0°C 受热会融化成水; 软的钢材经过淬火(烧热到一定程度后放入水或油中迅速冷却), 可以提高硬度; 硬的钢材经过退火(烧热到一定程度后, 缓慢降温冷却), 可以变软……. 这些与温度有关的现象都是热现象.

热运动是组成物质系统的原子、分子的一种永不停息无规则运动, 是由大量微观粒子所组成的宏观物体的基本运动形式. 正是由于这种热运动才导致宏观的热现象. 因此, 热现象是热运动的宏观表现, 热运动是热现象的微观实质.

对于单个微观粒子的运动而言, 由于受到大量其他粒子的作用, 其运动过程是复杂的、多变的而且具有很大的偶然性. 但是, 对于大量微观粒子的总体运动而言, 却遵循一种与力学运动规律不同的基本规律——统计规律, 这使它区别于其他运动形式.

热运动形态和其他运动形态间的密切关系和相互转换是常见现象. 例如, 蒸汽机通过加热的方式产生蒸汽推动活塞运动, 实现热运动转换为机械运动; 电炉是电流通过电阻丝将电磁运动转换为热运动; 物体的灼热发光, 是将热运动转换为电磁运动. 上述的热运动形态和其他运动形态间的相互转换是热力学研究的基本内容, 它不仅有重大理论意义, 而且具有现实意义.

热力学是对宏观物体(如一定体积的气体、一杯液体或一块固体)的热现象及热过程的宏观描述(宏观理论), 即对分子热运动平均过程的描述. 基于长期实践, 人们知道物体的“热状态”可以用几个量来描述, 如温度、压力、体积等, 热力学量是直接定义的. 热现象及热过程的规律也是长期观测的结果, 最终总结为“公理”、“定律”等(如热力学三

个定律、一些热力学关系). 反映热力学状态的一些物理量(如物体的热能、比热)也只能通过实际测量得到. 热力学最典型的是气体热力学, 包括均匀气体热力学(主要描述气体的整体特性, 涉及热力学第一定律和气体的物态方程)和非均匀气体热力学即非平衡态热力学(主要描述气体的局部特性, 涉及热力学第二定律). 热力学量的物理意义、热力学规律的适用范围等曾经有过长期的争论, 单靠热力学本身是无法解决的. 物体是由大量原子、分子构成. 统计物理学的基本任务是从原子、分子特性及其运动出发, 分析热力学量的实质及热力学规律的微观基础. 它应该能计算物体的热力学特性及热力学量, 论证热力学定律成立的条件及适用范围. 但是, 宏观和微观是不可替代的. 尽管宏观过程是微观过程的平均, 但是统计物理学不能直接给出宏观热力学规律, 它可以作为热力学的基础. 统计物理学大致可分成气体动力学、经典统计物理学、量子统计物理学及非平衡态统计物理学. 经典统计物理学和量子统计物理学主要讨论热力学平衡态问题, 已经建立了比较完备的理论框架, 但还不能完全解决相变问题. 非平衡态统计学曾成功用于讨论由近平衡态向平衡态的演化, 即所谓的输运过程. 不过这仅限于对稀薄气体的讨论. 能否从刘维方程或类玻尔兹曼方程出发给出一般过程的输运系数仍是一个问题. 目前, 玻尔兹曼方程的具体应用很少. 另外, 局域平衡态的变化尺度、耗散的出现以及开放系统引入的假设等都是尚未解决的问题. 非平衡态统计理论还在发展.

从上面叙述可知, 热力学研究方法有两种: 热力学方法和统计物理学方法. 热力学方法不考虑物质的微观结构和过程, 而以观察和实验为依据, 也不考虑分子的微观运动而着眼于系统整体的宏观运动, 所以热力学方法是宏观方法, 它应用能量的观点研究系统的热现象, 是研究热现象的宏观理论, 具有高度的普遍性和可靠性, 可以用来验证微观理论的正确性, 但在考虑物质的具体性质和物质结构时无能为力, 显示出热力学理论具有一定的局限性. 统计物理学方法从物质的微观结构出发, 应用微观粒子运动的力学定律和统计方法研究物质的宏观性质, 是研究热现象的微观理论. 统计物理学由气体分子运动论、统计力学、涨落理论三部分组成. 这种方法把宏观运动和微观运动联系起来, 有利于认

识热现象的规律,深入理解热现象的本质,使热力学理论具有更深刻的意义.但由于统计物理学对物质的微观结构往往只能做简化的模型假设,所得结论通常只是近似结果,可能与实际不符,可靠性差.

值得指出的是,热力学研究的这两种方法并不是相互孤立、截然分开的.在研究具体问题时,常常需要从两个角度去分析,它们是相辅相成的.用热力学方法研究物质的宏观性质,再经统计物理学方法去分析,才能了解其物理实质,因而也使得热力学概念比较清晰.另外,统计物理学的理论经热力学的研究才能得以验证.

与以往传统的热力学教材不同,本书从分子运动的微观图像出发,从微观分子自由度着手,以热能概念为核心,由微观到宏观,对宏观热力学量进行建立;从气体热力学到固体和液体热力学,从平衡态热力学到非平衡态热力学,对热力学定律展开阐述,并精简不少纯宏观理论所带有的、不必要的概念及推理.

1.3 热 能

自远古以来,人类就接触、了解和利用热能.例如,利用燃料产生的热能来加温或煮熟食物,推动了人类自身进化;利用火来取暖、驱赶野兽,制造枪、炮、火药来推动子弹;利用热能来熔化矿石冶炼金属.18世纪,人类发明了蒸汽机、内燃机……将热能直接转化为机械能,开始了人类大规模利用天然能源(或被称为“工业革命”)的进程.现代社会中,人们的生产生活都离不开热能.可以说,对人类的生存和发展而言,热能和机械能是两种同等且至关重要的能量.

热能和机械能是本质相同的两种能量,都以物体为载体.机械能表现为物体的整体运动(动能)或与其他物体相互作用(势能).热能的表现则完全不同,在很多情况下物体的外观、位置可能都没有改变,热能则发生了变化.热能不同表现为冷热不同,即温度的不同.人们早就知道机械能与热能是可以直接(不经其他能量方式)相互转化的.两个物体碰撞或相互摩擦,机械能就转化为热能;若气体膨胀,则有部分热能转化为机械能.