

热物理学

田荫棠 主编

西北工业大学出版社

04/4
177
360250

热 物 理 学

田荫棠 主编

田荫棠 夏志先 陈长乐 编

西北工业大学出版社

1991年8月 西安

1778/28
内 容 简 介

本书系统地讲述了关于热现象的物理学，即热力学与统计物理学的基础理论。全书共分十章。前四章介绍热力学的基本定律及其应用，并对不可逆过程热力学作了简介。第五、六、七章讲述最可几值法和统计分布律及其应用，第八、九、十章分别介绍系综理论，涨落理论和非平衡态的玻尔兹曼理论。

本书融汇了普通热学的基础内容，简明扼要、深入浅出，对期望系统掌握这一理论的读者是一本便于阅读，且利于入门的教材和理论读物。可供理工大的应用物理专业、师范院校的物理专业及工学硕士研究生选作教材或参考书，也可供科技工作者作为学习热物理学理论的参考。

热 物 理 学

主 编 田荫棠
责任编辑 王俊轩
责任校对 潘玉浩

西北工业大学出版社出版发行
(西安市友谊西路127号)

陕西省新华书店经销
西北工业大学出版社印刷厂印装
ISBN 7-5612-0342-X/O·37

开本 850×1168 毫米 1/32 11.75 印张 287 千字
1991 年 8 月第 1 版 1991 年 8 月第 1 次印刷
印数：1—1200 册 定价：4.95 元

序

本书讲述了与热现象有关的物理学基础理论及其主要应用，其中包括了热现象的宏观基础理论，即热力学基础理论及热现象的微观基础理论，即统计物理基础理论。热力学理论是研究自然现象和工程技术科学问题的重要理论基础之一，这是人所熟知的。近年来，随着科学技术日新月异的发展，统计物理的方法和理论，不仅在物理中，而且在工程技术科学的许多领域中，如微电子学、超导、激光等技术中，日益成为学习新理论、新技术、新工艺必备的理论基础。

本书的前四章主要讲述热力学的基本定律及其应用，后六章讲述统计物理的基础理论。这本具有一定特色的教材的编写，是作者根据其多年教学经验所作的一种改革尝试，受到学生的欢迎。

这本教材的初稿曾由工科物理课程教学指导委员会聘请专家评审，得到专家们的好评。在该初稿的基础上作者又进行了修改和补充，成为现在的热物理学。

这本书的特点是精选了内容，层次分明，简明扼要，注意物理概念阐述，表达清楚，文字流畅，便于阅读。它既可作为应用物理专业和工科、师范等院校非物理专业的教材或教学参考书，也可作为工程技术等专门人才的理论读物。

高等学校工科物理课程
指导委员会副主任委员 吴百诗

1991. 6 月

编 者 的 话

本书是编者在为西北工业大学应用物理系讲授“热力学与统计物理学”课程的讲义基础上修改、补充并将“热学”的内容融汇于一体的教材。

鉴于“热学”与“热、统”两门课程内容重复，衔接不够紧凑，又费时较多，我们从1987年起，作了合并这两门课程的改革尝试。经过几年来的教学实践，效果尚好。

本书的基本特点是：一、基本保持了我国“热、统”教材的传统体系，但讲授起点适当降低，只要求读者具备高等数学、力学和粗浅的量子物理等知识；二、充分考虑到读者的可接受性，在内容与结构方面进行了合理的调整，加强了系统性和对物理概念描述的简明性，并力求精练、紧凑，通俗易懂，便于阅读。三、在深广度方面，层次较为分明，便于根据不同学时和不同的教学要求进行取舍。

在本书的编写过程中，曾得到江仁寿教授的鼓励与指教。吴百诗教授对本书的编写与出版也曾给予热情的关怀与指导。夏志先和陈长乐同志积极参与合作，夏志先参与了第一章的编写工作，陈长乐参与了第七章和第十章的编写工作，他们也为挑选习题提供了很多帮助。

本书可供理工院校的应用物理专业、有关工科专业及师范院校的物理专业选作教材或教学参考书，也可作为非物理专业的硕士研究生和科技工作者的一本简明的入门参考读物。

编者水平有限，缺点与错误难免，恳请读者批评指正。

田荫棠

1991年5月于西北工业大学

目 录

引 言	1
第一章 热力学的基本规律	4
§ 1 热力学的基本概念	4
§ 2 温度	7
§ 3 物态方程	11
§ 4 功	16
§ 5 热力学第一定律	21
§ 6 热力学第一定律的应用	24
§ 7 热力学第二定律	34
§ 8 卡诺定理 热力学温标	37
§ 9 热力学第二定律的数学表达式 熵	41
§ 10 热动平衡判据	49
§ 11 热力学第二定律的统计意义	53
§ 12 热力学第三定律	55
习题	61
第二章 均匀物质的热力学性质	71
§ 1 基本热力学函数和特性函数	71
§ 2 热力学关系	73
§ 3 理想气体的热力学函数	80
§ 4 气体的节流膨胀和绝热膨胀	82
§ 5 磁介质和电介质的热力学性质	87
§ 6 平衡辐射的热力学	91

§ 7 等离子体热力学	97
习题	100
第三章 相平衡和化学平衡	105
§ 1 开系的热力学函数及热力学微分式	105
§ 2 相平衡条件	115
§ 3 相律	120
§ 4 平衡相变 克拉珀龙方程	123
§ 5 汽液互变和临界现象	131
§ 6 液滴的形成	136
§ 7 化学平衡 质量作用定律	144
§ 8 离解平衡和热电离平衡	150
习题	154
第四章 不可逆过程热力学简介	161
§ 1 不可逆过程热力学的基本概念	161
§ 2 昂色格倒易关系	166
§ 3 温差电现象	170
第五章 统计物理学的基本概念	177
§ 1 体系的微观态及其描述	177
§ 2 经典体系和量子体系	182
§ 3 统计规律性与统计平均值	183
§ 4 统计力学的基本假设	187
习题	187
第六章 近独立子系的最可几分布	189
§ 1 平衡分布与最可几分布	189
§ 2 玻氏关系	193

§ 3	麦克斯威—玻尔兹曼分布	195
§ 4	玻色—爱因斯坦分布	199
§ 5	费米—狄拉克分布	202
§ 6	简并系数及理想气体的三种不同处理	204
习题		213
第七章 统计分布律的应用		217
§ 1	统计热力学大纲	217
§ 2	麦克斯威速度分布律	225
§ 3	气体在重力场中的密度分布	230
§ 4	能量均分定理	231
§ 5	维里定理和实际气体的状态方程	237
§ 6	黑体辐射	241
§ 7	固体比热的理论	245
§ 8	玻色—爱因斯坦凝结现象	250
§ 9	金属中的自由电子	255
习题		261
第八章 系综理论		268
§ 1	统计系综	268
§ 2	刘维定理	269
§ 3	微正则分布	272
§ 4	正则分布	273
§ 5	巨正则分布	282
§ 6	非理想气体的状态方程	286
习题		292
第九章 涨落理论		295
§ 1	能量的涨落	296

§ 2	高斯分布	300
§ 3	斯莫路绰斯基方法	302
§ 4	光的散射	307
§ 5	布朗运动	308
习题		313
第十章	非平衡态统计理论	315
§ 1	气体分子的碰撞频率	315
§ 2	气体分子的平均自由程	321
§ 3	气体输运过程的简单理论	324
§ 4	玻尔兹曼方程	330
§ 5	玻尔兹曼积分—微分方程	333
§ 6	气体的粘滞现象和热传导现象的玻尔兹曼理论	335
§ 7	H定理	341
习题		353
习题答案		355

引 言

自然界一切宏观物体都是由大量的微观粒子组成。这些微观粒子在作永不停息的无规则的热运动，其剧烈程度表现为物体温度的高低。

在众多的自然现象中，热现象是最基本的一类。它显示出物体的宏观物理性质的变化与温度有关的特征。例如，物体的热胀冷缩，物态的转化，热处理过程中材料性能的变化，超导现象，超流现象等等，它们无一不与温度的变化密切相关。

热物理学是研究热现象的理论。基于不同的出发点和研究方法，关于热现象的理论，业已形成了热力学和统计物理学两个理论体系。虽其各具特色，但所研究的对象都是由大量微观粒子组成的宏观体系，其共同的任务是揭示热现象的规律，热运动对物质性质的影响以及热运动与其他运动形式之间的转化。二者的相互补充，相辅相成，使得热物理学成为具有最完美的理论体系的物理学部门之一。

热力学是研究热现象的宏观理论。人们通过对自然界大量的热现象的长期观察、实验和总结，归纳和概括出了许多唯象的，即宏观的规律，其中最基本的是三条定律：热力学第一定律、第二定律和第三定律。热力学理论就是以这三条定律为基础，应用数学方法，通过逻辑演绎，研究各种热现象的规律及物质系统的热力学性质的理论。由于热力学方法不需要任何假设，它的出发点是客观的实验事实，所以它的结论是普遍的和可靠的，是适合一切物质系统的。这是热力学理论的一个重要特征。然而热力学理论没有考虑物质的微观结构，对热现象只是宏观的、唯象的描述，这就决定了它的局限性：只能建立热力学量之间的关系，不

能给出关于物质系统的具体知识，不能对物质系统的宏观性质给予本质的说明，也不能解释与微观运动密切相关的宏观性质的涨落现象。

统计物理学是热现象的微观理论。它是从物质由大量微观粒子组成这一事实出发，认为物质的宏观性质是其相应的微观量的统计平均值，从而揭示了物质宏观特性的微观本质。由于它要依据对物质微观结构的某些假设，所以由它可以得到关于物质系统的某些具体知识，并能解释其宏观性质的涨落现象。这是统计物理学的理论特征所在。由于对物质结构的假设总是具有某种程度的近似性，所以统计物理学的结论不能与实验事实严格的相符而仅具有一定程度的近似性质，这是很自然的。这也正是统计物理学的局限性所在。

统计物理学理论的主要成功在于三个方面：第一，比较完善地研究了物质的平衡态性质；第二，成功地解释了涨落现象；第三，给出了非平衡态的问题，特别是气体的输运过程以理论的解释。因此，统计物理学就形成了相应这三方面的理论，即关于平衡态的统计理论（亦称统计力学）、涨落理论和非平衡态统计理论。

在统计物理学理论的形成与发展过程中，起初是以经典力学为基础，即认为微观粒子遵从经典力学规律，它们之间的相互作用的性质是：粒子集团构成一个保守的力学体系。在此基础上形成了经典统计物理学。后来，随着量子力学的建立又形成了量子统计物理学。经典统计物理学与量子统计物理学的内容虽有区别，但是二者在统计原理与概念上是相同的，仅在数学方法上稍有差异。

热物理学的理论，在实践中已经获得了十分广泛的应用。它曾有力地推动过产业革命，在近代发展起来的许多学科与生产技术领域都会涉及到热物理学的基本理论。例如，热力学理论提供了提高热机效率的途径，也为预测化学反应的可能性提供了理论

依据，统计物理学理论在固体、液体性质的研究中起着主导的作用，金属、合金的改性研究及半导体、超导材料等的研制，由于有了统计物理学的理论基础而大大加快了进程。所以，热物理学既是一门理论性很强的物理学分支，又是一门与广泛的技术应用极为密切的基础学科。

尽管热物理学已形成了独立而完整的理论体系，并且在广泛的领域里得到应用，但是，无论从理论的还是应用的角度来看，其发展前景仍很广阔，一些重大的理论课题期待解决，一些新的领域需要不断探索。每前进一步都将是十分艰难的。然而，可以肯定地讲，热物理学理论研究上的突破还会不断出现，实际应用的领域也会进一步扩大。

第一章 热力学的基本规律

§ 1 热力学的基本概念

热力学理论是科学、严谨、体系完善而又别具特色的物理学理论分支。为使本教程在理论体系上也稍显上述特色，这里，我们如同讨论欧几里德几何学从“点”、“线”、“面”的概念开始一样，也从介绍几个“原始概念”开始，展述热力学的基本规律。

热力学系统

在热力学中所研究的由大量微观粒子构成的有限的宏观物质体系，通常叫做热力学系统，或简称体系。一般说来，热力学系统总是处在一定的环境之中，我们把与系统相毗邻的环境称为外界。在热力学研究中，把系统与外界划分清楚，就象在经典力学中，用隔离体法把所要研究的对象隔离出来再进行受力分析一样，这是进行一切讨论所必须首先要办的。系统与外界相毗连之处称为界面，这种界面，可以是真实的，也可以是假想的。它们通过界面以交换能量和交换物质这两种方式发生相互作用。如果系统在界面处与外界没有任何交换，或者交换量小得可以忽略不计，这时系统可被看作为处在被隔离的状态，我们称这种系统为孤立系。否则就称为非孤立系。如果系统与外界只交换能量而不交换物质则称它为闭系。既交换能量又交换物质时就称之为开系。

如果系统是由一种物质组成，这种系统叫单元系。由几种物质组成的则叫多元系。又若系统的各部分是均匀的，叫做均匀

系。一个均匀系又叫一个相。几个均匀系构成的系统叫复相系。

状态参量

力学研究物体的机械运动，并用空间坐标与速度确定它的运动状态。而在热力学中，不是研究系统中的微观粒子在如何运动，而是研究这些微观粒子的运动在总体上反映出来的系统的宏观物理性质以及各种宏观物理过程。表述系统宏观性质的一组物理量，确定系统的一个宏观状态（即热力学状态）。我们把描述热力学状态的这一组物理量叫状态参量或表征参数。例如具有一定质量的某一化学纯的气体被封闭在容器之中，气体具有确定的体积和压强。气体受热之后，或体积膨胀，或压强增加，这都是状态的变化。可见，描述气体的状态，至少要两个参量：体积和压强。体积描述气体的几何性质，叫做几何参量。压强描述气体的力学性质，叫做力学参量。如果系统是各向异性的固体，则表征它的状态的几何参量是应变张量，力学参量是应力张量。如果系统是一个混合气体，那么它的状态还与其化学成分有关。因此，描述它的状态还应有一个与化学成分有关的参量，如各组元的质量或摩尔数，这类参量叫化学参量。假如系统是处在电场或磁场中的介质，这又需要引入电场强度、电极化强度、磁场强度、磁化强度等来描述它的状态，这类参量叫做电磁参量。

总之，研究一个热力学系统，需用上述四类参数描述它的状态。它的全部宏观性质都可以表示为这四类参量的函数。所有这些状态参量及其函数，凡与质量成比例的，即具有可加性的，例如体积、内能等，叫做广延量，而与质量无关的，例如压强、温度等，叫做强度量。如果系统的化学成分与电磁性质均可不予考虑时，它的状态仅由体积和压强这两个参量描述，这样的系统称为简单系统。

热力学平衡态

经验指出，一个孤立系统，经过足够长的时间，将会达到这样一个状态，如果没有外来的影响，系统的各种宏观性质不再发

生变化，这样的状态叫做热力学平衡态。系统趋于平衡的过程叫做弛豫过程，弛豫过程所经历的时间叫做弛豫时间。这里所谓“没有外来影响”，是指系统与外界没有任何形式的能量交换。即使系统是处在恒定的外场（重力场、静电场、稳恒磁场）中，只要外场对系统不作功，也不传热，系统亦可处在平衡状态。例如重力场中的气体，如果不考虑温度随高度的变化，尽管压强和密度随高度变化，仍可近似地看作平衡态。但是，两端处于不同的恒定温度下的金属棒，尽管棒体上各处的温度不随时间变化，而由于两端皆与外界交换热量，所以它不是处于平衡态。因此，不能简单地认为系统不随时间变化的状态就是平衡态。严格说来，系统达到平衡态时，不仅状态参量不再随时间变化（即达到定态），而且还必须是在系统内部不再存在任何宏观流动（如热流、粒子流等）的物理过程。

通常，系统的热力学平衡表现为力学的、热的和化学的同时平衡。例如两个均匀系组成的复相系，在相互的力的作用下达到平衡，必然表现为压强相等，这叫力学平衡。如果两相之间相互是等量的物质转变，如水与饱和的水蒸汽相互转变的质量相等时，叫做相平衡。假如各化学组分之间存在着正向的和逆向的化学反应，如化合与分解反应，当两种反应相抵时达到平衡，这叫化学平衡。再如两个温度不同的物体相接触，由于分子间碰撞交换能量而达到平衡时温度相等，这叫热平衡。平衡态一旦到达，系统中一切宏观变化不再发生，每一表征参数不再随时间变化。但是，平衡并不意味着停止，而恰恰是正反两种变化在宏观上相抵的结果。因此，热力学平衡是一种动态平衡，它需要满足一定的平衡条件。同时也不难理解，一个系统在趋向平衡的过程中，其内部发生着微观粒子的某种有序的运动。如在导电、导热、扩散过程中，这种有序的宏观物理过程一旦终止，系统即达平衡态。所以，与非平衡态相比，平衡态是一种最无序的宏观状态，它是热运动的一种特殊形态。

§ 2 温 度

温度是热力学中特有的一个物理量。就通俗的意义讲，温度表示物体的冷热程度。但是温度的科学概念的建立以及温度的测定，都是以热平衡为基础的。

经验事实告诉人们，两个物体接触之后，经过足够长的时间，它们会达到热力学平衡状态。倘若把它们分开，或者进而再把它们合在一起，它们的状态都将不再发生变化。人们还进一步认识到，热力学平衡有一个重要性质，就是若 A、B 两物体达到热平衡，B 和 C 物体也达到热平衡的话，则 A 和 C 必定也是热平衡的。这一事实通常称为热平衡定律，或者叫做热力学第零定律。它告诉人们，互为平衡的物体必定有一个共同的物理性质，它是物体之间达到热平衡的标志。我们把标志物体达到平衡时的这一共同物理性质叫做温度。

很自然，以上引出温度概念的同时，也原则上给出了温度的测量方法。假定 A、B、C 三个物体都是单元的简单系统，它们的状态仅由各自的压强 p 和体积 V 来描述。若使 A 和 B 接触，在达到平衡时，则 p_A, V_A, p_B, V_B 就不再是独立的了。如果它们之间的关系用下式表示的话，

$$f_{AB}(p_A, V_A, p_B, V_B) = 0 \quad (1-2-1)$$

则热平衡定律可表述为，

$$\text{若} \quad \left. \begin{aligned} f_{AB}(p_A, V_A, p_B, V_B) &= 0 \\ f_{BC}(p_B, V_B, p_C, V_C) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1-2-2)$$

$$\text{则} \quad f_{AC}(p_A, V_A, p_C, V_C) = 0 \quad (1-2-3)$$

由 (1-2-2) 式可得

$$p_B = \phi_A(p_A, V_A, V_B) \text{ 和 } p_B = \phi_C(p_C, V_C, V_B)$$

这一结果导致 p_B 取同一数值时，有

$$\phi_A(p_A, V_A, V_B) = \phi_C(p_C, V_C, V_B) \quad (1-2-4)$$

因为B物体业已给定，上式对 V_B 的依赖就不必考虑了。于是(1-2-4)式所表示的平衡关系式可写成

$$\theta_A(p_A, V_A) = \theta_C(p_C, V_C) = \Theta \quad (1-2-5)$$

可见，我们可以选择 p_B 或 p_B 的任意函数 θ 作为系统的温度的量度。B物体就称为温度计。只要用B测得A、C物体具有同一温度 θ ，便标志二者处于热平衡了。

以上对温度这一科学概念的引出，在理论上是完备的，对温度的测量方法原则上也是明确的。但是作为温度计的物体B，其压强 p_B 的函数 θ 仍是任意的，这对温度这个物理量的确定来说，显然是不够的。下面，我们再简要说明一下如何实现温度测量和怎样确定温标的问题。

测量温度的仪器叫温度计。它可以选择气体、液体或固体作为测温物质。它们随温度变化的一些特性，即测温特性，只要是单值的和显著的，都可以用来标志温度。例如，水银温度计所依赖的测温特性是它的体积随温度的变化；电阻温度计依赖的是某些金属的电阻与温度的关系；而热电偶又是依两种金属结点处的热电势来确定温度。

所谓温标，就是温度的数值表示法。建立一种温标，需要办两件事，一是规定标准点，二是规定分度的方法。像大家熟悉的摄氏温标，就是规定标准大气压下水的冰点与汽点为两个标准点，并取冰点为摄氏零度，同时规定这两个标准点间按100份等分，每一等分叫1度，用 $^{\circ}\text{C}$ 表示。而欧美一些国家所用的华氏温标与摄氏温标的不同仅在于对分度法的规定，华氏温标规定，冰点与汽点之间分为180等分，每一等分用 $^{\circ}\text{F}$ 表示，并规定水的冰点为 32°F ，因此，它与摄氏温标的关系是

$$^{\circ}\text{F} = 32.0 + \frac{9}{5} ^{\circ}\text{C} \quad (1-2-6)$$

选用某种测温物质的某一测温特性来标志温度，并按摄氏温标刻度，即可制成摄氏温度计。但是，各种不同的摄氏温度计在