

河南科技大学教材出版基金资助

热力学·统计物理简明教程

主编 李立本

副主编 王赵武 雷建飞 王丹丹

中国原子能出版社

河南科技大学教材出版基金资助

热力学·统计物理简明教程

主 编 李立本

副主编 王赵武 雷建飞 王丹丹

中国原子能出版社

图书在版编目(CIP)数据

热力学·统计物理简明教程/李立本主编. —北京:

中国原子能出版社, 2014. 9

ISBN 978-7-5022-6384-3

I. ①热… II. ①李… 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(2014)第 217223 号

内 容 简 介

本书作为一本热力学统计物理的简明教程,通篇只介绍一种研究处理热运动问题的基本方法——特性函数方法。为了突出体现分层次教学的原则,每章后面的练习分成思考题、作业题和练习题三部分。同时每章后面都有阅读材料,以达到理论联系实际、提高学习兴趣之目的。本教程可以作为应用物理、材料物理等专业的教材,也可以供其他专业学生参考使用。

热力学·统计物理简明教程

出版发行 中国原子能出版社(北京市海淀区阜成路 43 号 100048)

责任编辑 侯茸方

装帧设计 崔 彤

责任校对 冯莲凤

责任印制 潘玉玲

印 刷 北京九州迅驰传媒文化有限公司

经 销 全国新华书店

开 本 880 mm×1230 mm 1/32

印 张 6.875

字 数 198 千字

版 次 2014 年 9 月第 1 版 2014 年 9 月第 1 次印刷

书 号 ISBN 978-7-5022-6384-3 定 价 28.00 元

网址: <http://www.aep.com.cn>

发行电话: 010-68452845

E-mail: atomep123@126.com

版权所有 侵权必究

前 言

热力学与统计物理学的研究对象都是由大量粒子组成的宏观系统,目的是研究这些系统与热现象有关的宏观性质。热力学从实验规律出发,从数学上演绎系统的宏观量之间的关系、预言宏观过程的进行方向与限度,具有普适性;统计物理学从单个粒子的(经典和量子)力学规律出发,加上统计假设与统计平均方法,解释宏观规律、预言物质特性。后者为前者提供微观解释,前者对后者进行实验印证,二者互为支撑,形成完整逻辑体系。

不像其他的(理论、电动、量子)力学课程,热力学(thermodynamics)方程本身不显含时间,不是一个“预言”性很强和明显的理论,而是一个关于平衡态和可逆过程的理论,所以不少物理学家都认为热力学有用但难懂。但对于统计物理学,则被认为“是理论物理中最完美的科目之一,因为其基础假设简单,但它的应用却十分广泛”(李政道)。这些矛盾的看法,反映到教学上,也使得本课程成为最难学的理论物理课程之一。作为一本简明教程,我们编写的原则是简明实用,即中心突出、方法简明、前后贯通和联系实际。并不追求内容丰富、方法多样、体系完备。希望学生获得最基本的用热力学与统计物理学处理实际问题的方法和原则。

本教程围绕特性函数这一中心概念展开。第一章介绍特性函数的由来,第二章是特性函数的扩充,第三章介绍特性函数的初步应用,第四章介绍特性函数与微观量的关系,第五章举例模型化方法获取特性函数,第六章是对量子体系的简单应用。其中涉及温度计设计、涡流管制冷、黑体辐射研究、铁电体相变、气体吸附、固体热容等实际问题。理想气体(的经典和量子)模型贯穿课程始终,谐振子模型和两能级系统也有涉及。

本教程的第一、二章由河南科技大学王赵武撰写,第三、五章由河

南科技大学雷建飞撰写，第四、六章由河南科技大学李立本撰写，第七章、附录及第一、三章的阅读材料由河南科技大学王丹丹撰写，李立本统定全书。由于编者水平所限，加之时间仓促，错误在所难免，恳望读者提出批评意见。

编 者

2014 年 7 月 10 日

目 录

第一章 热力学基础	(1)
§ 1.1 基本概念	(1)
§ 1.2 热力学第一定律	(7)
§ 1.3 热力学第二定律与熵	(15)
§ 1.4 热力学基本方程	(24)
§ 1.5 热力学第三定律	(31)
第二章 特性函数及麦氏关系	(42)
§ 2.1 欧拉方程与勒让德变换	(42)
§ 2.2 基本特性函数	(45)
§ 2.3 麦氏关系及其应用——均匀系热力学基本函数确定	(50)
§ 2.4 均匀系统举例	(54)
第三章 相变——吉布斯函数的应用	(65)
§ 3.1 铁电体相变	(65)
§ 3.2 克拉伯龙方程与吉布斯关系	(74)
§ 3.3 吉布斯相率与气液相变	(78)
§ 3.4 (气体反应的)质量作用定律	(84)
§ 3.5 半透膜、临界现象与相变分类	(87)
第四章 统计物理基础	(99)
§ 4.1 统计物理的基本概念	(99)
§ 4.2 微正则系综	(106)
§ 4.3 正则系综	(114)
§ 4.4 顺磁性固体 负温度状态	(119)
§ 4.5 巨正则系综	(122)
第五章 近独立系	(132)

§ 5.1	近独立系的配分函数	(132)
§ 5.2	爱因斯坦固体	(135)
§ 5.3	箱中自由粒子的能级	(139)
§ 5.4	理想气体	(144)
§ 5.5	麦氏速率分布与经典固体	(148)
§ 5.6	应用举例	(152)
第六章	近独立系的玻色与费米统计	(164)
§ 6.1	占据数与态密度	(164)
§ 6.2	玻色-爱因斯坦凝聚	(169)
§ 6.3	光子气体与黑体辐射	(173)
§ 6.4	金属中的自由电子气	(177)
第七章	实际问题举例	(188)
§ 7.1	用微正则系综理论推求单原子理想气体的热力学函数	(188)
§ 7.2	伊辛模型的平均场近似	(191)
§ 7.3	实际气体	(195)
附录一	常用物理常数表	(200)
附录二	名词索引	(201)
附录三	人名索引	(212)
参考文献		(214)

第一章 热力学基础

本章以建立热力学基本方程为目标,仔细分析热力学第一定律中各量的意义、性质与计算方法,通过澄清基本概念说明基本方程的意义与使用。引入物态方程以计算功,定义可逆过程以消除过程影响,引入熵以替换热容这个过程量。通过比较可逆过程与不可逆过程外界做功、吸热之不同,把第二定律量化为熵增加原理。第一定律和第二定律结合得到热力学基本方程。熵的定义与计算、可逆与不可逆过程的应用为本章的重点与难点。

§ 1.1 基本概念

本节介绍一些基本概念,包括孤立系统、闭合系统、开放系统,平衡态与弛豫,温度及其测量,广延量、强度量,过程量、状态量,物态方程等。

§ 1.1.1 系统与状态

1. 系统(system):给定量的物质,被物理墙壁与外界分开,包含大量的分子。根据系统与外界是否有能量和物质交换,系统可以分为三类:

a. 孤立系统(isolated system):与外界无任何互相作用,不改变能量与物质。其总能量 $U(\bar{E})$, 粒子数 N , 体积 V 守恒,用 (E, V, N) 描述系统。这种系统是理想系统,我们特别关注。在热力学中对这种系统熵增加原理成立,在统计物理中对应微正则系综。

b. 封闭系统(closed system):可与外界交换能量,但不交换物质,粒子数守恒。用温度、体积、粒子数 (T, V, N) 描述其宏观状态。这是

与实际对应最多的情况,可处理的问题最多,在统计物理中对应正则系综。

c. 开放系统(open system):与外界既交换能量又交换物质,能量、粒子数均不守恒,用温度、体积、化学势(T, V, μ)来描述系统宏观状态。这是最一般的情况,在统计物理中对应巨正则系综。

外界:与系统发生相互作用的周围环境。认为它具有无限大的热容和无穷多粒子,能保持恒温和不变的化学势。

2. 平衡态(equilibrium state):孤立系统经过足够长的时间后达到的各种宏观性质都不发生任何变化的状态叫平衡态。从非平衡的初始状态达到平衡的过程叫弛豫,该过程所用时间叫弛豫时间(relaxation time)。系统处于平衡态时宏观性质不发生变化,但是微观上仍存在热运动,存在由涨落(fluctuation)导致的不均匀。注意平衡态是稳定态,但稳定态不一定是平衡态,如放在暖气片上的饭盒,可以与周围环境保持相同的温度,但不是平衡态。

改变系统平衡态的方式有三种:做功,包括力学、电磁等形式的功;传热,包括接触、传导和辐射;改变粒子数。系统处于热力学平衡态时包含四种平衡:力学平衡、热平衡、相平衡和化学平衡。只有当这四个平衡均达到时,系统才叫处于热力学平衡态。

§ 1.1.2 热力学第零定律,温度与温度计

热力学第零定律:如系统 A、B 分别与物体 C 处于热平衡,则 A 与 B 也处于热平衡。根据热力学第零定律可以证明,处于平衡状态下的热力学系统,存在一个只与状态有关的函数,对于互为平衡的系统,该函数的数值相等。根据经验,这个函数是温度。

温度是衡量系统是否处于热平衡的量,这是一个独立于质量、长度、时间之外的基本物理量。直观上说它是物体冷热程度的量度,微观上反映分子热运动的剧烈程度。随着课程的深入,我们还可以把温度与其他热力学量如熵、内能建立数值联系,从而扩充其内涵。

一个系统,若它的热平衡状态唯一地与一个很容易观察的状态量联系在一起,就可以用它作为温度计。使它与待测物体处于热平衡,

那个易观察的状态量就可以反映物体温度的高低。这个易观察的状态量可以是体积、压强、电阻等。通常的水银(酒精)温度计利用了液体的体积受热膨胀性质,以体积作为观测量来表征温度。其优点是结构简单测量方便,缺点是精度不高。

用稀薄气体作为测温物质是非常好的系统,因为理想气体的状态方程

$$pV = NkT = nRT$$

已知。若体积固定,压强可以作为观测量,构成定容气体温度计,如图 1.1 所示。

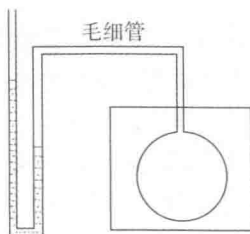


图 1.1 定容气体温度计示意图

我们可以在水的三相点让两个液面等高($h=0$),在一个大气压下水的沸点规定为 $h=100$,以此等间隔划分,则 h 的高度直接给出摄氏温度 t 。注意到气体的压强

$$p = p_0 + \rho gh$$

式中, p_0 是大气压强; ρ 是液体密度; g 是重力加速度。如果我们作一个 $p-T$ 图,注意到 0°C 时气体压强为外部大气压,则会得到如图 1.2 所示的直线。

把数据外推,当压强为零时,直线交横轴于绝对零度处。以绝对零度为起点,得到热力学温度,其单位为 K,用 T 表示。则

$$T/\text{K} = t/^\circ\text{C} + 273.15 \quad (1.1.1)$$

这样的温度计测温范围大,物理意义明确,但结构复杂,存在固有缺陷。

从以上两个例子可以看出,找到一个易观测量与温度的确切依赖

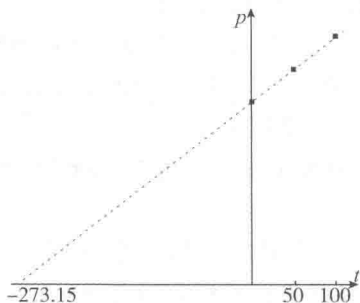


图 1.2 理想气体温标

关系,就可以做成一种温度计。其实电学量的测量更加容易,可以纯铂为测温物质,以其电阻为观测量,用惠斯通电桥测量电阻,根据

$$R = R_0 + At + Bt^2 \quad (1.1.2)$$

及它在冰点、水的沸点及硫点(硫磺在 1 个大气压的沸点)确定三个常数,就可得到可靠的电阻温度计。另外还有热电偶温度计、电容温度计、蒸汽压温度计和光学高温计等,其中后三种我们在学过相应内容后会介绍。

§ 1.1.3 参量与分类

热力学的目的之一是尽可能把热力学量表达成为状态参量的函数。这里的状态参量主要是体积 V 、温度 T 、压强 p 和物质的量 n 。当然还有电磁学参量电场 E 、电极化强度 P 、磁感应强度 B 和磁化强度 M 。需要指出的是压强的单位

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ J/m}^3$$

具有能量密度的量纲,具有能量的意义。

热力学中有一类量叫状态量或称态函数(state function),这类量只与状态有关,状态确定则态函数确定,前后状态给定则其态函数的变化给定,态函数的改变与状态的演化过程无关。例如熵、内能、焓、自由能、吉布斯自由能和其他特性函数。另一类量是过程量,不仅与前后状态有关,而且与过程历史有关。如功 W 、热量 Q 和热容 C 等。

热量的本质是能量,其单位也是J。与另外常用的单位cal之间的当量是:1 cal=4.184 J。在数学上计算状态量对应定积分、计算过程量用到线积分。

按照与物质的量之间的关系,可以把物理量分成广延量(extensive state quantity)和强度量(intensive state quantity)。广延量与物质的量(粒子数)成正比,具有可加性。如热容、体积、质量以及以后要学的熵、焓、自由能、吉布斯自由能等;强度量与物质多少无关,没有可加性。如温度、密度、压强等,实际研究时往往把广延量转化为强度量来处理。如摩尔分数(molar fraction):若系统中包含 n 种粒子,以 $N_1, N_2, \dots, N_i, N_n$ 表示 n 种粒子的粒子数,则 N_i 是广延量,可以换成强度量,即摩尔分数

$$x_i = \frac{N_i}{\sum_{j=1}^n N_j}$$

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1 \quad (1.1.3)$$

广延量与物质的量成正比的性质,使我们可以得到一个重要关系欧拉关系,在第二章述及。

§ 1.1.4 物态方程

物态方程给出的是某种物质状态参量之间的函数关系,对于简单系统,一般为体积、压强和温度的关系,即 $f(p, T, V)=0$ 。热力学理论不能推导出物质的物态方程的具体函数关系,因此在热力学部分物态方程要由实验测定;在统计物理学部分,根据物质的微观结构,应用统计物理学的理论,原则上可以导出物态方程。

气体的物态方程:

(1)理想气体(idea gas)

$$pV = NkT = nRT \quad (1.1.4)$$

是一个非常有用的模型,我们将反复研究。其中 $R=8.31 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 为摩尔气体常数, $k=R/N_A=1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ 叫玻耳兹曼常量,而

$N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 为阿伏加德罗常数。

(2) 理想气体的状态方程在低温、大密度时不成立, 范德瓦尔斯计及分子的体积及相互作用, 提出了范氏方程 (Van der Waals equation):

$$\left(p + \frac{n^2}{V^2}a\right)(V - nb) = nRT \quad (1.1.5)$$

其中 a 、 b 是与气体种类有关的常数, 常见气体的范氏气体常数见表 1.1。该方程与实际气体更加接近, 可以用以研究气液相变。

表 1.1 常见气体的范氏气体常数

气体	$a/(\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-1})$	$b/(10^{-3} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
H_2	0.024 76	0.026 61
He	0.003 456	0.023 70
CO_2	0.363 9	0.042 67
H_2O	0.553 5	0.030 49
O_2	0.137 8	0.031 83
N_2	0.140 8	0.039 13

(3) 作级数展开, 是物理学家常用的方法。昂尼斯方程 (Onnes' state equation)

$$p = \frac{nRT}{V} \left[1 + B(T) \left(\frac{n}{V} \right) + C(T) \left(\frac{n}{V} \right)^2 + \dots \right] \quad (1.1.6)$$

其中 $B(T)$ 、 $C(T)$ 分别称为第二、三位力系数, 随着展开项数的增加, 会逼近真实气体。

简单固体和液体的物态方程。体积对压强与温度的依赖在一定范围内满足:

$$V(T, p) = V_0(T_0, 0) [1 + \alpha_V(T - T_0) - \kappa_T p] \quad (1.1.7)$$

式中, $\alpha_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 称为等压膨胀系数; $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ 是等温压缩系数。该式来源于对一般关系 $V = V(T, p)$ 的全微分

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T dp = \alpha_V V dT - \kappa_T V dp$$

积分得

$$V = V_0(T_0, 0) \exp[\alpha_V(T - T_0) - \kappa_T p] \quad (1.1.8)$$

其一级近似为式(1.1.7)。维持压强不变,式(1.1.7)就是液体温度的理论依据。注意到固体和液体是极难压缩的,即等温压缩系数很小,所以变温时维持定容非常困难。当然也可以把压强当成温度和体积的函数,此时可引入定容压强系数 $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$, 它很难测量,但可由

$$\alpha_V = \kappa_T p \beta \quad (1.1.9)$$

导出。

§1.2 热力学第一定律

热力学第一定律是自然界最普遍的规律,两个过程量功和热之和得到一个状态量是其奇特之处。引入准静态过程有助于计算功,因为准静态过程系统的压强、温度这些状态量有意义。过程量的计算对应着线积分,引入积分因子可以把线积分化为定积分,这是引入熵的数学根据。

§1.2.1 热力学第一定律

系统内能的增加,等于外界对系统做功和外界向系统传热之和:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1.2.1)$$

对该定律作以下说明:

(1)该定律的本质是能量守恒与转化定律,能量既不会凭空消灭,也不会凭空产生。所以试图制造不消耗任何能量而对外做功的所谓第一类永动机是不可能的。但是热能和机械能以及其他形式的能量之间可以互相转化,存在热功当量。从本质上说,热和功一样,都是能量交换的一种方式。

(2)我们规定外界向系统传热(系统吸热) $\delta Q > 0$, 外界对系统做

功 $\delta W > 0$ 。

(3) 内能(internal energy)

1) 从宏观角度讲,内能是系统除了宏观机械运动的动能之外的全部能量,能量形式非常丰富,与研究的问题有关,所以内能没有确切的定义。从微观角度看,内能是系统全部分子的无规则运动的动能、分子间的相互作用能和外场势能之和。

2) 内能是态函数(state function),只与状态有关,前后状态给定则内能的差值给定,与状态的演化过程无关。假如内能不是态函数,在同一状态下有两个内能的值,则可以在一个循环过程中把两个内能值的差用来对外做功,无需吸热,当然这违反第一定律。我们可以得到两个状态的内能差,但内能的绝对数值无法得到。

3) 内能是广延量,具有可加性。系统整体的内能是各个小部分内能之和。

4) 内能的单位是焦耳(J)。

§ 1.2.2 做功与可逆过程

热力学的核心量是能量,做功可以实现不同形式能量间的转换。我们希望尽量用系统内部量计算做功量,同时尽量剔除过程影响。

1. 体积功

考虑一种常用的情形,一个气缸的气体被准静态压缩,那么外力对系统做的功

$$\begin{aligned}\delta W &= F dx = -p A dx = -p dV \\ W &= - \int_{V_A}^{V_B} p dV\end{aligned}\quad (1.2.2)$$

(1) 这里 p 是气缸内气体(系统)的压强, V 是它的体积。这样就实现了外界对系统做的功用系统本身的量表达。

(2) 功是广延量:系统被压缩,外界对系统做正功;系统膨胀,系统对外界做正功。功是过程量,过程不同,做功多少不同,数学上不是全微分,用 δ 表示变化。

(3) 要计算总功,必须知道 p 与 V 的函数关系,即物态方程。

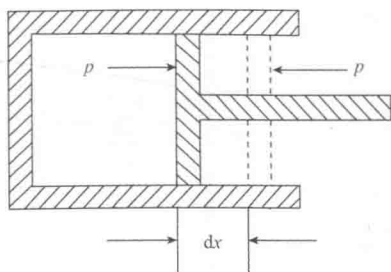


图 1.3 气缸中气体做功

(4) 把外部压强化为内部压强,要求系统处于平衡态,否则内部压强无定义。但是系统处于平衡态,就不可能对外做功。所以热力学设想一种**准静态过程**,系统状态变化无限缓慢,可以有足够长的时间弛豫,使得每一个中间态均可视为平衡态,其状态参量有确切的值。

2. 可逆过程(reversible process)

考虑如图 1.4 所示的气缸中气体膨胀的过程,假设系统没有摩擦力。若在活塞上方是一大块石头,则膨胀进行得比较快,活塞附近的气体密度小,压强小,克服重力活塞向上运动系统需要做的功多,且不能用系统内部量表达(因为内部密度不均匀)。用沙堆实现膨胀,每次取走一粒沙子,可以使气体充分弛豫,使内部压强有意义,且外部压强约等于内部压强,当达到同样的末态时,外力做功要少。若进行增加沙粒的逆向操作,则外界需要做最大的功。无摩擦的准静态过程是**可逆过程**,则

(1) 系统经历可逆过程可以完全复原而不对外界产生影响;

(2) 对于前后相同的宏观状态,可逆过程外界做功最少、系统对外做功最多;

(3) 自然界实际发生的过程都是不可逆过程,它们的逆过程不会自动地发生。因为有摩擦或者进行于非平衡态。

(4) 计算时我们研究可逆过程,计算方便,其结果可以作为实际情况的参考。例如比较前后两个状态的熵,可以知道实际过程能否进行。

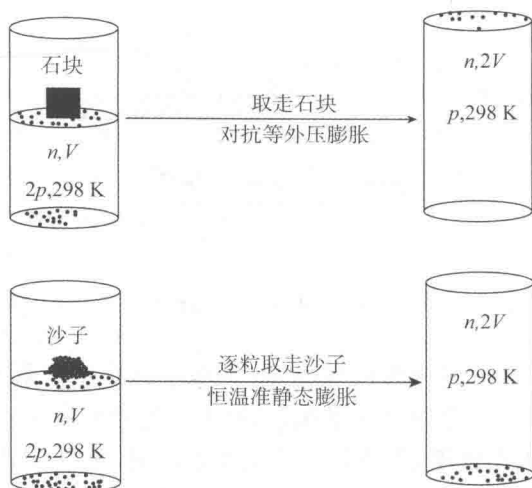


图 1.4 两种膨胀过程示意图

3. 体积功举例

例 1 理想气体的绝热自由膨胀过程对外做功为零

所谓焦耳实验是 1845 年焦耳为了弄清气体的内能与体积是否有关而设计的实验。根据一般公式

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_U \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial U}\right)_V = -1$$

可知

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -C_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U \quad (1.2.3)$$

只要知道等内能过程气体温度随体积是否变化,就知道内能是否与体积有关。如何设计一个等内能过程呢? 焦耳的方案如图 1.5 所示,设有一绝热容器,部分装有气体、部分抽成真空,中间用隔板隔开。突然抽去隔板,气体经历自由膨胀过程充满整个容器。

由于气体向真空膨胀,不用克服外界阻力,故不对外做功。加上系统绝热,由热力学第一定律知过程前后,系统内能不变。此过程体积增加,若温度改变,则气体的内能与体积有关;否则无关。对于空气