



“十三五”江苏省高等学校重点教材 编号: 2017-2-040

热力学 与统计物理学教程

颜森林 编

A course of thermodynamics and statistical physics



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn



“十三五”江苏省高等学校重点教材

(编号:2017-2-040)

热力学与统计物理学教程

颜森林 编



中国水利水电出版社
www.waterpub.com.cn

·北京·

内 容 提 要

本书是根据作者在南京晓庄学院物理系多年讲授“热力学与统计物理学”这门课程的讲义改写的。本书内容共9章,以平衡态理论为主要内容,包括热力学和统计物理学两个部分,热力学内容有热力学的基本概念和规律、热力学函数及其应用、单元系的相平衡、多元复相系平衡简介;统计物理学内容有热力学系统微观状态基本理论表述、玻耳兹曼统计、量子统计物理、系综理论、涨落理论。

本书既可作为综合性大学、师范大学物理学以及应用物理学专业的教材,也可作为电子信息科学与技术、光电信息科学与工程、材料科学、化学、能源与热动力工程等以及相关专业的专业基础课程教材和相关人员的参考书等。

图书在版编目(CIP)数据

热力学与统计物理学教程 / 颜森林编. — 北京 :
中国水利水电出版社, 2018.6
“十三五”江苏省高等学校重点教材
ISBN 978-7-5170-6741-2

I. ①热… II. ①颜… III. ①热力学—高等学校—教材②统计物理学—高等学校—教材 IV. ①0414

中国版本图书馆CIP数据核字(2018)第185591号

书 名	“十三五”江苏省高等学校重点教材 热力学与统计物理学教程 RELIXUE YU TONGJI WULIXUE JIAOCHENG
作 者 出版发行	颜森林 编 中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址:www.waterpub.com.cn E-mail:sales@waterpub.com.cn
经 售	电话:(010)68367658(营销中心) 北京科水图书销售中心(零售) 电话:(010)88383994、63202643、68545874 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版 印 刷 规 格 版 次 印 数 定 价	北京智博尚书文化传媒有限公司 北京建宏印刷有限公司 185mm×260mm 16开本 12印张 285千字 2018年6月第1版 2018年6月第1次印刷 001—500册 32.00元

凡购买我社图书,如有缺页、倒页、脱页的,本社营销中心负责调换
版权所有·侵权必究

前 言

本书是根据作者在物理专业多年讲授“热力学与统计物理学”这门课程的讲义改写的。在讲义编写过程中,编著者认为,①为了保证宏观的热力学方法和微观统计物理方法的相对独立性以及突出它们的特点,分开介绍热力学和统计物理学是有益的。在说明热力学物理概念中引入一些物理量的定义时,以宏观状态为主进行阐述;在说明统计物理概念引入一些物理量的意义时,以微观状态为主进行阐述,在统计物理中又尽可能把它与热力学的分工与联系充分表现出来。②本书以描述平衡态理论为主要内容,所以非平衡态理论以及不可逆过程热力学并未涉及。③热力学部分以热力学的基本概念和规律以及热力学函数及其应用为知识主体,相平衡以特色简介为主。④统计物理部分从微观状态出发,以玻耳兹曼统计和量子统计物理相关应用为主线,特以吉布斯正则分布和巨正则分布为知识特点。

“热力学与统计物理学”是本书作者比较喜欢的一门课程,本科学习阶段以马本堃、高尚惠、孙泾写的《热力学与统计物理学》为学习教本,研究生学习阶段又学习了“统计力学”“量子统计物理学”“群论”和“固体理论”等相关课程。近十几年本科教学阶段均以汪志诚写的《热力学·统计物理》为教材,其学术特点鲜明而富有创新,使本书作者得益多多,还有其他非常具有特色的教材(如参考文献所列等)都给本书作者以深刻的影响,这些经典教材的理论体系、知识结构、图表、公式、习题等都在本书中有体现,这里不再一一列出。在30多年学习、教学、科研过程中,以第一作者(独立)名义发表和出版了近百学术论文和著作,对热力学与统计物理学有自己的一些理解和体会。为了与时俱进,适应经济社会发展和物理学及现代科学技术的进步,遵循教育教学的规律,体现本人对教学理念以及人才培养模式和教学改革思考,特别是满足物理学本科生对“热力学与统计物理学”课程学习的需要,根据该课程以及相关学科专业特点,博采众长、继承与发展其优势,编出了本书。由于学时限制,同时又要能讲出“热力学与统计物理学”这门课程的特色,体现出问题导向性学习、探究性学习、自主学习等特点,所以以教程形式编出。本书是“2017年江苏省高等学校重点教材”项目(编号:2017-2-040)。

鉴于编者经验不足、水平有限,错误与不妥之处难免,恳请读者批评指出。

编者

于南京

2018年6月

目 录

第 1 章 热力学的基本概念和规律	1
1.1 热力学研究的对象以及平衡状态描述	1
1.2 热力学第零定律 温度	3
1.3 物态方程及其相关物理量	5
1.4 准静态过程中的功	8
1.5 内能 热量 热力学第一定律	10
1.6 热容 焓	12
1.7 气体自由膨胀 理想气体内能	13
1.8 理想气体的绝热过程和多方过程	15
1.9 循环过程 理想气体的卡诺循环	17
1.10 热力学第二定律 不可逆过程	19
1.11 卡诺定理	20
1.12 热力学温标	21
1.13 克劳修斯等式和不等式 熵	23
1.14 热力学基本方程	25
1.15 熵增加原理	26
1.16 气体熵的表达式	27
1.17 熵增加原理的验证	29
1.18 自由能 吉布斯函数 特定过程判据	31
第 2 章 热力学函数及其应用	33
2.1 热力学基本方程组	33
2.2 麦克斯韦关系式的简单应用	34
2.3 热力学基本函数形式	38
2.4 特性函数及其简单应用	40
2.5 平衡辐射的热力学	42

2.6	致冷效应——气体的绝热膨胀与节流过程	44
2.7	磁介质的热力学特性 磁致冷效应	47
2.8	开放系统的热力学基本方程 化学势	48
第3章	单元系的相平衡	50
3.1	热动平衡判据	50
3.2	单元双相系的平衡条件	52
3.3	单元复相系的平衡特点 克拉珀龙方程	53
3.4	气—液两相的转变 临界点	55
3.5	液滴的形成与平衡 核心	57
3.6	相变的分类 朗道二级相变理论简介	59
第4章	多元复相系平衡简介	62
4.1	多元系的热力学函数及方程	62
4.2	多元复相系的平衡条件 吉布斯相律	64
4.3	混合理想气体的性质	65
4.4	热力学第三定律	66
第5章	热力学系统微观状态基本理论表述	69
5.1	微观粒子运动状态的经典描述	69
5.2	微观粒子运动状态的量子描述	72
5.3	热力学系统微观运动状态的表述 等概率原理	75
5.4	微观状态及其分布	77
5.5	玻耳兹曼分布	79
5.6	量子系统的最概然分布	82
5.7	经典极限条件	84
第6章	玻耳兹曼统计	86
6.1	热力学量的统计表达式 物理量 α 和 β 的确定	86
6.2	单原子理想气体 物理量 α 和 μ 形式	89
6.3	麦克斯韦速率分布律	91
6.4	能量均分定理 热容的估测	94
6.5	双原子分子理想气体热容的量子与经典统计分析	98

6.6	固体的爱因斯坦理论模型	102
6.7	磁场中的顺磁性固体的热力学	104
6.8	核自旋系统的负绝对温度状态	106
6.9	引力场中的理想气体	108
第7章	量子统计物理	111
7.1	热力学函数及量的统计表达式 物理量 α 和 β 的确定	111
7.2	弱简并理想玻色气体和费米气体	114
7.3	金属中的自由电子气体	116
7.4	光子气体量子统计理论	120
7.5	玻色—爱因斯坦凝聚现象	123
第8章	系综理论	126
8.1	统计系综 Γ 相空间 刘维尔定律	126
8.2	微正则分布	128
8.3	热力学函数的微正则分布表达公式及简单应用	129
8.4	吉布斯正则分布及其热力学量的统计表达式	133
8.5	非理想气体的物态方程	137
8.6	固体的德拜模型 声子	141
8.7	巨正则分布及其热力学量的统计表达式	144
第9章	涨落理论	149
9.1	涨落的准热力学方法理论	149
9.2	光的散射	153
9.3	布朗运动理论 朗之万方程	154
9.4	电路中的电涨落 热噪声	156
习题及答案	158
第1章	158
第2章	161
第3章	164
第4章	166
第5章	167

第 6 章	168
第 7 章	170
第 8 章	172
第 9 章	175
附 录	177
第 1 部分 热力学常用的微分数学公式	177
第 2 部分 统计物理学中常用的积分数学公式	180
第 3 部分 排列 组合 概率 统计平均值 几个数学公式	182
参考文献	184

第 1 章 热力学的基本概念和规律

1.1 热力学研究的对象以及平衡状态描述

系统与外界 热力学研究的对象是由大量微观粒子(分子、原子或其他粒子)组成的宏观物质系统。其特点是在时间与空间上具有宏观的尺度以及包含极大数目的力学自由度。热力学研究物质系统有关热现象及其规律。与热力学系统发生相互作用的其他物质系统称为**外界**。与其他物质系统没有任何相互作用的系统称为**孤立系**。与外界可有能量交换,但没有物质交换的系统称为**闭系**。与外界既有能量交换、又有物质交换的系统称为**开系**。如某液体盛于开口容器中,由于液体分子可以蒸发,又可重新凝结,因此液体系统与周围环境既有物质交换,也有能量交换,这便是开放系统的例子。

对孤立系统,严格说来,自然界并不真正存在这种情况,但当系统与外界相互作用小到可以忽略时可近似看成孤立系统。所以孤立系统是理想极限的概念。

平衡态 在自然界中,如一个孤立系统,不论其初态如何复杂,经过足够长的时间后,系统的各种宏观性质或者说系统宏观物理量在长时间内不再发生任何的变化,达到这样的状态称为**热力学平衡态**,否则称为**非平衡态**。本书主要讨论平衡态。

关于孤立系统的平衡态,还涉及以下物理问题。

(1) **弛豫时间**:由初态到平衡态的时间。弛豫时间的长短,由系统的性质及弛豫机制决定。

(2) **热动平衡**:平衡态时系统的宏观性质不再随时间而改变,但组成系统的大量粒子仍在不断地运动,即从微观的角度来看组成系统的微观粒子仍在进行复杂的运动,只是此时不论个别微观粒子如何运动,大量微观粒子的总体给出的宏观物理量不再随时间变化,即达到**动态平衡**。

(3) **涨落**:虽然平衡态系统大量微观粒子的总体给出的宏观物理参量不再随时间变化,但组成系统的微观粒子仍在进行复杂的运动,它们的宏观物理量的数值仍会在平衡态发生或多或少的涨落。但在一般情况下,这种涨落相对于热力学系统宏观物理量而言是非常小的,是可以忽略的。

(4) **非孤立系**:把系统与外界整体合并考虑可以看作一个复合的孤立系统。所以说孤立系统有平衡态,非孤立系统也有平衡态。

状态及参量 热力学研究特点是对大量微观粒子运动的总体所呈现出来的系统的宏观物理性质及各种宏观物理过程的有关热现象的表述。那么,如何描述热力学系统的平衡态呢?由于热力学平衡态与非平衡态相比要简单得多,通常只需要用一组最少但必要而又充分且独立的状态参量就可完全确定平衡态的性质,这组独立的状态参量的数目由经验来决定。系统其他的宏观物理性质或参量则由状态唯一地决定,表现在数学上有一定的函数关系,统称为**态函数**。而足以确定系统平衡态的自变量,我们称它们为**状态参量**。通常把状态参量划分为内参量与外参量两大类。**内参量**表示系统内部的状态,它决定组成系统的大量微观粒子的热运动的状况,决定系统本身的宏观物理特性;**外参量**表示系统周围环境的状况,或者说表示加在系统上的外界条件。例如封闭在容器内的气体,在没有外力场时,其热力学系统平衡态由两个参量便可确定,通常用温度 T 表示系统内部的热运动状态,即内参量,用容器的体积 V 表示外参量,而系统的其他宏观物理性质,则是态函数,也就是确定系统状态的参量的函数。如气体的压强便可看成温度与体积这两个独立状态参量的函数。

热力学中需要用几何参量、力学参量、化学参量和电磁参量这四类参量来描述热力学平衡态。这四类参量分别属于力学、化学和电磁学范围。

广延量和强度量 均匀系的热力学量可以分为两类:一类与系统的质量或物质的量无关,称为**强度量**。例如,压强 p 、温度 T 、磁场强度 H 等;另一类与系统的质量或物质的量成正比,称为**广延量**。如质量 M 、物质的量 n 、体积 V 、总磁矩 m 等;广延量除以质量、物质的量或体积便成为强度量。例如,摩尔体积 $V_m = V/n$,密度 $\rho = M/V$,磁化强度 $M = m/V$ 等都是强度量。

系与相 如果一个热力学系统各个部分的性质完全一样,则该系统称为**均匀系**,一个均匀系的部分称为一个**相**,也叫**单相系**。如果整个系统是不均匀的,且可以分为多个均匀系的部分,则称为**复相系**。例如水和水蒸气构成一个两相系,水是一个相,水蒸气是另一个相。注意平衡态的描述是对均匀系而言的。对多个复相系的平衡还需要一定的相的平衡条件。

改变系统状态的三种方式 当热力学系统处于热平衡状态时,自己不能改变自己的状态,唯一的办法是需要外界对系统施加作用与影响才能改变自己的状态。系统与外界之间的作用是相互的,这种相互作用会改变系统的状态,同时也会改变外界的状态。改变系统状态的有**做功、热传递以及物质交换**,即系统与外界之间的相互作用可分为三类:一是力学的或机械的相互作用,表现为系统对外界、或外界对系统以机械力或电磁力做宏观功方式,即通过宏观功来改变系统的能量,从而达到改变系统状态的效果。二是系统与外界并没有宏观功交换,但两者通过热传递的相互作用方式(热接触)达到了改变系统状态的效果。而在彼此之间传递的能量多少称为热量。例如,高温铁块放入一盆低温水中,一段时间后可

观察到所研究的系统(铁)和外界(水)的状态(如温度)都发生了变化。尽管两者之间并没有宏观功发生,但是通过铁与水的直接接触,两者之间传递或交换了热量导致它们的状态都发生了变化。三是系统与外界之间发生了物质交换的相互作用方式。例如,液体酒精挥发到空气中、冰溶解为水等。对于封闭系统,只有前两类相互作用,对于开放系统,三类相互作用方式均存在。

1.2 热力学第零定律 温度

温度是由物体的冷热程度这一直觉观念中引申出来的,通俗地讲它是表示物质的冷热程度。温度是热力学中特有的一个物理学量,在热力学中温度的严格概念的建立及实验测定的原理基于热平衡定律,证明如下:

热平衡定律 温度 有 A、B、C 三个处于任意确定的热平衡态的系统,若系统 A 同时分别与系统 B、C 相互热接触,系统 A 与 B 的平衡不被打破,与此同时,系统 A 与 C 的平衡也不被打破,说明系统 A 分别与 B 以及 C 相互处于热平衡。有实验证明:此时如果系统 B 与 C 热接触,系统 B 和 C 的热平衡态也不会被打破,相互必处于热平衡,此定律称为**热平衡定律**。可表示为

$$(A-B) \text{ 且 } (A-C) \rightarrow (B-C)$$

由此可以证明处于热平衡态系统存在一个**态函数—温度**。如果系统 A 与 C 达到热平衡,两系统物理参量就不是任意的。也就是说,两个系统中四个变量(V_A, p_A)和(V_C, p_C)之间必然存在一个函数关系:

$$F_{AC}(p_A, V_A; p_C, V_C) = 0 \quad (1.2.1)$$

原则上可解出

$$p_C = F_{AC}(p_A, V_A; V_C) \quad (1.2.2)$$

同理,如果系统 B 与 C 达到热平衡,它们的状态参量也必然存在函数关系:

$$F_{BC}(p_B, V_B; p_C, V_C) = 0 \quad (1.2.3)$$

或

$$p_C = F_{BC}(p_B, V_B; V_C) \quad (1.2.4)$$

如果 A、B 都与 C 达到热平衡,式(1.2.2)和式(1.2.4)应同时成立,即有

$$F_{AC}(p_A, V_A; V_C) = F_{BC}(p_B, V_B; V_C) \quad (1.2.5)$$

与此同时,则 A 与 B 也必达到热平衡,即 A、B 的状态参量间应存在下述函数关系

$$F_{AB}(p_A, V_A; p_B, V_B) = 0 \quad (1.2.6)$$

式(1.2.6)与变量 V_C 无关,应是式(1.2.5)的直接结果。显然,式(1.2.5)中所含的变量 V_C 在其等式两边也可消去,该式应可简化为

$$f_A(p_A, V_A) = f_B(p_B, V_B) \quad (1.2.7)$$

式(1.2.7)指出,互为热平衡的系统 A 与 B,分别存在一个状态函数 $f_A(p_A, V_A)$ 和 $f_B(p_B, V_B)$,而且两个函数的数值相等。经验表明,两个物体达到热平衡时具有相同的冷热程度——温度。因此,处于热平衡态的系统存在一个态函数——温度,所有能够相互处于热平衡的系统,它们的温度都有相同的数值。这里函数 $f(p, V)$ 就是系统的温度。这样根据热平衡定律,证明了处在平衡态下系统的函数温度的存在。热平衡定律是热力学理论的起点,又把它称为**热力学第零定律**。

热平衡基本原理表明:两个物体是否处于热平衡,并不依赖于两个物体是否存在热接触,热接触只是给物体是否处于热平衡创造了物理的条件,但两个物体是否处于同一热平衡状态,完全由物体内部分子热运动的状况决定,两个不接触的物体完全可能处于同一热平衡态。因此,互为热平衡的物体必有一共同的物理性质,这个性质保证它们在热接触时达到热平衡:把表征物体这个性质的物理量称为**温度**,并认为处于同一热平衡状态下的物体具有相同的温度。

温度计 由于相互处于热平衡的系统的温度有相同的数值,于是在比较各个系统的温度高低时,并不需要将各系统直接接触,只需取一个作为标准的物体,将它分别与其他物体接触即可。这一标准的物体除了某一状态参量外,其他都保持不变,只让这一状态参量随这一物体的温度而变,只要这种变化是单调的,便可以通过适当的方式用这一状态参量的数值来标示温度,这个经过标度的物体便称为**温度计**。

因此,可以用温度计来比较各个系统的温度。用来标示温度的状态参量所表示的物理特性称为**测温物理特性**。以某种物质(测量物质)的某一特性(测温特性)随冷热程度的变化为依据而确定的温标称为**经验温标**。如水银温度计等,测出的温度数值与水银及体积变化特性(如水银温度计水银长度)有关。

温标 理想气体是一个重要的理想的热力学系统。实际上所有的气体当它们充分稀薄时,都可看成是理想气体而与气体的种类无关。因此可采用理想气体作为测温物质,做成理想气体定压或定容温度计。由于定压气体温度计的结构复杂,操作和修正麻烦,因此,这里只讨论定容气体温度计。定容气体温度计用气体压强作为温度的标志,使用压强作为测温特性可以建立摄氏温标,也可建立另一种温标——**理想气体温标**(常用符号 T 表示)。规定:设 $T(p)$ 表示定容理想气体温度计与待测系统达到热平衡时的温度,其中 p 是此时定容理想气体温度计的压强值,规定 $T(p)$ 与 p 成正比,比值由规定水的三相点(纯水、纯冰及水蒸气三相共存的状态)温度数值 273.16 开来确定,开是理想气体温度的单位(符号为 K),其量值等于摄氏度。实验表明,不论用任何测温物质,当压强趋于零极限下,它们趋于一个共同的极限温标,这个极限温标称为**理想气体温标**,可用 T 表示:

$$T = 273.16 \text{K} \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{p}{p_t} \right) \quad (1.2.8)$$

式中, p_i 表示三相点状态下温度计中气体的压强。由此, 在热力学第二定律的基础上引入一种不依赖任何具体物质特性的温标, 称为热力学温标。在通常测量情况下, 理想气体温标和热力学温标是一致的。

日常生活中常用摄氏度表示温度, 使用定容理想气体温度计测量, 水的沸点的理想气体温度的数值是 373.15K。摄氏温度 t 与热力学温度 T 之间的数值关系为

$$t = T - 273.15 \quad (1.2.9)$$

其单位是 $^{\circ}\text{C}$ (摄氏度)。

1.3 物态方程及其相关物理量

态式 热力学系统的平衡态可由一组独立的物理参量来确定, 如由系统的几何参量、力学参量、化学参量、电磁参量的数值确定, 至于独立参量的数目, 应由系统的性质及外界的条件来决定。通常把给出的温度与状态参量之间的函数关系的方程称为物态方程, 或简称为态式。对于仅用体积 V 和压强 p 来描述的系统称为简单系统, 如固定质量的某种气体、液体和各向同性的固体等系统。简单系统的平衡态的物态方程的一般形式为

$$F(p, V, T) = 0 \quad (1.3.1)$$

或

$$V = V(p, T), T = T(p, V), p = p(T, V) \quad (1.3.2)$$

称为均匀系的物态方程。

在热力学中, 压强、体积和温度之间应有一定的函数关系, 但理论上不能导出具体的函数形式。要获得态式的具体形式, 需要总结实验事实而得出规律, 或者由统计物理根据物质结构模型应用统计方法从理论上推导出来。

如果还存在其他外力场等影响(如外参量 x_1, x_2, \dots)时, 式(1.3.1)应扩展有如下的广义物态方程形式:

$$F(T, p, V, x_1, x_2, \dots) = 0 \quad (1.3.1')$$

热力学中, 态式的重要性就在于, 可利用热力学量之间的函数关系把一些不能直接测量的热力学量与态式联系起来, 这样就能知道那些不能直接测定的热力学量。

几种热力学系统物态方程的具体表达式

1. 理想气体

理想气体物理模型是: 气体足够稀薄、分子平均间距足够大、分子相互作用可以忽略。1662年玻意耳发现: 在温度不变时, 定质量气体热力学系统的压强和体积的乘积是个常数, 即

$$pV = C(\text{常数}) \quad (1.3.3)$$

对于定质量理想气体,对任意两个态是 1 和 2。先保持 V_1 不变,这时气体的压强 p'_2 为

$$p'_2 = p_1 \frac{T_2}{T_1} \quad (1.3.4)$$

然后保持温度不变使气体的压强变为 p_2 ,由玻意耳定律知

$$p'_2 V_1 = p_2 V_2 \quad (1.3.5)$$

联立式(1.3.4)和式(1.3.5),得

$$\frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{T_2} \quad (1.3.6)$$

式(1.3.6)左、右两边表示气体两个态的关系,其比值是常量且与过程无关。如是 1mol 理想气体,用 R 表示这个比值是 $8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。由此 n mol 理想气体的物态方程则为

$$pV = nRT \quad (1.3.7)$$

2. 非理想气体热力学系统

一个比较简单的物态方程式是范德瓦耳斯气体。对于 n mol 的气体,范德瓦耳斯气体(简称范氏气体)方程为

$$\left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (1.3.8)$$

式中, a 和 b 是常数, a 为分子间距离的修正项, b 为分子体积的修正项。其值由气体决定,可以由实验测定(表 1-1)。

表 1-1

气体	$a/10^5 \text{ Pa} \cdot \text{cm}^6/\text{mol}^2$	$b/\text{cm}^3/\text{mol}$
He	0.03415×10^5	23.71
Ne	0.2120×10^5	17.10
H_2	0.2446×10^5	26.61
N_2	1.346×10^5	38.52
O_2	1.361×10^5	32.58

另外一个昂尼斯物态方程,它以级数形式出现:

$$p = \left(\frac{nRT}{V}\right) \left[1 + \frac{n}{V}B(T) + \left(\frac{n}{V}\right)^2 C(T) + \dots\right] \quad (1.3.9)$$

称为位力展开。其中 $B(T), C(T), \dots$ 分别称为第二、第三、...位力系数,它们都是温度的函数。

3. 外场中的顺磁性固体热力学系统的物态方程

如磁化强度 M , 磁场强度 H 与温度 T 的关系:

$$F(M, H, T) = 0 \quad (1.3.10)$$

这就是顺磁性固体的物态方程。实验测得一些物质的磁物态方程为

$$M = \frac{a}{T}H \quad (1.3.11)$$

式(1.3.11)称为居里定律,其中 a 称为居里常数,其数值因不同的物质而异,可由实验测定。如果样品是均匀磁化的,样品总磁矩 m 是磁化强度 M 与体积 V 的乘积,即 $m = MV$ 。

三个物理参量关系式与三个体变系数 在热力学系统中,态式常用几个物理参量描述,如三个物理参量 p 、 V 、 T 之间存在一定的函数关系,如式(1.3.1),其偏导数之间就一定存在着下述一个重要关系式(见附录1):

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -1 \quad (1.3.12)$$

在热力学系统中,只要三个物理参量存在一定的函数关系,类似的关系式(1.3.1)就常常被讨论。

热力学物质系统体变化是一个重要的热过程,不同条件下系统体变化具有不同物理特征,和态式有关。下面描述其相关的物理量:

体胀系数 α 是

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad (1.3.13)$$

α 的物理意义是在保持压强不变的条件下,温度每升高 1K 所引起的物体体积相对变化率。

压力系数 β 是

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (1.3.14)$$

β 的物理意义是在保持体积不变的条件下,温度每升高 1K 所引起的物体压强相对变化率。

等温压缩率 κ_T 是

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (1.3.15)$$

κ_T 的物理意义是在保持温度不变的条件下,单位压强增加引起的物体体积相对变化率,负号表示体积缩小。

上面这三个系数有一定的关系,只要测出其中两个就能计算出第三个。利用式(1.3.2)的变化:

$$\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V p$$

获得 α 、 β 和 κ_T 之间的关系:

$$\alpha = \kappa_T \beta p \quad (1.3.16)$$

上面这三个物理量与物态方程有关。如果已知物态方程,由式(1.3.12)和式(1.3.16)就可以求出 α 和 κ_T 。当然,也可以通过实验测得 α 和 κ_T ,以获得有关物态方程的信息。对式(1.3.2)全微分

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

也能获得和 α 及 κ_T 有关的微分形式的物态方程:

$$dV = V\alpha dT + V\kappa_T dp$$

1.4 准静态过程中的功

准静态过程 热力学系统的状态随时间的变化称为热力学过程。在热力学过程中的一个重要过程是准静态过程。如果过程进行中的每一个中间态都是平衡态,这种过程叫作**准静态过程**。显然准静态过程是一种理想化的过程,因为过程的进行,意味着原来的平衡态被破坏,所以实际过程中的每一个中间态都不再是平衡态。但是另一方面,由于气体分子的无规则运动及相互碰撞又时刻使气体的密度与压强迅速趋于均匀化,以达到新的平衡态,因此如果控制外参量,使过程进行得充分缓慢,则每一个时刻都来得及建立新的平衡态,这样的过程进行中的每一个中间态,都可近似地看成平衡态,这就是准静态过程。例如,气体在准静态膨胀过程中气体压强和外界压强必须维持平衡。

准静态过程中功的表达式

1. 系统体积改变做功问题

如用可移动活塞封闭定质量气体或者液体在圆柱形汽缸中。用 p 表示压强,汽缸截面积是 A 。当活塞在力 pA 的作用下在汽缸准静态过程中移动了一个距离 dx 时,则气体体积变化为 $dV = -A dx$ 。故外界对系统所做的功可以表示为微分表达式:

$$dW = -p dV \quad (1.4.1)$$

如果系统在准静态过程中体积有限变化区域是由 V_A 变到 V_B ,则外界对系统所做的功在形式上是式(1.4.1)的积分表达式:

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} p dV \quad (1.4.2)$$

当知道在过程中系统的压强与体积的函数关系 $p = p(V)$ 时,就可以计算出外界所做的功。对于非准静态过程,如系统是等容吸热或者放热过程,但 $\Delta V = 0$,外界所做功 $W = 0$ 。又例如,当系统在恒定的外界压强下体积由平衡态 A(体积是 V_A)变为平衡态 B(体积是 V_B)时,外界所做功可以是

$$W = -p(V_B - V_A) = -p\Delta V \quad (1.4.3)$$

对于简单系统,其准静态过程可以形象地在 $p-V$ 图上表示出来。如图 1-1 所示一条曲线(如 I-B-II)对应于某一准静态过程,曲线称为过程曲线,曲线下部分曲面积则表示给定的过程中,系统由状态 I 变化到状态 II 所做的功的数值。当系统由态 I 变到态 II 时,功为正值,表示系统在膨胀过程中对外界做了功;反之,当系统由态 II 变到 I 时,功为负值,表

示系统在受到压缩过程中对外界做了负功,也就是外界对系统做了功。

功是过程量,它的数值与过程的性质有关。例如:在定态 I 与定态 II 之间可以采取不同的准静态过程来实现这种过渡。这相当于图 1-1 上连接定态 I 与定态 II 的不同曲线(如 I-A-II 及 I-B-II)。不同曲线 I-A-II 与 I-B-II 所包围的面积不同,表示在不同的过程中,系统做的功不同。

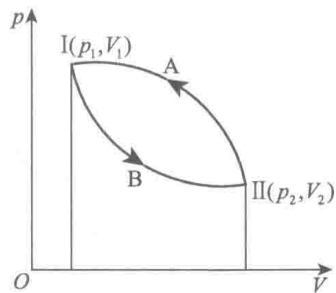


图 1-1

2. 液体表面薄膜做功问题

设液体表面薄膜张在长方形线框上,框长是 x ,宽是 l ,其一边宽框可以平动。以 σ 表示单位长度的表面张力,单位是 N/m。表面张力导致液面呈现收缩趋势,当边框移动一段距离 dx 时,外界克服表面张力所做的功为

$$dW = 2\sigma l dx$$

液膜面积变化是 $dA = 2l dx$,所以功是

$$dW = \sigma dA \quad (1.4.4)$$

式(1.4.4)给出在准静态过程中液膜面积改变 dA 时外界所做的功,其单位为焦耳(J)。

3. 电介质做功问题

对于平行板电容器,电容器内部充满电介质。设两板的电势差为 \hat{U} ,当外界有使电容器的电荷量增加 dq 时,外界所做的功为 $dW = \hat{U} dq$ 。

用 ρ 表示电容器的面电荷密度, A 表示平行板的面积, L 表示两极之间的距离,体积是 $V = AL$, E 表示电介质中的电场强度,由其产生的电位移是 D ,则

$$dW = \hat{U} dq = (EL)(Ad\rho) = VE d\rho$$

由电磁学中的高斯定律给出 $\rho = D$,进一步可得

$$dW = VE dD \quad (1.4.5)$$

式(1.4.5)给出在准静态过程中电介质的电位移改变 dD 时外界所做的功。由电磁学中熟知的关系 $D = \epsilon_0 E + P$,其中 P 是电极化强度, ϵ_0 称为介电常数,取值 $\epsilon_0 = 8.8542 \times 10^{-12}$ F/m。因此,可将 dW 表示为

$$dW = Vd\left(\frac{\epsilon_0 E^2}{2}\right) + VE dP \quad (1.4.6)$$

式(1.4.6)说明,外界所做的功可以分为两部分,第一部分是激发电场的功,第二部分是使介质极化的功。在国际单位中, E 的单位是 V/m, P 的单位是 C/m,功的单位是 J。

4. 磁介质做功问题

对磁介质做功问题分析类似于电介质做功问题:外界所做的功也可以分为两部分,第一部分是激发磁场的功,第二部分是使介质磁化所做的功。在国际单位制中,磁场强度 H