



普通高等教育“十一五”国家级规划教材



统计热力学

(第二版)

梁希侠 班士良 编著



科学出版社
www.sciencep.com

内 容 简 介

本书是普通高等教育“十一五”国家级规划教材,是作者在多年教学经验的基础上编写而成。目前,从中学到大学,物理教学改革不断深化,为了避免“热物理”各层次教学内容出现较多重复和不必要的交叉,作者创造性地建立以统计物理为主线、融宏观与微观理论于一体的教学体系。全书内容包括预备知识、孤立系、封闭系、均匀物质的热力学性质、气体的性质、开放系、量子统计法、涨落理论、非平衡态统计物理简介以及相变与临界现象。

本书适合普通高等院校物理及应用物理专业的学生学习热力学与统计物理课程使用,也可作为教师参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

统计热力学/梁希侠,班士良编著. —2版. —北京:科学出版社,2008
普通高等教育“十一五”国家级规划教材
ISBN 978-7-03-021901-5

I. 统… II. ①梁…②班… III. 统计热力学-高等学校-教材 IV. O414.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 064558 号

责任编辑:胡云志 唐保军 / 责任校对:陈玉凤
责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

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>

北京智力达印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2000 年 8 月内蒙古大学出版社第一版

2008 年 6 月第 二 版 开本: B5(720×1000)

2008 年 6 月第一次印刷 印张: 18

印数: 1—4 000 字数: 338 000

定价: 27.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(新伟))

第二版前言

本书是作者多年讲授热力学与统计物理(简称热统),并对课程教学体系不断改革的基础上编写的教材.国内热统课程内容的传统编排是将“热力学”与“统计物理学”分为两个独立的部分讲授.本书则采用了不同的体系,即将两部分贯通,在微观理论“统计物理”的框架下,以“系综理论”为主导,系统、完整地构建微观与宏观理论交融的热统课程教学体系,因此称为统计热力学.采用这种体系的目的是使学生对热现象的认识有一个明显的飞跃,即从归纳实验结论获得唯象理论的认识过程,上升到从微观理论出发推出宏观定律、指导研究实践的认识阶段,系统完整地理解“统计物理学”,真正把握热现象的微观运动本质,能在实际工作中灵活地运用热物理理论,并为学生进一步深造奠定扎实的基础.教材试用、初版发行十多年来的教学实践证明,用“统计热力学”体系组织热统课教学是可行的,其效果令人欣慰.毋庸置疑,作者主张统计热力学体系,丝毫无意否定“热统分治”的传统教学体系.两种体系各有千秋,互补互鉴.究竟采用何种体系组织教学,还应视培养目标、教师学生状况,因地制宜地选择.

采用“统计热力学”体系进行热统教学,是否会削弱学生在热力学理论的理解和应用方面的训练?对这个问题,国内同行关注有加,各见仁智.同时,它也是作者在课程改革和教材编写中始终注意的问题.热力学作为一种可靠的宏观理论,除总结出十分普遍的基本定律外,还通过严格的数学推演,系统地给出热力学函数之间的有机联系,并将其应用于实际问题.因此,深入理解热力学定律的主要推论和热力学关系、熟悉它们的应用、熟练掌握热力学演绎推理方法,是热统课程不可或缺的内容.事实上,热物理的微观和宏观理论相得益彰、不可分割.在学习运用统计物理研究宏观过程的规律时,势必反复地用到热力学关系,自然会使学习者得到相应的训练.不仅如此,本书还在建立封闭系的正则系综理论后,插入了对此类系统即均匀物质热力学性质的唯象讨论;在给出开放系的巨正则系综理论后,安排了与之相关的相平衡、化学平衡问题的宏观理论内容,以使学生加深对热力学基本理论的理解,增强应用这些理论分析和解决问题的能力.

学习“统计热力学”,系统掌握其理论体系和方法,需要先懂得热现象的宏观描述方法,了解热力学的基本定律.尽管读者多已通过普通物理(或大学物理)的学习获得了这方面的知识,但在学习《统计热力学》之前,仍有必要对它们进行回顾和总结.因此,我们在本次修订中增加了简要归纳热学相关结论的内容,以便与普通物理课程衔接.

为使体系进一步完善,同时考虑教学规律,本次修订对内容的编排顺序作了适当的调整,并对一些章节的内容进行了改写或增补.此外,增加了绪论部分,简要论述热物理宏观理论与微观理论的特点和关系,指出本书教学体系的特征和采用这种体系之原委,以便读者在阅读全书之初就能对体系有所了解.

鉴于近年物理学家在与本课密切相关领域的科学研究获得重大突破,这次修订适当增补了相应内容.例如,对激光冷却和捕获原子技术的突破和玻色-爱因斯坦凝聚的实现等成果作了简要介绍.作者以为,任何一部教材都不可能包罗万象、囊括百家,每部教材均有自身的定位和特色.而作为高等院校的学生,在学习一门课程时,也不应仅只阅读一本“教科书”.本书的编写旨在提供一本在统计热力学体系下便于使用的“轻量级”教材.因此,书中没有收入更多的前沿知识和提高内容.有兴趣的读者可参阅书末列出的优秀著作和书中相关引文.

为加强课后练习,本次修订适当增补了一些习题.虽经增补,但习题总量仍然有限.考虑到目前出版的习题集版本多样、内容颇丰,足以供读者选择,作为一本较为简明的教科书,本书没有提供更多的选做题目.

限于水平,囿于涉猎,又兼体系尚在改革探索之中,亟待完善,书中错误与疏漏在所难免,诚望读者批评指正.

本书初版问世后,统计热力学课程幸获教育部 2004 年国家精品课程项目资助,内蒙古自治区教育厅、内蒙古大学亦对本课程的改革和教材建设立项资助;承蒙科学出版社力主支持,经教育部列为普通高等教育“十一五”国家级规划教材,本书方得再版.感谢之意,弗能言竟.

国内同行的点评指正,课程建设组同事和用书师生的热情讨论和帮助,使作者受益匪浅,谨致谢忱.

梁希侠 班士良

2008 年 4 月

第一版前言

热力学和统计物理学是关于热现象理论的两个组成部分:热力学为宏观理论,而统计物理学则是微观理论.我国高等学校物理专业目前所设置的课程“热力学与统计物理学”包括这两个方面的内容.多年来,这门课程的教学沿用着早年确立的模式,将“热力学”与“统计物理学”分割为两个相对独立的部分来讲授.具体教学内容的安排大体以学科发展历史和认识的层次为序,由唯象到唯理,由宏观到微观.采用这种体系组织教学,学科发展的脉络比较清晰,学习过程与历史上的认识过程比较一致,具有易教易学的优点.应该说,这种体系十分成熟,获得了很大的成功.然而,随着科学技术和人类现代文明的飞速发展,人们认识世界的条件、增长知识的方式和获取信息的渠道日渐丰富、不断完善.很多昔日深奥难解的名词,今天已可闻于街巷,对诸多自然现象的认识,对各种科学概念的理解,已变得不困难.在这样一种知识氛围和学习环境下,从中学物理到大学普通物理的教学内容都在不断地改革和深化.于是,关于热物理各层次的教学内容之间不可避免地出现了较多的重复.这种重复在一定程度上造成学习时间与精力的浪费,甚至可能使学习者对某些内容产生厌学情绪,使学习效益降低.这必然要求对理论物理课的相应内容加以调整.另外,随着现代科学成就在高新技术中的广泛应用,21世纪对人才培养提出了更高的要求.与其他学科一样,“热力学与统计物理学”课程体系的改革问题也就显得更加突出.事实上,这种改革长期以来始终在进行着:一方面,从教学内容上着手,逐步增加统计物理的比重,力求尽可能地减少和避免与普通物理热学课程的重复;另一方面,从体系结构上着眼,国内外一些学校已在改变课程的传统体系方面作过尝试,出版了深度不同、风格相异的教材,希望建立以统计物理为主线的“热力学与统计物理学”教学体系.但就目前情况来看,这种体系的建立和完善,无论在课程的深度、体系的严谨性和内容的取舍方面,还是在教材的实用性和教学实践方面,都有很多问题需要研究.

笔者从事物理专业本科“热力学与统计物理学”及相关课程的教学二十余年,曾采用和参考不同风格和体系的教材组织教学.在教学实践中,通过不断地学习和探索,逐渐形成了以统计物理为主导的教学思想,并在此思想指导下编写了统计热力学讲义,这就是本书的前身.统计热力学讲义印刷后,曾在内蒙古大学物理系、国家“数理科学基础研究和教学人才培养试验基地”试用过4次,部分内容还曾为物理类其他专业的相应课程选用.在教学实践中,我们反复征求师生意见,不断进行修改、增补,始得本书.将它献给读者,作为我们在建立宏观与微观理论统一的热物

理教学体系方面的一点努力。

本书以统计物理的系综理论为纲来建立热物理学体系。全书从描述宏观体系的微观理论出发,重点阐明统计物理的基本原理,同时也力求将热现象的宏观理论与微观理论有机地结合。对于研究宏观热现象所需要的热力学基本定律和公式,本书不是将它们作为经验规律,而是用统计物理的理论导出。至于通过实验观测和经验总结建立热力学基本定律的问题,由于普通物理的热学(分子物理学)已作过较为详尽的讨论,书中不作更多介绍。另外,鉴于量子论在当今世界早已被广泛接受,本书一开始就将统计物理概念建立在量子力学基础上。对于经典统计物理,我们只是将它作为量子统计物理的极限加以讨论。为了使学生更好地掌握热物理的微观和宏观基本理论,并能运用这些理论去解决问题,书中不仅具体介绍了统计物理的典型实例,还用一定的篇幅讨论平衡态的热力学性质,介绍了研究相平衡、化学平衡等问题的宏观理论。在内容的覆盖方面,本书充分考虑了国内这门课程的教学现状和普遍实施的教学大纲。因此,虽然本书的体系与一些教材不同,但这并不影响它的兼容性。除第 10 章以外,全书各章均配有一定数量的习题,以使学生在理论的运用方面得到训练,同时提高进一步深造的适应能力。

本书虽经数年试用、几度修补、反复订正,但限于水平,难免存在错误与疏漏之处,恳请读者不吝赐教。

本书的编写蒙国家教育委员会面向 21 世纪高等教育教材建设研究课题立项支持,出版得到内蒙古大学出版基金、教材建设基金的资助,专此致谢。

梁希侠 班士良

2000 年 6 月

目 录

第二版前言

第一版前言

绪论	1
第 1 章 预备知识	4
1.1 热学有关结论回顾	4
1.2 单粒子的微观状态	8
1.3 多粒子系的微观状态	14
1.4 几个有关的数学问题	18
习题	27
第 2 章 孤立系	29
2.1 统计物理的基本原理	29
2.2 等概率原理——微正则分布	33
2.3 热平衡定律 温度	35
2.4 热力学第一定律——能量守恒律	37
2.5 热力学第二定律——熵增加原理	39
2.6 单原子分子理想气体	43
习题	48
第 3 章 封闭系	49
3.1 正则分布	49
3.2 正则分布的热力学公式	52
3.3 近独立子系的麦克斯韦-玻尔兹曼分布	55
3.4 麦克斯韦-玻尔兹曼分布的热力学公式	63
3.5 能均分定理	67
3.6 肖特基缺陷	68
3.7 二能态与负温度	70
习题	72
第 4 章 均匀物质的热力学性质	74
4.1 麦克斯韦关系及其应用	74
4.2 基本热力学函数	78
4.3 特性函数	83

4.4 磁介质的热力学性质	88
4.5 焦耳效应和焦耳-汤姆孙效应	90
习题	95
第5章 气体的性质	98
5.1 理想气体的热力学函数	98
5.2 单原子分子理想气体	100
5.3 双原子分子理想气体热容量	104
5.4 非理想气体的物态方程	110
习题	115
第6章 开放系	117
6.1 巨正则分布	117
6.2 开放系的热力学公式	120
6.3 热动平衡条件	124
6.4 有曲面边界的平衡条件	132
6.5 化学平衡	136
6.6 混合气体的平衡性质	141
6.7 化学反应的性质	144
6.8 热力学第三定律	148
习题	154
第7章 量子统计法	156
7.1 量子统计分布	156
7.2 固体的热容量	164
7.3 光子气体	170
7.4 金属自由电子气	174
7.5 半导体载流子统计	179
7.6 玻色-爱因斯坦凝聚	184
7.7 顺磁性的统计理论	189
习题	191
第8章 涨落理论	193
8.1 涨落的准热力学理论	193
8.2 光的散射	198
8.3 涨落的空间关联	200
8.4 布朗运动	204
8.5 电路的噪声	209
习题	214

第 9 章 非平衡态统计物理简介	215
9.1 玻尔兹曼积分微分方程	215
9.2 H 定理及趋向平衡	220
9.3 玻尔兹曼方程	223
9.4 气体的黏滞现象	224
9.5 金属的电导率	227
9.6 局域熵产生率	229
9.7 昂萨格关系	232
习题	233
第 10 章 相变与临界现象	234
10.1 固溶体相图	234
10.2 汽-液相变	237
10.3 临界性质与临界指数	242
10.4 伊辛模型与有序-无序相变	248
10.5 朗道平均场理论	254
10.6 标度变换与普适性	258
参考文献	263
常用物理常数表	264
名词索引	265
人名索引	275

“虽然从历史上看,统计力学可以溯源于热力学研究,但因为统计力学原理既优美而又简洁,同时还产生出一些新的结论并用一种在许多方面完全不同于热力学的新观点来评价原有的结论,所以作为一门独立的学科进行研究是很有价值的。”

——J. W. 吉布斯,1902 年

“统计力学是理论物理最完美的科目之一,因为它的基本假设是简单的,但它的应用却十分广泛。”

——李政道,1979 年

绪 论

热现象是实际生活中最常见的宏观现象,它与宏观系统中大量粒子(包括原子、分子、分子团及其他粒子或更复杂的小体系)的无规运动即热运动相联系。通常将这样的系统称为热力学系统。我们知道,宏观物体包含的粒子数目很大。例如,在标准状况下,1cm³ 的金属中原子数目的数量级为 $10^{23} \sim 10^{24}$; 密度较小的气体所含有的气体分子数也有 10^{19} 的量级。在这些系统中,粒子的运动是极其复杂的,它们决定着系统的宏观性质,即所谓热力学性质。研究热运动的规律及其对宏观性质影响的理论统称为热物理学。热物理学包括“宏观”和“微观”两种理论:宏观理论称为热力学,微观理论称为统计物理学。

最初,人们根据日常经验和实验观测来认识热运动,掌握了宏观过程所遵从的规律,建立了描述这种现象的宏观理论——热力学。这是一种唯象理论,它的核心是由经验总结出的三个热力学定律。这些定律被大量实验事实所证实,反映了自然界发生的热现象遵从的基本法则。运用这三个基本定律,可以导出热力学系统在宏观过程中各种性质演变的规律。因此,热力学理论是一种十分普遍的理论。然而,由于它的唯象性,热力学理论本身还无法预言具体物质的特性。要描述物质的具体性质,还必须依赖实验获取的信息。例如,对物态方程、比热容和各种外界作用的响应规律等的测量。此外,作为一种宏观理论,热力学只能对热运动的宏观表现加以讨论,而对大量微观粒子无规运动导致的涨落现象则不能给出正确的解释。

统计物理学是热物理的微观理论。宏观系统的热力学性质是由组成它的大量微观粒子的热运动所决定的。统计物理学正是从分析宏观系统中大量微观粒子的

力学运动入手,通过对微观量进行统计平均,实现对宏观现象的描述.统计物理学从一个基本假设出发,导出了相互独立的三个热力学基本定律;同时还能通过对特殊物质建立微观模型,实施统计平均,预言具体的热学性质和宏观演化规律.统计物理学的基本假设和理论预言从微观运动规律出发,不直接依赖宏观的实验测量结果.因此,相对于“唯象理论”热力学而言,统计物理学的理论是“唯理”的,反映了热运动的微观本质.诚然,微观物理模型的建立应该以对相关实验现象的认真分析为基础,所获得的结论也需要实验的进一步证实.从这种意义上讲,统计物理学也是以实验为基础的理论.正是由于从微观运动规律出发,统计物理学在获得微观量统计平均,即热力学系统的宏观性质的同时,也对涨落现象给出了正确的理论解释.

统计物理学的理论主要分为两个方面:平衡态理论和非平衡态理论.

平衡态统计物理研究处于平衡态和趋向平衡态的系统的性质.这方面的理论运用微观粒子运动普遍遵循的力学规律,获得了热力学的基本定律,与传统的热力学有同样普遍的应用范围,因此又称为统计热力学.从克劳修斯(Clausius)、麦克斯韦(Maxwell)和玻尔兹曼(Boltzmann)等19世纪奠基分子运动论到1902年吉布斯(Gibbs)创立系综理论,平衡态统计物理的理论体系(经典统计理论)就基本形成.20世纪初量子论创立后,以玻色(Bose)、爱因斯坦(Einstein)、费米(Fermi)、狄拉克(Dirac)等为代表的科学家发展了量子统计物理学.经过大约一个半世纪的发展,统计物理学关于平衡态的理论已十分成熟.

非平衡态理论包括非平衡态的统计物理和热力学,主要研究宏观系统远离平衡态的特殊性质.这方面的理论在20世纪下半叶获得迅速的发展,解决了大量统计热力学所不能解决的问题,得到广泛的应用.非平衡态理论是在平衡态理论的基础上发展起来的,目前已生长为一门独立的课程,并日趋成熟.学习非平衡态理论,需要先掌握平衡态统计理论及其对热力学问题的应用.

根据循序渐进的规律,在系统学习热物理理论之前,应该对经典的热学和分子物理学知识有基本的了解.例如,关于平衡态和温度的概念,关于物态方程的实验结果和典型的表达形式,由大量实验观测结果归纳总结出的热力学第一、第二定律(热力学第三定律则需要用量子理论来解释),气体压强的分子运动论解释和分子速度分布率等有关的知识,都包含在前期普通物理热学课程之中.通过这一阶段的学习,学习者对总结归纳热力学基本定律所依据的主要实验现象和由此得出的结论,均有比较详细的了解.从认识论的角度讲,由实验到唯象理论的认识过程(归纳过程)已经在热学课程中完成.作为知识的深化,理论物理的热物理学,则更注重揭示运动的本质,建立严格系统的统计物理理论体系,同时也更注重演绎推理方法的掌握.鉴于这种考虑,本书将以统计物理为主线来研究热现象的宏观规律,主要介绍与平衡态相关的理论,因此属于统计热力学范畴.

由吉布斯创立、后人不断完善的系综理论,是统计热力学理论的核心.它引入

统计系综的概念,由一个(只有一个)基本假设出发,系统地构建了从物质微观成分的性导出宏观性质的系综理论.运用系综理论,可以严格地导出热力学基本定律和各种热力学关系,方便地计算热力学函数,具体地讨论不同物质的热力学性质.掌握这套理论,无论是对理论物理的思维和方法训练,还是对应用理论解决涉及热现象的实际问题都是十分必要的.

系综理论最初是在经典力学的基础上创立的,随着对微观力学运动认识的深化,发展了量子统计理论.事实上,就统计规律性本身而言,量子统计与经典统计没有本质区别,其不同只在于对力学规律的描述.经典统计是量子统计在一定近似条件下的极限形式.今天我们学习这套理论,没有必要重复历史的认识过程,完全可以直接从量子统计开始.也许读者在学习统计热力学之前,还没有系统地掌握量子力学.但这并不影响我们掌握量子统计的理论.历史上,量子统计理论就是在量子力学还没有完全建立的时候建立的.只要对量子态和粒子的全同性有基本的了解,就有可能对量子统计的理论有比较深入的理解.其实,用量子语言来叙述统计物理比经典语言更加简单明了,容易理解.因此,我们对系综理论的讨论,从一开始就建立在量子论的基础之上,而经典统计则仅仅作为它的极限结果给出.不过,经典统计的描述方法和数学语言,在其适用范围内有着明显的优越性,有些还可以借用到量子统计当中,为计算带来很大方便,所以应该很好地掌握并灵活运用.

虽然统计物理学是较热力学更进一步的理论,但它并不能替代热力学.热力学的方法从几个基本定律出发(这些定律最初是由实验总结出来的,本书将用统计物理学理论导出它们),巧妙地运用数学工具,通过演绎推理,可以导出描述各宏观物理量之间关系的十分普遍的结果,为实验观测、实际应用与理论预言之间架设了可靠的桥梁.统计物理用微观理论预言的宏观运动规律,必须一致于热力学定律;由统计物理方法研究具体体系的宏观性质,也必然反复运用热力学的基本概念、重要结论和演绎方法.以统计物理为主线来阐述热物理学,并不意味着可以忽视对热力学方法的讨论.本书也将在统计物理导出的热力学基本定律的基础上,用一定的篇幅介绍并实践这些方法.

第1章 预备知识

普通物理的热学课程,介绍了观测物体宏观热现象的基本方法和主要实验结果,确立了对宏观系统的状态及其经历的过程进行唯象描述的基本概念和方法,并根据实验观测结果总结出热力学的基本定律.这些定律主要包括热平衡定律(或称热力学第零定律)、热力学第一定律和热力学第二定律(大多热学教材尚未涉及热力学第三定律).以这些基本定律为支撑点,构建了热物理的宏观理论——热力学的基本框架.要正确认识热现象的微观本质,系统掌握统计物理的理论和方法,深入理解从微观到宏观的“统计热力学”理论体系,这些知识都是基础.另外,在系统学习统计物理的同时,我们还将进一步深化对热力学理论的理解和应用.这就要求我们懂得热现象的宏观描述方法,熟悉热力学的基本定律.为此,在讨论热现象的微观理论之前,回顾热学中给出的有关重要结论是十分必要的.

如前所述,研究热现象的正确微观理论,应该建立在力学运动的量子理论——量子力学的基础上.因此,理解量子力学的基本概念,至少了解其描述微观粒子和体系力学运动状态的基本知识,对学习统计热力学也是十分必要的.考虑到多数读者可能还没有系统地学习过量子力学,作为预备知识,本章还将简要地介绍这方面最基本的概念和方法.

此外,为便于以下的学习和讨论,本章还将给出书中经常用到的一些数学概念和基本公式.

1.1 热学有关结论回顾

物理学家在人类实践活动和实验观测获得的感性知识基础上,提出了描述宏观过程的基本概念和方法,建立了相应的唯象理论——热力学.通过普通物理学的学习,我们对这种唯象理论和方法已经有了基本的了解.这里简要回顾一些相关的基本概念和重要结论^①.

① 详细内容可参阅有关教材.例如:

赵凯华,罗蔚茵.1998.热学.北京:高等教育出版社;

秦允豪.热学.1999.北京:高等教育出版社;

包科达.热物理基础.2001.北京:高等教育出版社.

1. 热平衡定律——温度

热力学首先研究物体的一种最基本的状态——平衡态。所谓平衡态，是指这样一种状态，即在没有外界影响的情况下，物体（或称系统）各部分性质长时间不变。

这里所讲的外界影响，包括做功、传热和物质交换。如果没有外界的影响，则经过足够长时间后，系统的性质将不随时间改变，或者说系统达到平衡态。通常将断绝外界影响到系统达到平衡态所需要的时间称为弛豫时间。所谓不随时间改变，是一个相对的概念，即在相对长的观测时间内系统的性质不发生变化。

没有外界影响的系统称为孤立系。若有发生热接触（可以“传热”方式交换能量）的两系统组成孤立系，经过足够长的时间，系统将达到平衡态。我们称这两个系统已达到热平衡。经验证明，如果在没有外界影响的条件下，两系统分别与第三个系统发生热接触，而它们的性质不发生变化，则这两个系统必处于热平衡。这就是热平衡定律，又称为热力学第零定律。

热力学第零定律为准确地定义和测量温度提供了理论依据。根据该定律，我们可将温度的定义表述为：相互热平衡的系统具有相同的温度。对上面提到的“第三个系统”经过适当标定，就可用作“测温元件”来测量温度。

在没有引入温度之前，我们有 4 种描述系统的状态的变数。它们是几何变数（如体积、面积等）、力学变数（如压强、表面张力等）、化学变数（如化学成分等）和电磁变数（如电场强度、磁场强度等）。温度是热学中特有的新一类物理量，称为热学变数。上述 5 种变数均为宏观参量。由它们描述的物体称为热力学体系，简称为物体系。物体系的宏观性质可以唯一、完全地被这些参量确定。因此，可以将它们称为状态参量。

依据热力学第零定律引入的热学变量——温度，可以表示为前述 4 种非热学变数的函数，从而建立描述物体系在平衡态的状态方程，称为物态方程。考虑一种最简单的情形：无外场作用和化学变化的封闭系统（封闭系统指外界仅对其做功和传热而与其无物质交换），该系统各部分的性质完全相同（均匀系），且仅通过体积变化对外界做功，这样的系统称为简单均匀系。其平衡态可以用压强（记为 p ）和体积（ V ）两个变数描述，物态方程便可写为

$$T = T(p, V). \quad (1.1.1)$$

这里的温度 T 通常指绝对温标的温度值。

物态方程表达热力学物理量之间的关系，是最简单的热力学函数。

2. 热力学第一定律——内能

热力学第一定律是描述宏观过程的能量守恒与转化的定律。在引入热能的概

念以前,我们已经知道机械能、电磁能的转化与守恒定律.在此基础上,考虑热运动能量的传递(热交换),便获得完整的能量守恒与转化定律.将机械能和电磁能的传递通称为做功,定义物体系的总能量为内能,完整的能量守恒定律可以表述为:物体系统经历任意变化过程,内能的增加为外界对物体系统做功和从外界吸收的热量之和.这就是热力学第一定律,其数学表述形式为

$$dE = dQ + dW. \quad (1.1.2)$$

式(1.1.2)中用到的记号 d 与一般的微分符号不同,表示微变化 dQ 和 dW 并非完整微分.当物体系统达到平衡态时,其宏观状态可以用一组变数来描述.如果一宏观物理量可以表示为这些变数的函数,则称之为态函数.

物体系统状态的变化称为过程.为便于讨论,热力学还引入准静态过程的概念.所谓准静态过程,是指物体系统在过程进行的每一步都处于平衡态的过程.

态函数在无限小准静态过程中的增量为完整微分,在有限过程中的改变为其完整微分的积分,该积分与路径无关.这就是说,态函数经历任意过程的改变只与系统的初、终态有关,而与过程无关.物体系统的内能、体积、压强和温度等均为态函数.至于功和热量,它们都是能量传递的形式,均与过程本身有关,所以系统在无限小过程中吸收的无穷小热量 dQ 和外界对系统所做的无穷小功 dW 都不是完整微分,热量和功不是态函数.

历史上将一些发明家试图创造的无需消耗能量即可做功的机器称为第一类永动机.这种机器显然违反热力学第一定律即能量守恒律.因此,热力学第一定律又常表述为:

第一类永动机是不可能造成的.

热力学第一定律引进了内能的概念.与温度的概念类似,内能也是热力学中特有的物理量.

3. 热力学第二定律——熵

热力学第二定律是描述宏观过程进行方向的定律.根据实际观测经验和大量实验事实,人们总结出一条规律,即一切与热运动相关的宏观过程都是不可逆的.这就是热力学第二定律.这里所说的可逆过程,是指可以完全逆转而不产生其他影响的过程.例如,气体绝热(与外界没有传热形式的能量交换)自由膨胀、热传导、摩擦生热等过程都是不可逆的.准静态过程是可逆过程.可以证明,各种不可逆过程事实上都是等价的.因此,可以用任何一种不可逆过程来表述热力学第二定律.常见的说法有:

克劳修斯说法 不能将热量由低温物体传向高温物体而不引起其他变化.这一说法反映热传导过程的不可逆性.

开尔文(Kelvin)说法 不能从单一热源吸热,使之完全变为有用功而不产生其他影响.这一说法反映摩擦生热过程的不可逆性.

人们将违背热力学第二定律的热机称为“第二类永动机”,与第一定律的说法相对称,热力学第二定律通常又表述为如下形式:

第二类永动机是不可能造成的.

为了便于描述过程进行的方向,人们引进态函数——熵,通常用字母 S 代表,它的定义是:对于任何微小的热力学可逆过程,熵的增量为

$$dS = \frac{dQ}{T}, \quad (1.1.3)$$

式中, dQ 为物体从外界吸收的热量, T 为外界的温度.

运用熵的概念,可以写出热力学第二定律的数学表述:对于孤立系

$$\delta S \geq 0. \quad (1.1.4)$$

式中大于号对应不可逆过程,等号对应可逆过程.该式给出熵增加原理:孤立系经历任意微小过程,其熵不减.换句话说,孤立系的自发变化只能沿熵增加的方向进行,直至系统达平衡态而熵不再变化.

考虑只通过改变体积做功的简单均匀系统的准静态过程,综合热力学第一、二定律,我们有

$$TdS = dE + p dV. \quad (1.1.5)$$

如果体积不变,上式可演化为

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_V. \quad (1.1.6)$$

热力学第二定律引进了熵的概念.与温度和内能的概念类似,熵也是一个热力学中特有的物理量.

4. 热力学函数

热力学第零、第一和第二定律引入的热力学量温度、内能和熵,都是态函数,称为热力学函数.热学中还介绍了一些热力学函数:

热容量——物体升高单位温度所吸收的热量,数学表式为

$$C = \frac{dQ}{dT}.$$

在压强和体积不变的前提下,相应的热容量为定压热容量与定容热容量:

$$C_p = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p.$$

$$C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v.$$

焓——物体系统经历等压可逆过程从外界的吸热为焓增量,数学表式为

$$H = E + pV. \quad (1.1.7)$$

自由能——物体系统经历等温可逆过程外界对其做功为自由能增量,数学表式为

$$F = E - TS. \quad (1.1.8)$$

1.2 单粒子的微观状态

19 世纪末到 20 世纪初,一直沿用的牛顿(Newton)经典力学在解释一些基本的物理学实验现象时(如黑体辐射和固体低温比热容等)遇到了极大的困难,物理学家们开始构造更精确的力学框架——用量子力学去理解微观粒子的运动规律. 实验结果表明,微观粒子具有**波粒二象性**:它一方面表现出我们所熟悉的粒子性;另一方面又可观察到干涉和衍射现象,表现出波动性. 同时,光波等波场也表现出粒子的特征. 1924 年,德布罗意(de Broglie)提出能量为 ϵ 、动量为 p 的自由粒子,对应于圆频率为 ω 、波矢量为 k 的平面波,满足下述关系:

$$\epsilon = \hbar\omega, \quad p = \hbar k. \quad (1.2.1)$$

上式称为**德布罗意关系**,是微观粒子波粒二象性的统一. 微观粒子的这种波又称为**德布罗意波**. 式中, $\hbar = h/2\pi$, $h \approx 6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{S}$, 称为**普朗克(Planck)常量**.

考虑到微观粒子的波粒二象性,海森伯(Heisenberg)于 1927 年提出了**不确定性原理**(又译为**测不准原理**),其重要结论之一为:不可能将粒子的坐标和动量同时确定. 若用 Δp_x 和 Δx 分别表示粒子在 x 方向的动量和坐标的不确定范围,则有:

$$\Delta p_x \Delta x \approx h. \quad (1.2.2)$$

在经典力学中,微观粒子的坐标和动量是同时确定的,一组坐标和动量描述粒子的一个运动状态,通常称为**微观状态**. 这时,粒子的运动有着确定的轨道. 而在量子力学中,根据不确定性关系式(1.2.2),微观粒子的坐标与动量不能同时确定,所以粒子运动没有确定的轨道. 这时,我们用一组**量子数**来表征微观粒子的运动状态,并将这种微观状态称为**量子态**. 表征量子态的这组量子数与一组力学量对应,其个数等于粒子的**自由度数**.

下面通过几个常用的例子说明单粒子微观状态的量子力学描述及其经典极限.

1. 自由粒子

不受外力作用而自由运动的粒子为自由粒子. 理想气体中的分子、金属中的电