

RELIXUE YU TONGJI
WULIXUE JICHU

热力学与 统计物理学基础

翁甲强 编著



热力学与 统计物理学基础

翁甲强 编著



GUANGXI NORMAL UNIVERSITY PRESS

广西师范大学出版社

· 桂林 ·

内容简介

本书按本科层次阐述热力学与统计物理理论。全书共分为八章,第一至第四章阐述热力学理论,第五至第八章阐述统计物理理论。其中,最基本的知识基础部分写得比较集中,课时较少的院校容易删减部分典型例子和知识拓广内容而不影响基本理论的完整性。本书语言通俗易懂,较注意启发性,适合作为综合性大学或高等师范院校物理专业本科或专科教材。

图书在版编目(CIP)数据

热力学与统计物理学基础 / 翁甲强编著. —桂林: 广西师范大学出版社, 2008.7

ISBN 978-7-5633-7611-7

I. 热… II. 翁… III. ①热力学—高等学校—教材
②统计物理学—高等学校—教材 IV. O414

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 107431 号

广西师范大学出版社出版发行

(广西桂林市中华路 22 号 邮政编码: 541001)
(网址: <http://www.bbtpress.com>)

出版人: 何林夏

全国新华书店经销

桂林日报印刷厂印刷

(广西桂林市八桂路 2 号 邮政编码: 541001)

开本: 787 mm × 1 092 mm 1/16

印张: 17 字数: 413 千字

2008 年 7 月第 1 版 2008 年 7 月第 1 次印刷

印数: 0 001~1 000 册 定价: 30.00 元

如发现印装质量问题, 影响阅读, 请与印刷厂联系调换。

引言

热运动是自然界普遍存在的一种运动现象。其有关概念在普通物理热学中已有所介绍。由大量微观粒子组成的宏观物体,各组成粒子的运动由于受到周围其他粒子的作用情况复杂,其运动状态将瞬息万变,粒子的这种运动就是热运动。热运动对于单个粒子来说杂乱无章,但对于整个宏观物体来说,在外界条件一定的情况下,大量微粒互相影响的结果却表现出具有确定的宏观规律性。研究其有关规律及应用,有很重大的实际意义。

热运动不仅存在着自身的规律性,而且和自然界中其他运动如机械运动、电磁运动等可以相互转换。学习热力学后我们将知道,转换的存在使得与不同运动相对应的宏观量之间可以建立起一定的联系。

热运动与其他运动之间的转换,不仅存在转换量多少的问题,而且存在变化的方向性问题。在一定的宏观条件下,系统的演化方向一般具有确定的规律性。

研究诸如以上所述关于热运动的规律性以及热运动对物质宏观性质影响的理论通称为热学理论。按研究方法的不同可分为热力学与统计物理等。其中,热力学是热学的宏观理论,统计物理是热学的微观理论。

热力学与统计物理有各自的优越性。热力学基础可靠,逻辑推理过程只要不附加假设条件,则所得的结论具有高度的普遍性和可靠性。热力学的局限主要在于它是宏观的理论,只能反映各宏观热力学量之间的关系,不能解释由于热运动引起的涨落现象,也不能揭示热运动的微观本质。另外,由它也不能导出具体物质的特性,在应用上必须结合实验观测的数据才能得到具体的结果。统计物理从物质微观结构出发分析问题,既可以导出具体物质的特性,也可以解释涨落现象。通过将计算结果与实验进行比较,还可以帮助人们认识微观世界。但是,用它处理问题时需要对系统建立模型,由于模型具有近似性,因此计算结果也具有一定的近似性。当然,随着模型精确性的提高,计算结果的精确程度也将随之提高。

热力学和统计物理两种理论互相配合,可以起到扬长避短的作用。因此,本教材作为基本理论课程,对两种理论都进行了介绍。

本教材是广西壮族自治区“十五”期间立项的第一批广西高等学校重点教材。其编写得到了广西壮族自治区教育厅、广西师范大学和许多同行的支持与鼓励,作者深表感谢。由于编者水平有限,错漏在所难免,如有错误与不妥之处,敬请读者批评指正。

编 者
2008 年 3 月

目 录

引 言

§ 1	热力学基本概念与基本规律	1
§ 1.1	系统与状态描述 / 1	
1.1.1	系统 / 1	
1.1.2	热力学平衡状态及其描述 / 2	
1.1.3	物态方程 / 3	
§ 1.2	热力学过程与系统内能 / 6	
1.2.1	热力学过程 / 6	
1.2.2	功的表示 / 7	
1.2.3	内能 / 8	
1.2.4	热量与热容量 / 9	
§ 1.3	热力学基本定律 / 11	
1.3.1	热力学第零定律 / 11	
1.3.2	热力学第一定律 / 13	
1.3.3	热力学第二定律 / 13	
1.3.4	热力学第三定律 / 14	
§ 1.4	熵的定义及热力学第二定律的数学表示 / 15	
1.4.1	理想气体的卡诺循环 / 15	
1.4.2	卡诺定理 热力学温标 / 17	
1.4.3	克劳修斯不等式 / 20	
1.4.4	熵的定义 / 21	
1.4.5	热力学第二定律的数学表示 / 22	

§ 1.5	热力学基本微分方程 / 23	
§ 1.6	熵增加原理及过程判据 / 24	
1.6.1	熵增加原理和熵判据 / 24	
1.6.2	最大功定理和自由能判据 / 25	
1.6.3	等温等压过程和吉布斯函数判据 / 26	
1.6.4	均匀系的平衡条件与平衡的稳定性条件讨论 / 27	
§ 1.7	能斯脱定理与绝对熵 / 28	
1.7.1	能斯脱定理 / 28	
1.7.2	绝对熵 / 30	
	习题 / 31	
§ 2	均匀封闭系统的热力学性质	35
§ 2.1	简单 pVT 系统的克劳修斯方程组与麦氏关系 / 35	
2.1.1	克劳修斯方程组 / 36	
2.1.2	麦氏关系 / 36	
§ 2.2	内能、焓和熵的确定 / 37	
2.2.1	以 T, V 为独立变量时的内能表达式 / 37	
2.2.2	以 T, p 为独立变量时的焓表达式 / 38	
2.2.3	熵的微分表达式 / 39	
2.2.4	热力学函数的确定条件 / 39	
§ 2.3	热力学函数法应用举例 / 40	
2.3.1	一般均匀封闭系统的热容差关系 / 40	
2.3.2	物质热力学量的特性分析 / 41	
2.3.3	热力学量在过程中的变化特性讨论 / 41	
2.3.4	系统热力学量的计算 / 42	
2.3.5	物质的低温性质讨论 / 43	
§ 2.4	特性函数 / 44	
§ 2.5	气体膨胀的温度变化 / 47	
2.5.1	节流过程 / 47	
2.5.2	绝热膨胀过程 / 49	
§ 2.6	平衡辐射场 / 50	
§ 2.7	电介质与磁介质的热力学性质 / 54	
2.7.1	电介质 / 54	
2.7.2	磁介质 / 55	
	习题 / 57	
§ 3	复相系与多元系	61
§ 3.1	多元系的热力学函数与热力学方程 / 61	

§ 3.2	复相平衡条件 / 65	
§ 3.3	吉布斯相律 / 67	
§ 3.4	化学平衡条件 / 68	
§ 3.5	相图 / 69	
3.5.1	单元系的相图 / 69	
3.5.2	二元系的相图 / 70	
§ 3.6	复相平衡的状态参量变化关系 / 73	
3.6.1	单元系两相平衡时的温度、压强变化关系 / 73	
3.6.2	二元系两相平衡时的温度、压强和摩尔数变化关系 / 75	
§ 3.7	气液状态的转变 / 77	
§ 3.8	液滴与气泡形成的条件 / 80	
§ 3.9	混合理想气体 / 84	
3.9.1	混合理想气体的热力学量 / 84	
3.9.2	混合理想气体的化学反应 / 86	
§ 3.10	平衡相变的分类 / 88	
	习题 / 90	
§ 4	非平衡态热力学	94
§ 4.1	近平衡系统的热力学规律 / 94	
4.1.1	熵流与熵产生 / 94	
4.1.2	局域熵和熵密度产生率 / 95	
4.1.3	昂萨格关系 / 99	
4.1.4	最小熵产生原理 / 100	
§ 4.2	扩散与热扩散 / 102	
4.2.1	扩散 / 102	
4.2.2	热扩散 / 104	
§ 4.3	金属导电现象的热力学分析 / 106	
4.3.1	欧姆定律 / 106	
4.3.2	塞贝克效应 / 107	
4.3.3	珀尔帖效应 / 108	
4.3.4	汤姆逊效应 / 110	
§ 4.4	线性非平衡系统中的化学反应 / 111	
4.4.1	化学反应的力和流 / 112	
4.4.2	局域内各组元物质量的变化及化学反应的熵密度产生率 / 114	
4.4.3	扩散与化学反应的定态耦合 / 116	
§ 4.5	非线性非平衡系统的热力学性质简介 / 117	
	习题 / 122	

§ 5	近独立子系统统计理论	124
§ 5.1	粒子运动状态的描述 / 124	
5.1.1	粒子运动状态的经典描述 / 125	
5.1.2	粒子运动状态的量子描述 / 126	
§ 5.2	系统微观运动状态的描述 / 129	
§ 5.3	分布及其包含的可能微观状态 / 131	
5.3.1	分布 / 131	
5.3.2	玻耳兹曼系统的微观状态数 / 132	
5.3.3	玻色系统和费米系统的微观状态数 / 133	
5.3.4	非简并条件下三种微观状态数的关系 / 134	
§ 5.4	等概率原理与玻耳兹曼关系 / 135	
5.4.1	概率 / 135	
5.4.2	统计平均值 / 138	
5.4.3	等概率原理 / 139	
5.4.4	玻耳兹曼关系 / 140	
§ 5.5	玻耳兹曼统计 / 141	
5.5.1	玻耳兹曼分布 / 141	
5.5.2	配分函数及用其表示的热力学量统计公式 / 144	
5.5.3	热力学量的其他计算方法 / 148	
5.5.4	部分配分函数与部分热力学量 / 149	
§ 5.6	理想气体的基本热力学量 / 151	
§ 5.7	麦克斯韦速度分布律 / 157	
§ 5.8	能量均分定理 / 159	
§ 5.9	粒子能级有限系统热力学量举例 / 160	
5.9.1	顺磁性固体 / 160	
5.9.2	负绝对温度 / 163	
§ 5.10	玻色统计和费米统计 / 165	
5.10.1	玻色分布和费米分布 / 165	
5.10.2	玻色统计和费米统计中热力学量的统计公式 / 167	
5.10.3	非定域量子气体粒子数分布和内能的微分表达式 / 170	
§ 5.11	几种典型量子气体系统的热力学性质 / 170	
5.11.1	弱简并气体的热力学量 / 170	
5.11.2	光子气体 / 172	
5.11.3	金属中的自由电子气体 / 174	
§ 5.12	玻色—爱因斯坦凝聚 / 174	
	习题 / 184	

§ 6 系综理论	192
§ 6.1 Γ 空间 统计系综 统计平均值 /	192
§ 6.2 微正则系综统计理论 /	196
§ 6.3 正则系综统计理论 /	201
§ 6.4 气体的物态方程 /	204
§ 6.5 固体的热容量 /	208
6.5.1 杜隆 — 珀替定律 /	208
6.5.2 爱因斯坦热容公式 /	209
6.5.3 固体热容量的德拜理论 /	211
§ 6.6 巨正则系综统计理论 /	215
习题 /	220
§ 7 涨落与关联理论	224
§ 7.1 准热力学涨落理论 /	224
§ 7.2 布朗运动的朗之万理论 /	227
§ 7.3 关联函数及布朗颗粒速度的时间关联 /	230
习题 /	234
§ 8 非平衡态统计理论基础	236
§ 8.1 BBGKY 方程链 /	236
§ 8.2 玻耳兹曼方程 /	240
§ 8.3 H 定理 /	244
§ 8.4 细致平衡原理 /	247
§ 8.5 金属的电导率 /	251
习题 /	254
附录一 $\Gamma\left(\frac{1}{2}\right)$ 的计算	257
附录二 $\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90}$ 的证明	259

§ 1.1 系统与状态描述

1.1.1 系统

热力学是以第零、一、二、三定律四条基本定律为基础建立起来的一个宏观唯象的热学理论。它在物理、化学、生物等领域以及工农业研究上有着广泛的应用。由于它的研究对象包罗万象,一切宏观体系均适用,因此我们不能像力学、电磁学那样具体地描述研究对象,而必须将研究对象抽象为一些典型的体系进行研究。我们把作为研究对象的范围称为热力学系统,简称系统,而将系统以外的物质称为外界或环境。

根据系统与外界交换能量和物质的情况可将系统划分为孤立系统、封闭系统和开放系统三类。若系统与外界既无能量交换,也无物质交换,则称之为孤立系统;若系统与外界有能量交换,但无物质交换,则称之为封闭系统。其中仅交换功的称为绝热系;若有热量(见 § 1.2)交换的称为透热系统。若系统与外界既有能量交换,又有物质交换,则称之为开放系统。除了按系统和外界关系对系统进行分类之外,也可按化学性质、物理性质和均匀性等对系统进行分类。其中,按化学成分划分,可将系统分为单元系与多元系。若系统由单种化学组元组成,则称之为单元系统,若由两种以上的组元组成,则称之为多元系统。按物理和化学性质划分,可将系统分为单相系统与复相系统。若整个系统的物理、化学性质相同,则称之为单相系统;若系统可分为若干部分,各部分内部物理、化学性质相同但部分与部分之间有所不同,则称之为复相系统。不同物态的系统必为复相系统。但必须注意,相不等同于物态,同一物态也可有多个相,例如冰,就有十多个相。按均匀程度划分,可将系统分为均匀系统和非均匀系统。从微观角度看,若组成系统的粒子的空间统计分布处处相同,则称该系统为均匀系统,若有所不

同,则称之为非均匀系统。根据划分规则可知,均匀系统必为单相系统,但单相系统若内部有某种梯度存在,则不是均匀系统。

今后,我们将根据上述几种分类的组合给系统命名(如单元二相系统、多元复相系统等),并研究各类典型系统的宏观性质。

1.1.2 热力学平衡态及其描述

若将一个孤立系统长期放置,则最后会达到各种客观性质均不再变化的状态。这种状态便称为热力学平衡状态,简称平衡状态或平衡态。对于非孤立系统,我们可将其与部分外界一起组成复合系统,若选取得使复合系统成为孤立系统,则当复合孤立系统处于热力学平衡态时,原来的非孤立系统也必处于热力学平衡状态。一个非孤立系统,如系统的客观性质不变,而且没有宏观流存在,则所处的状态就是热力学平衡态。

由上述概念可知,热力学平衡态为动态平衡,允许系统有涨落。由后面的分析,我们可以知道,系统如满足力学平衡、热平衡、相变平衡和化学平衡四类平衡条件,则其内部各部分就达到热力学平衡状态。所谓力学平衡,是指系统与外界以及系统内部各部分的作用力达到平衡;所谓热平衡,就封闭系统而言,是指系统与外界没有做功以外的宏观能量交换;所谓相变平衡,是指开放系统与外界没有宏观物质交换;所谓化学平衡,是指系统内部化学反应的正逆反应达到平衡。上述四类条件是对一般系统而言的,如果系统具有某些特殊性,则平衡条件可相应减少。例如对于单元物质,则不必考虑化学平衡条件。

一个系统,如果整体不能看成处于热力学平衡态,则在条件允许时,可设想将其分成很多宏观小、微观大的区域,使任一时刻各微小区域内部热力学性质的空间差别可以忽略。如能这样划分,则称这些区域处于局域平衡状态,或称这样的系统为局域平衡系统。

一个处于热力学平衡态的系统,由于各种宏观性质不变,即各表征宏观性质的宏观量是确定的,因而可以用这些宏观量来描述系统的平衡状态。后面将会看到,系统的宏观量可以有許多个,但只需用有限的若干个宏观量作为独立变量就能够确定系统的平衡状态。我们把选作独立变量描述系统的宏观量称为状态参量。当状态参量选定之后,其他宏观量便可以表示为所选状态参量的函数。这类函数通称为状态函数,或简称为态函数。

有固定质量的化学纯的气体系统,我们可以用容器来规定其体积,使之处于平衡状态,但仅用体积作为独立变量还不能确定其状态,当该气体加热时,在体积保持不变的条件下可以看到其压强有所增加,因此至少还得增加一个状态参量——压强才能确定其平衡状态。在这里,体积用来描述气体的几何性质,压强用来描述气体的力学性质。我们把描述系统的几何性质的量(体积、面积、长度等)称为几何参量;把描述系统力学性质的量(压强、应力张量等)称为力学参量。后面将会看到,一个热力学系统至少

需要两个独立的状态参量才能确定其平衡状态。为叙述方便,今后我们将只需两个独立变量就能确定其平衡状态的系统称为简单系统。例如,上述的气体系统就是一个简单系统。为区别于其他简单系统,我们不妨将仅用体积、压强就能确定其平衡状态的系统称为简单 pVT 系统。对于复杂一些的系统,独立参量数将根据条件的不同而增加。例如多组元系统,要确定其平衡态还需知道表征各组分的数量。处在电磁场中的介质,还必须用有关的电磁量来表示其电磁性质。我们把表示各化学组分的量(如质量、摩尔数等)称为化学参量,把描述电磁性质的量(如电场强度、电极化强度、磁场强度、磁化强度等)称为电磁参量。一般而言,系统的热力学平衡态可用几何参量、力学参量、电磁参量和化学参量四类参量进行描述。这四类参量均非热学所特有,它们分别来自几何学、力学、电磁学和化学。热力学所研究的全部宏观量都可表述为这四类参量的函数。容易看出,以上四类参量是按学科来源进行分类的,根据学科来源,还有一类来自热学本身的量,我们称为热学参量。在普通物理热学中已有所介绍的温度和熵(这两个概念后面还要给出严格的定义)就属于这类参量。根据状态参量与质量或摩尔数的关系,人们也常把宏观量划分为广延量和强度量两类。在状态保持不变的情况下,大小与系统的质量或摩尔数成正比的量(包括质量、摩尔数本身)称为广延量(如体积 V 、总磁矩 $\mathcal{M}$ 等),与质量或摩尔数无关的量称为强度量(如压强 p 、温度 T 、磁感应强度 B 等)。广延量除以质量、摩尔数或体积等所得的量称为比广延量,比广延量为强度量(如密度 ρ 、摩尔体积 v 等)。此外,根据系统与外界的关系有时也将状态参量划分为外参量和内参量。其中,外参量是指由外部环境决定的量,内参量是指由系统内部粒子运动状态决定的量。例如,气体的体积由其外界(容器)限定,称为外参量,压强由分子的运动状态决定,称为内参量。但需注意,外参量和内参量的划分并不是绝对的,例如对于汽缸中的气体来说,如果系统仅指气体,则体积为外参量,压强为内参量,但若系统将活塞包括在内,则体积为内参量,压强为外参量,因为这时体积由活塞限定,活塞是系统内部的物质,压强由大气压确定,大气是所考虑系统的外界。

1.1.3 物态方程

前面已经知道,用几何参量、力学参量、电磁参量和化学参量就可以确定系统的平衡状态,于是这四类参量之外的温度 T 可表示为这四类参量(用 $X_1, X_2, \dots$ 表示)的函数:

$$T = T(X_1, X_2, \dots) \quad (1.1.1)$$

这种函数关系就称为物态方程。对于简单的 pVT 系统,物态方程可表示为

$$T = T(p, V) \text{ 或 } F(T, p, V) = 0 \quad (1.1.2)$$

物态方程的具体形式因物质而异,在热力学中,不能由热力学理论得出,必须由实验数据确定。后面我们可以知道,给出了系统的物态方程,便可根据热力学理论分析该系统的热力学性质、行为等。

为了后面分析处理问题的需要, 此处给出一些后面要用到的物质的物态方程。

理想气体
$$pV = nRT \quad (1.1.3)$$

范氏气体
$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1.1.4)$$

实际气体的昂尼斯方程

$$p = \left(\frac{nRT}{V}\right)\left(1 + \frac{n}{V}B(T) + \left(\frac{n}{V}\right)^2 C(T) + \dots\right), \quad (1.1.5)$$

式中 $B(T)$ 、 $C(T)$ 、 $\dots$ 分别称为第二、第三、 $\dots$ 维里系数。

简单固体和液体

$$V(T, p) = V_0(T_0, 0)[1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T p] \quad (1.1.6)$$

顺磁固体

$$m = \frac{C}{T} \mathcal{H} \quad (1.1.7)$$

即居里定律。

与物态方程密切相关的实验测量量, 有如下几个热性系数:

定压体胀系数
$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1.1.8)$$

等容压强系数
$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (1.1.9)$$

等温压缩系数
$$\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (1.1.10)$$

由这三个热性系数中的任意两个, 利用某些数学关系, 不难导出简单系统物态方程的具体形式。下面先给出热力学中常用的几个偏导数数学关系, 然后再举例介绍物态方程的一些导出方法。

循环关系
$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -1 \quad (1.1.11)$$

倒数关系
$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T} \quad (1.1.12)$$

链式关系
$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial X}\right)_T \left(\frac{\partial X}{\partial p}\right)_T \quad (1.1.13)$$

上述各关系式中 p 、 T 、 V 、 X 可任意代换成其他宏观状态参量或状态函数。这与后面要介绍的另一类变换关系——麦氏关系是不同的。在麦氏关系中, 各量不能随便代换。

例 1 实验测得液体的 α 和 κ 数值很小, 且在一定范围内可看成常数。试导出其物态方程。

解: 由 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$, 有 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = V\alpha$,

由 $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$, 有 $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -V\kappa$,

以 T, p 为独立变量, 则 V 可表示为 $V = V(T, p)$, 于是有

$$\begin{aligned} dV &= \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \\ &= V_\alpha dT - V_\kappa dp \\ \frac{dV}{V} &= \alpha dT - \kappa dp \end{aligned}$$

在将 α 和 κ 看成常数的条件下对上式积分, 即得

$$\ln V = \alpha T - \kappa p + \ln C$$

设初态为 T_0, p_0, V_0 , 则代入上式可得:

$$\ln C = \ln V_0 - \alpha T_0 + \kappa p_0$$

于是有

$$\ln \frac{V}{V_0} = \alpha(T - T_0) - \kappa(p - p_0)$$

或

$$V = V_0 e^{\alpha(T - T_0) - \kappa(p - p_0)}$$

当 α, κ 很小时, 对上式右边作泰勒展开, 并取至一级近似, 便得到流体常用的物态方程:

$$V = V_0 [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa(p - p_0)]$$

例2 已知某气体的 $\alpha = \frac{1}{T}, \beta = \frac{1}{T}$, 试导出其物态方程。

$$\text{解: 由 } \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}, \text{ 有 } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{V}{T}$$

$$\text{或 } \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{T}{V} \quad (1.1.14)$$

$$\text{由 } \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T}, \text{ 有 } \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{p}{T}$$

$$\text{或 } \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = \frac{T}{p} \quad (1.1.15)$$

由式(1.1.14) 积分可得: $\ln T = \ln V + \ln A(p)$

$$T = A(p)V \quad (1.1.16)$$

$$\text{将式(1.1.16) 对 } p \text{ 求偏导数得: } \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = V \frac{dA}{dp} \quad (1.1.17)$$

$$\text{对比式(1.1.15)、式(1.1.17) 可得: } V \frac{dA}{dp} = \frac{T}{p} = \frac{AV}{p}$$

$$\frac{dA}{dp} = \frac{A}{p}$$

积分得

$$A = Cp$$

$$\text{故有 } T = CpV \text{ 或 } pV = \frac{1}{C}T \quad (1.1.18)$$

设 $T \rightarrow \infty$ (用符号 T_∞ 表示) 时, $p \rightarrow p_\infty, V \rightarrow V_\infty$, 则由上式有

$$p_\infty V_\infty = \frac{1}{C} T_\infty \quad (1.1.19)$$

又 $T \rightarrow \infty$ 时一切气体趋于理想气体, 因而又有

$$p_\infty V_\infty = nRT_\infty \quad (1.1.20)$$

比较式(1.1.19)、式(1.1.20)可知

$$C = \frac{1}{nR}$$

故最后求得该气体的物态方程为

$$pV = nRT \quad (1.1.21)$$

即该气体为理想气体。

§ 1.2 热力学过程与系统内能

上节介绍了系统的热力学平衡状态及其描述, 本节继续介绍系统从一个状态变化到另一个状态的若干重要过程以及有关能量交换的描述。

1.2.1 热力学过程

顾名思义, 热力学过程是指热力学系统从一个宏观状态变化到另一个宏观状态所经历的过程。如果一个过程进行得十分缓慢, 系统在每一个时刻的状态均可看做平衡状态, 则把这样的过程称为准静态过程。在应用上, 可以用系统经历过程的时间与弛豫时间作比较加以判断。处于平衡态的系统若受扰动, 则平衡状态被破坏。扰动结束, 则系统经过一段时间就会自发恢复平衡。我们把自发恢复平衡的这段时间称为弛豫时间, 并用符号 τ 表示。若用 Δt 表示系统由初态经历过程至末态的时间, 那么满足 $\Delta t \gg \tau$ 的过程就可看做准静态过程。

准静态过程是热力学中常常考虑的重要过程。不满足准静态条件的过程称为非静态过程。非静态过程还可视情况分为稳恒过程和非稳恒过程等。这些本书用到不多, 故不赘述。

对于热力学过程的分类, 若按交换能量的方式划分, 可分为绝热过程和透热过程。封闭系统在过程中与外界只有做功的能量交换, 而没有其他能量交换, 则称其过程为绝热过程, 否则称为透热过程。若按能否完全恢复原状划分, 则可分为可逆过程和不可逆过程。如果一个热力学过程发生之后, 能够设法让系统恢复原状, 同时对外界也不留下任何影响, 即能使系统和外界一切恢复原状, 则把这样的过程称为可逆过程, 否则

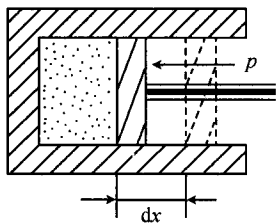


图 1-1

就称为不可逆过程。不可逆过程在自然界十分普遍,如摩擦生热、扩散过程等都是不可逆过程。严格地说,一切与热运动现象有关的过程本质上都是不可逆过程。在处理实际问题时,如果热运动现象影响不大,可以忽略,则可将其视为可逆过程。无摩擦的准静态过程就是可逆过程。

1.2.2 功的表示

系统经历过程时,与外界交换能量的方式之一可以是做功。在力学中已知,功的大小与具体过程有关,是一个过程量,并且将功定义为力的空间累积效应。用 f 表示作用力, dx 表示受力物体发生的位移,则力对物体所做的功可表示为

$$dW = f \cdot dx \quad (1.2.1)$$

注意,此处微功用 dW 而不用 dW 表示。今后,我们用“ d ”表示全微分量,这种量仅由初末态决定,与过程无关,而用“ d ”表示与过程有关的无穷小量。在热力学中,我们要研究系统各状态参量之间的关系,因而需要将功的表示式改写为用状态参量表示的形式。

如图 1-1 所示,将气缸中封存的一定质量的气体视为系统,其压强为 p 。设活塞在外部压强 p 的作用下向左移动位移 dx 压缩气体,则外界对系统所做的功为:

$$dW = f dx = p A dx = -p dV \quad (1.2.2)$$

式(1.2.2)出现负号是因为压缩时 dV 为负量,故气体压缩时 $-p dV$ 实为正量。对于功的正负,我们规定,正量表示外界对系统做功,负量表示系统对外界做功。式(1.2.2)中的最后一式,已将微功转化为用状态参量 p 、 V 表示,其中 p 起着相当于力的作用,称为广义力, dV 为相当于位移的量,称为广义位移。

式(1.2.2)表示的功与系统体积的变化有关,称为体变功。其他准静态过程的功,也有类似的表示。例如对于平行板电容器系统(图 1-2),充电时,电源对系统所做的功根据电磁学可表示为:

$$dW = \mathcal{V} dq \quad (1.2.3)$$

式中, $\mathcal{V}$ 表示加在电容器上的电压, dq 表示极板上电荷量的增量。用 l 表示两极板之间的距离, $\mathcal{E}$ 表示两极板之间电场的电场强度, $\mathcal{D}$ 表示介质中的电位移矢量, σ 表示极板上的电荷面密度, A 表示一个极板的面积,则上式可改写成

$$dW = \mathcal{E} l d\sigma A = \mathcal{E} d(l A \mathcal{D}) = \mathcal{E} d(V \mathcal{D})$$

或

$$dW = V \mathcal{E} d\mathcal{D} \quad (1.2.4)$$

从而转化为用状态参量表示。式中 V 表示体积。

若系统只考虑电介质部分的极化功,则由电位移矢量 $\mathcal{D}$ 和电极化强度 $\mathcal{P}$ 的关系

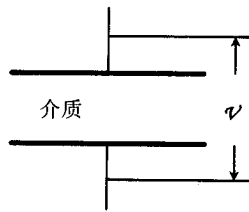


图 1-2