

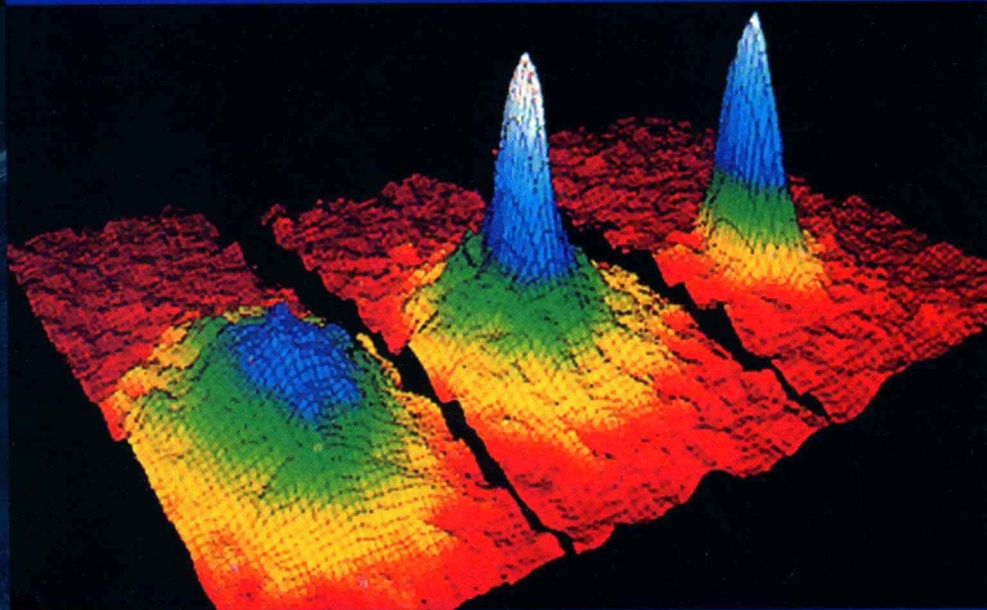


“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

热力学·统计物理

(第五版)

汪志诚



 高等教育出版社



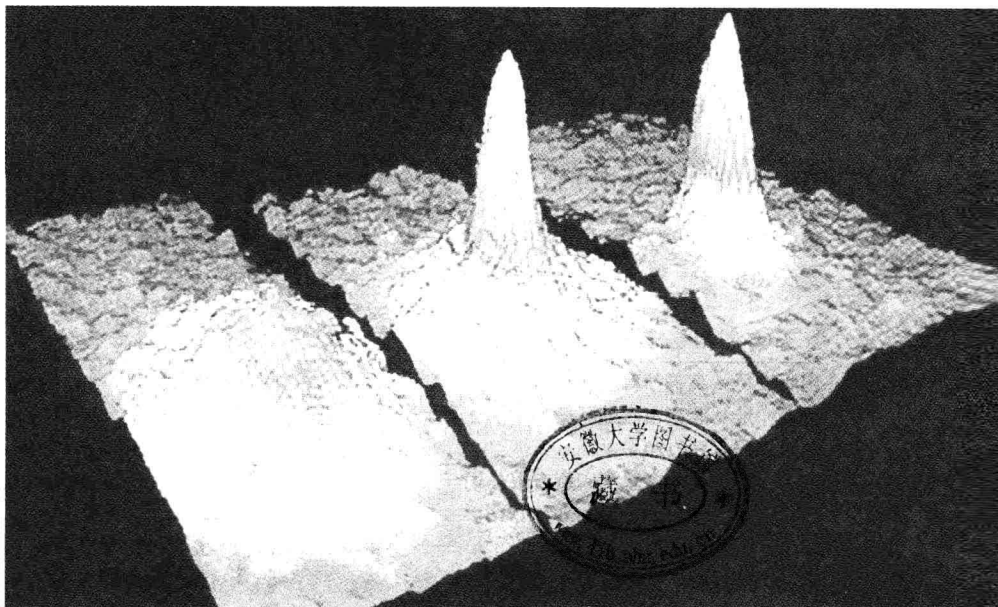
“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

热力学·统计物理

R e l i x u e · T o n g j i W u l i

(第五版)

汪志诚



高等教育出版社·北京

内容简介

本书是“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材,是作者在第四版的基础上全面修订而成的。本次修订保持了原书叙述简明、便于教学的特点,在此基础上增删和改写了部分章节,对某些问题的讲述作了修改和补充,使本书的内容更加充实、新颖,科学性、先进性和教学适用性有了进一步的增强。

全书共 11 章,内容包括:热力学的基本规律,均匀物质的热力学性质,单元系的相变,多元系的复相平衡和化学平衡,不可逆过程热力学简介,近独立粒子的最概然分布,玻耳兹曼统计,玻色统计和费米统计,系综理论,涨落理论,非平衡态统计理论。

本书可作为高等学校物理类各专业的教材,也可供其他有关人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

热力学·统计物理/汪志诚编. —5 版. —北京:
高等教育出版社,2013.1
ISBN 978-7-04-035172-9

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 231961 号

策划编辑 马天魁 责任编辑 马天魁 封面设计 张楠 版式设计 余杨
责任绘图 尹莉 责任校对 刘春萍 责任印制 朱学忠

出版发行	高等教育出版社	网 址	http://www.hep.edu.cn
社 址	北京市西城区德外大街 4 号		http://www.hep.com.cn
邮政编码	100120	网上订购	http://www.landaco.com
印 刷	涿州市星河印刷有限公司		http://www.landaco.com.cn
开 本	787mm×960mm 1/16		
印 张	24.75	版 次	1980 年 9 月第 1 版
字 数	460 千字		2013 年 1 月第 5 版
购书热线	010-58581118	印 次	2013 年 1 月第 1 次印刷
咨询电话	400-810-0598	定 价	38.50 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物料号 35172-00

第五版编写说明

本书第五版由汪志诚先生在第四版的基础上精雕细刻而成。增删和改写了少量章节,对一些内容的讲述作了修改和补充,在多处作了文字上的润色与修改,并增加了一些习题。重新改写的章节主要有:§1.14 熵和热力学基本方程, §2.3 气体的节流过程和绝热膨胀过程, §3.1 热动平衡判据, §9.2 微正则系综, §9.3 微正则系综理论的热力学公式 附录, §10.1 涨落的准热力学理论, §11.4 玻耳兹曼积分微分方程。

经此次增改,本书内容更加全面,论证更加透彻清晰,特别注意了向读者指出某些没有定论的理论问题。例如,在 §9.2 微正则系综中,对微正则系综作了更清晰的表述;指出对力学规律与统计规律的关系有不同的观点,并对此作出了精彩而独到的评述。相信对读者,甚至统计物理领域里工作的专家,都很有帮助。又如,在 §11.4 玻耳兹曼积分微分方程中,对刘维尔方程与玻耳兹曼方程的关系,以及人们在此方面的进展与存在的困难进行了简洁而透彻的表述。

没有来得及撰写编写说明,汪志诚先生就于2010年11月7日突然去世了。本书是汪志诚先生毕生心血的结晶,自1980年第一版出版到现在已经30多年了。在此期间汪志诚先生不断地充实、修订与完善本书,精益求精,历经五个版本。30多年来,本书被国内大多数高等院校选为本科教材,是全国最有影响力的理论物理教材之一,哺育了几代学子,对我国的高等物理教育乃至基础物理学研究的发展都起到了重要作用。

在汪志诚先生去世两周年、第五版即将出版之际,让我们对汪志诚先生表示深切的怀念。

郭文安

2012年10月

第四版编写说明

本书第四版在第三版的基础上进行了全面的修订。增删和改写了少量章节,对某些问题的讲述作了修改和补充,在多处作了文字上的修改。

在第三版中临界点邻域的涨落和关联是以流体系统为例介绍的。为了便于与朗道连续相变理论比较,第四版改以铁磁系统为例并根据金兹堡-朗道唯象模型作介绍,将内容扩展为两节。在此基础上在 §10.4 介绍了标度律的唯象理论和普适性。由于篇幅所限,删去了第三版原有的量子霍尔效应和白矮星两节。

重新改写的章节有 §1.18 自由能和吉布斯函数, §2.1 内能、焓、自由能和吉布斯函数的全微分, §3.9 朗道连续相变理论, §4.8 热力学第三定律。

补充和修改的部分主要有:关于磁滞现象、声速公式、临界态的平衡稳定性、一级相变和连续相变的特征、关于冻结的非平衡态、最概然分布中条件极值的推导、电子对气体热容的贡献、关于负温度、玻色与费米统计中热力学量统计表达式的说明、磁光陷阱中理想玻色气体的凝聚、刘维尔定理与等概率原理的关系、 ^3He - ^4He 稀释制冷的原理、伊辛模型平均场近似下的临界指数、巨正则系综理论对玻色和费米分布的(普遍)推导、巨正则系综涨落的准热力学理论,等等。还有一些散见各处的修改与补充就不一一细说了。

目前热统课程的学时有所减少。本书的内容可能多了些。王竹溪先生认为,“一个教本不应该仅包括必讲的内容,而应该还包括少量的参考材料,提供一些略为丰富和深入的知识,以利于学生的复习和思考”(见《热力学简程》序)。我们就是本着这种想法编写这本教材的。内容的取舍不免带有主观性,是否适当有待于实践的检验。教师在使用这本教材时,请根据实际情况作适当的增删。书中用 * 号标明不是必须讲授的章节,仅供参考。

北京大学章立源教授仔细审阅了书稿,提出了许多意见和建议,湖南大学沈抗存教授友好地提供了许多意见,他们的宝贵意见为本书增色不少。修订初稿完成后,编者应清华大学物理系之邀根据初稿讲授了这门课程。清华大学的学生尊敬师长、勤学好问,跟他们的切磋讨论有助于一些问题的澄清,期间还得到物理系领导的亲切接待,特别是阮东教授在百忙之中周到安排,使我们在清华大

学期间过得十分愉快。在第四版整个修订过程中得到兰州大学物理学院领导的大力支持,编者在这里对他们一并表示衷心的感谢。

编者水平有限,书中错误和不足不妥之处在所难免,欢迎读者赐正。

编 者

2008年5月于兰州大学

第三版编写说明

本书第三版保持第二版的体系结构,重新改写了某些章节,增删了部分内容,并对一些不足、不妥之处进行了补充修改。

全书共 11 章,其中热力学部分 5 章,统计物理学部分 6 章。国内外热力学统计物理的本科教材,讲述上有不同的体系结构。例如,关于热力学与统计物理学的关系,是将热力学建立在统计物理学的基础上把二者统为一体,还是分开讲述;经典统计与量子统计的关系,是按历史发展的顺序先讲经典统计再讲量子统计,还是以量子统计为主而将经典统计作为量子统计的经典极限;概率法与系综法是否独立讲述,等等。编者在兰州大学讲授热统课多年,也作过各种尝试。从完全按历史发展的顺序讲热力学、气体分子动理论、经典统计、量子统计到将热力学建立在统计物理学的基础上把二者统为一体、将经典统计作为量子统计的极限,都作过尝试。在反复实践的基础上,我们体会到不同的体系各有其长处和短处,需要全面考虑、选择一个适当的体系。将热力学和统计物理学统为一体的长处是从一开始就可以使学生对热力学的统计本质有深入的理解,强调物质的原子本性更符合现代物理学工作者的思维方式。但是这种讲法不免冲淡了热力学简明的逻辑推理,不利于初学者对唯象方法的掌握。鉴于热力学作为一门基础科学今天仍然具有根本意义(不可逆过程热力学的进展是一个明显的例子),本书仍将热力学与统计物理学分开讲述而力图注意二者的前后呼应。按历史发展的顺序先讲经典统计再讲量子统计适应我国热统课先于量子力学课的教学安排,并可对经典统计的成功与失败提供完整的图像。经典统计的失败是建立量子理论的背景之一,初学者对此有所了解是适宜的。这种讲法的短处是,某些概念(例如微观状态数、能级对外参量的依赖关系等)在量子统计的表述较经典统计的表述要来得明白易懂,而且经典统计与量子统计的统计方法相同,分开讲述不免有所重复、占用较多的学时。本书将经典统计与量子统计并列讲述,我们感到这种处理既可适应课程安排、节省学时,更重要的是可以突出经典统计与量子统计的对比。虽然系综法是普遍理论、概率法仅适用于近独立粒子系统,由于处理相互作用粒子系统的复杂性,在实际应用中概率法也是使用很广的。我们感到二者独立讲述思路清晰、方法单纯,利于初学者的掌握。

热力学统计物理是在 19 世纪 40 年代到 20 世纪 20 年代奠定其理论基础的。其后在概念、理论方法和实际应用上都有许多重要进展。我们感到可以将

其中某些内容适当地编入热统教材。基于这一考虑,我们在 § 2.8 讲述获得低温的方法时介绍了 $^3\text{He}/^4\text{He}$ 稀释制冷和激光制冷;在第五章讲述了非线性不可逆过程热力学,并以三分子模型为例介绍了耗散结构的概念;对临界现象在 § 3.9 和 § 10.2 分别讲述了朗道连续相变理论和临界点附近涨落与关联的理论,介绍了临界乳光理论;在 § 8.3 介绍了玻色-爱因斯坦凝聚的新进展;在 § 8.5 讲述金属自由电子气体时介绍了其多电子理论背景; § 8.7 介绍了二维电子气体和量子霍尔效应;在 § 9.7 和 § 9.8 分别以固体的声子和液氦的声子、旋子为例介绍了元激发和准粒子的概念;在 § 10.5 以光学粘胶、多普勒致冷和磁光陷阱为例讲述了朗之万方程的应用,等等。在正文和习题中还介绍了某些进一步的进展或应用。我们希望这些也许有助于加深学生对基本内容的理解、开阔学生的视野、引起学生的兴趣并有利于科学思维的培养。

目前国内物理专业热统课的学时一般在 70 左右。本书的内容显得多了些。教师在使用本书时请根据实际情况作适当的增删,书中有些章节可以留给学生自由阅读。

从 1980 年本书第一版出版,至今 20 年了。在编写和两次修订本书的过程中,得到许多同行的关心、支持和帮助。在这里不可能一一加以列举。编者特别感谢北京大学赵凯华、章立源、林宗涵、黄珣,南京大学龚昌德,武汉大学熊吟涛,北京师范大学杨展如,首都师范大学李申生,中国科技大学郑久仁,安徽大学缪胜清和中科院理论物理所朱重远、半导体所王炳燊等教授所给予的支持和帮助。感谢徐躬耦教授和段一士教授对编写工作的一贯关心和支持。黄珣教授和郑久仁教授审阅了第三版书稿,提出了宝贵的意见;在第三版修订过程中,国家教委重点教材建设管理委员会和兰州大学各级领导给予了大力支持,编者在此表示衷心的感谢。

王竹溪先生是我国热力学统计物理教学的奠基人。他的著作哺育了我国几代学子。编者早年在北京大学求学时有幸亲聆王先生讲授热统课,后来在长期的热统教学中又以他的著作为教材,得益良多。在完成本书之际,谨表示对王竹溪先生的深切怀念。

编者水平有限,书中错误和不足不妥之处在所难免,欢迎读者赐正。

编 者

2000 年 11 月于兰州大学

目 录

导言	1
第一章 热力学的基本规律	3
§ 1.1 热力学系统的平衡状态及其描述	3
§ 1.2 热平衡定律和温度	6
§ 1.3 物态方程	8
§ 1.4 功	14
§ 1.5 热力学第一定律	18
§ 1.6 热容和焓	21
§ 1.7 理想气体的内能	22
§ 1.8 理想气体的绝热过程 附录	24
§ 1.9 理想气体的卡诺循环	27
§ 1.10 热力学第二定律	30
§ 1.11 卡诺定理	33
§ 1.12 热力学温标	34
§ 1.13 克劳修斯等式和不等式	36
§ 1.14 熵和热力学基本方程	38
§ 1.15 理想气体的熵	40
§ 1.16 热力学第二定律的数学表述	41
§ 1.17 熵增加原理的简单应用	43
§ 1.18 自由能和吉布斯函数	45
习题	47
第二章 均匀物质的热力学性质	51
§ 2.1 内能、焓、自由能和吉布斯函数的全微分	51
§ 2.2 麦氏关系的简单应用	52
§ 2.3 气体的节流过程和绝热膨胀过程	56
§ 2.4 基本热力学函数的确定	59
§ 2.5 特性函数	62
§ 2.6 热辐射的热力学理论	64
§ 2.7 磁介质的热力学	68
*§ 2.8 获得低温的方法	70
习题	73

第三章 单元系的相变	76
§ 3.1 热动平衡判据	76
§ 3.2 开系的热力学基本方程	80
§ 3.3 单元系的复相平衡条件	82
§ 3.4 单元复相系的平衡性质	84
§ 3.5 临界点和气液两相的转变	88
*§ 3.6 液滴的形成	93
§ 3.7 相变的分类	97
*§ 3.8 临界现象和临界指数	99
§ 3.9 朗道连续相变理论	102
习题	105
第四章 多元系的复相平衡和化学平衡 热力学第三定律	109
§ 4.1 多元系的热力学函数和热力学方程	109
§ 4.2 多元系的复相平衡条件	112
§ 4.3 吉布斯相律	113
*§ 4.4 二元系相图举例 附录	115
§ 4.5 化学平衡条件	119
§ 4.6 混合理想气体的性质	121
§ 4.7 理想气体的化学平衡	125
§ 4.8 热力学第三定律	128
习题	133
第五章 不可逆过程热力学简介	137
§ 5.1 局域平衡 熵流密度与局域熵产生率	137
§ 5.2 线性与非线性过程 昂萨格关系	141
*§ 5.3 温差电现象	143
*§ 5.4 最小熵产生定理	148
*§ 5.5 化学反应与扩散过程	151
*§ 5.6 非平衡系统在线性区的发展判据	154
*§ 5.7 三分子模型与耗散结构的概念	156
习题	162
第六章 近独立粒子的最概然分布	165
§ 6.1 粒子运动状态的经典描述	165
§ 6.2 粒子运动状态的量子描述	168
§ 6.3 系统微观运动状态的描述	173
§ 6.4 等概率原理	177
§ 6.5 分布和微观状态	178
§ 6.6 玻耳兹曼分布	181
§ 6.7 玻色分布和费米分布	185

§ 6.8 三种分布的关系	187
习题	188
第七章 玻耳兹曼统计	190
§ 7.1 热力学量的统计表达式	190
§ 7.2 理想气体的物态方程	195
§ 7.3 麦克斯韦速度分布律	197
§ 7.4 能量均分定理	200
§ 7.5 理想气体的内能和热容	206
§ 7.6 理想气体的熵	212
§ 7.7 固体热容的爱因斯坦理论	214
§ 7.8 顺磁性固体	216
*§ 7.9 负温度状态	218
习题	220
第八章 玻色统计和费米统计	225
§ 8.1 热力学量的统计表达式	225
*§ 8.2 弱简并理想玻色气体和费米气体	228
§ 8.3 玻色-爱因斯坦凝聚	230
§ 8.4 光子气体	235
§ 8.5 金属中的自由电子气体	239
习题	245
第九章 系综理论	250
§ 9.1 相空间 刘维尔定理	250
§ 9.2 微正则系综	253
§ 9.3 微正则系综理论的热力学公式 附录	257
§ 9.4 正则系综	262
§ 9.5 正则系综理论的热力学公式	264
§ 9.6 实际气体的物态方程	266
§ 9.7 固体的热容	272
*§ 9.8 液 ⁴ He 的性质和朗道超流理论 附录	277
*§ 9.9 伊辛模型的平均场理论 附录	285
§ 9.10 巨正则系综	290
§ 9.11 巨正则系综理论的热力学公式	292
§ 9.12 巨正则系综理论的简单应用 附录	295
习题	300
第十章 涨落理论	304
§ 10.1 涨落的准热力学理论	304
*§ 10.2 临界点邻域序参量的涨落	308
*§ 10.3 序参量涨落的空间关联	313

*§ 10.4 临界指数的标度关系 普适性	315
§ 10.5 布朗运动理论	319
§ 10.6 布朗颗粒动量的扩散和时间关联	322
§ 10.7 布朗运动简例	326
习题	330
第十一章 非平衡态统计理论初步	333
§ 11.1 玻耳兹曼方程的弛豫时间近似	333
§ 11.2 气体的黏性现象	336
§ 11.3 金属的电导率	339
§ 11.4 玻耳兹曼积分微分方程	341
§ 11.5 H 定理	346
§ 11.6 细致平衡原理与平衡态的分布函数	350
习题	352
附录	356
A 热力学常用的数学结果	356
B 概率基础知识	359
C 统计物理学常用的积分公式	366
索引	369
参考书目	379
物理常量表	380

导 言

我们在日常生活中接触的宏观物体是由大量微观粒子(分子或其它粒子)构成的. 这些微观粒子不停地进行着无规则的运动. 人们把这大量微观粒子的无规则运动称作物质的热运动. 热运动有其自身固有的规律性. 热运动的存在又必然影响到物质的各种宏观性质. 例如, 物质的力学性质、热学性质、电磁性质、聚集状态、化学反应进行的方向和限度等都与物质的热运动状态有关. 热运动也必然影响到宏观物质系统的演化.

热力学和统计物理学的任务是: 研究热运动的规律, 研究与热运动有关的物性及宏观物质系统的演化.

热力学和统计物理学的任务虽然相同, 但研究的方法是不同的.

热力学是热运动的宏观理论. 通过对热现象的观测、实验和分析, 人们总结出热现象的基本规律. 这就是热力学第一定律、第二定律和第三定律. 这几个基本规律是无数经验的总结, 适用于一切宏观物质系统. 这就是说, 它们具有高度的可靠性和普遍性. 热力学以这几个基本规律为基础, 应用数学方法, 通过逻辑演绎可以得出物质各种宏观性质之间的关系、宏观过程进行的方向和限度等结论, 只要其中不加上其它假设, 这些结论就具有同样的可靠性和普遍性. 普遍性是热力学的优点. 我们可以应用热力学理论研究一切宏观物质系统. 但是由于从热力学理论得到的结论与物质的具体结构无关, 根据热力学理论不可能导出具体物质的特性. 在实际应用上必须结合实验观测的数据, 才能得到具体的结果. 此外, 热力学理论不考虑物质的微观结构, 把物质看作连续体, 用连续函数表达物质的性质, 因此不能解释涨落现象. 这是热力学的局限性.

统计物理学是热运动的微观理论. 统计物理学从宏观物质系统是由大量微观粒子所构成这一事实出发, 认为物质的宏观性质是大量微观粒子性质的集体表现, 宏观物理量是微观物理量的统计平均值. 由于统计物理学深入到热运动的本质, 它能够把热力学中三个相互独立的基本规律归结于一个基本的统计原理, 阐明这三个定律的统计意义, 还可以解释涨落现象. 不仅如此, 在对物质的微观结构作出某些假设之后, 应用统计物理学理论还可以求得具体物质的特性, 并阐明产生这些特性的微观机理. 统计物理学也有它的局限性. 由于统计物理学对物质的微观结构所作的往往只是简化的模型假设, 所得的理论结果也就往往是近似的. 当然, 随着对物质结构认识的深入和理论方法的发展, 统计物理学的理

论结果也更加接近于实际.

在学习了这门学科的具体内容之后,我们便可以更清楚地认识到热力学方法和统计物理学方法的区别,它们的深刻联系,以及它们在研究热现象中的相辅相成作用.

第一章 热力学的基本规律

§ 1.1 热力学系统的平衡状态及其描述

热力学研究的对象是由大量微观粒子(分子或其它粒子)组成的宏观物质系统. 与系统发生相互作用的其它物体称为外界. 根据系统与外界相互作用的情况, 可以作以下的区分: 与其它物体既没有物质交换也没有能量交换的系统称为孤立系^①; 与外界没有物质交换, 但有能量交换的系统称为闭系; 与外界既有物质交换, 又有能量交换的系统称为开系. 当然, 由于物质的普遍联系和相互作用, 孤立系统的概念实际上只是一个理想的极限概念. 实际情况是, 当系统与外界的相互作用十分微弱, 交换的粒子数远小于系统本身的粒子数、相互作用的能量远小于系统本身的能量, 在讨论中可以忽略不计时, 我们就把系统看作孤立系统. 以后我们会看到, 这一概念在热力学和统计物理中是十分重要和有用的. 有关开系的问题将在第三章以后讨论, 目前暂不考虑.

经验指出, 一个孤立系统, 不论其初态如何复杂, 经过足够长的时间后, 将会到达这样的状态, 系统的各种宏观性质在长时间内不发生任何变化, 这样的状态称为热力学平衡态.

我们再作几点说明.

第一, 系统由其初始状态达到平衡状态所经历的时间称为弛豫时间. 弛豫时间的长短由趋向平衡过程的性质确定. 从日常尺度的观点看, 弛豫时间可以很短也可以很长. 以通常条件下的气体为例, 通过分子的频繁碰撞, 气体在 10^{-10} s 左右就可以在小区域内建立局域平衡, 而整个气体的平衡则要通过诸如扩散、热传导等过程才能实现. 浓度的均匀化在气体中可能需要几分钟, 在固体中则可能需要数小时、数星期甚至更长的时间. 平衡态要求所研究的各种宏观性质都不随时

^① 有的作者将孤立系定义为与其它物体完全没有相互作用的系统, 有的作者将孤立系定义为与其它物体既没有物质、也没有能量交换的系统. 我们采用后一定义. 它既包括与其它物体完全没有相互作用, 也包括处在恒定外场(重力场、静电场、静磁场等)的情形. 在与其它物体没有物质和能量交换的情形下, 撤去系统的某种内部约束, 不破坏系统的孤立性. 我们以后会遇到这种情形.

间变化,相应地应取其中最长的弛豫时间作为系统的弛豫时间。

第二,在平衡状态之下,系统的宏观性质虽然不随时间改变,但组成系统的大量微观粒子仍处在不断的运动之中,只是这些微观粒子运动的统计平均效果不变而已。因此热力学的平衡状态是一种动的平衡,常称为热动平衡。

第三,在平衡状态之下,系统宏观物理量的数值仍会发生或大或小的涨落,这种涨落在适当的条件下可以观察到。不过,对于宏观的物质系统,在一般情况下涨落是极其微小可以忽略的。在热力学中我们将不考虑涨落,而认为平衡状态下系统的宏观物理量具有确定的数值。

第四,前面给出了孤立系统平衡态的定义。平衡状态的概念不限于孤立系统。对于非孤立系,从原则上说,可以把系统与外界合起来看作一个复合的孤立系统,根据孤立系统平衡状态的概念推断系统是否处在平衡状态。我们以后会看到,对于处在各种条件下的系统,热力学用相应的热力学函数作为判据判定系统是否处在平衡状态,并导出存在相互作用的两个系统达到热动平衡的平衡条件。

现在讨论如何描述一个热力学系统的平衡状态。前面已经说过,在平衡状态之下,系统各种宏观物理量都具有确定值。热力学系统所处的平衡状态就是由其宏观物理量的数值确定的。由于宏观量之间的内在联系,表现为数学上存在一定的函数关系,这些宏观量不可能全部独立地改变。我们可以根据问题的性质和考虑的方便选择其中几个宏观量作为自变量。这些自变量本身可以独立地改变,我们所研究的系统的其它宏观量又都可以表达为它们的函数。这些自变量就足以确定系统的平衡状态,我们称它们为状态参量;其它的宏观变量既然可以表达为状态参量的函数,便称为状态函数。我们通过几个具体例子加以说明。

假设所研究的系统是具有固定质量的化学纯的气体。气体装在一个封闭的容器里,具有确定的体积和压强。如果对气体加热,容易发现,气体的体积由于封闭在容器内未有显著的改变,但压强却增加了。因此要描述该气体的状态至少需要体积和压强两个参量,这两个参量是可以独立改变的。体积 V 描述气体的几何性质,叫做几何参量;压强 p 描述气体的力学性质,叫做力学参量。对于液体和各向同性的固体,也可以用体积 V 和压强 p 作为几何参量和力学参量来描述它们的平衡状态。对于非各向同性的固体,几何参量和力学参量是应变张量和应力张量。在本课程中我们限于讨论各向同性的固体。

假如所研究的是混合气体,例如气体含有氢、氧和水蒸气三种化学组分,则仅用体积和压强这两个参量便不足以完全描写该混合气体的状态。因为在给定的总质量和体积、压强下,三种气体所含的百分比不同,混合气体的某些性质便不相同,其状态也就不同。因此要确定系统的状态,还必须知道各种化学组分的

数量,例如各组分的质量 m_i 或物质的量 n_i ^①. 这些参量称为化学参量.

假如物质系统是处在电场或磁场中的电介质或磁介质,还必须引进电磁参量来描述系统的状态,例如电场强度 E 、电极化强度 P 、磁场强度 H 、磁化强度 M 等.

总的来说,在热力学中需要用几何参量、力学参量、电磁参量和化学参量等四类参量来描写热力学系统的平衡状态. 这四类参量都不是热力学所特有的参量,它们的测量分别属于力学、电磁学和化学的范围. 我们将会看到,热力学所研究的全部宏观物理量都可以表达为这四类参量的函数. 当然,如果在所研究的问题中不涉及电磁性质,就不必引入电磁参量;不考虑与化学成分有关的性质,系统又不发生化学反应,就不必引入化学参量. 在这种情形下,只需要体积 V 和压强 p 两个状态参量便可以确定系统的状态. 我们称这样的系统为简单系统.

前述热力学平衡状态的描述意味着系统的状态完全由状态参量当时的数值确定,与系统到达这状态前的历史无关. 我们知道,有些物质系统,其特性是与此前的历史有关的. 铁磁系统是一个熟知的例子. 铁磁样品在磁化过程中显示如图 1.1 所示的磁滞回线. 在一定的磁场强度 H 下,样品磁化强度 M 的取值与此前的历史有关. 本课程不考虑这种复杂的情形(参看 § 1.4 的注).

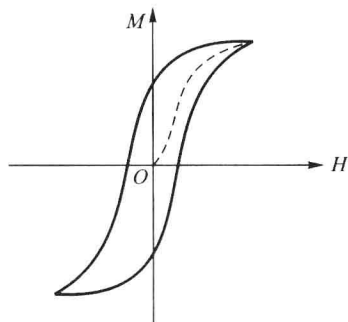


图 1.1

如果一个系统各部分的性质是完全一样的,该系统称为均匀系. 一个均匀的部分称为一个相,因此均匀系也称为单相系. 如果整个系统不是均匀的,但可以分为若干个均匀的部分,该系统称为复相系. 例如水和水蒸气构成一个两相系,水为一个相,水蒸气为另一个相. 前面关于平衡状态的描述是对均匀系而言的. 对于复相系,每一个相都要用上述四类参量来描述. 不过整个系统要达到平衡,还要满足一定的平衡条件,各个相的参量不完全是独立的. 这类问题将在第三章和第四章讨论.

当系统处在非平衡状态时,要描写它就更为复杂了. 我们限于讨论下述情况:整个系统虽然没有达到平衡状态,但将系统划分为若干个小部分,使每个小部分仍然是含有大量微观粒子的宏观系统,由于各小部分的弛豫时间比整个系统的弛豫时间要短得多,在各个小部分相互作用足够微弱的情形下,它们能够分别近似地处在局域的平衡状态. 对于这样的系统,每个小部分可以用上述四类参

^① i 组分物质的量 n_i 等于所含 i 组分的质量 m_i 除以该组分的摩尔质量 M_i , $n_i = \frac{m_i}{M_i}$.