

大学物理函授教材

# 热力学与统计物理

王云程 主编

东北师范大学出版社

大学物理函授教材

# 热力学与统计物理

王云程 主编

东北师范大学出版社

# 热力学与统计物理

王云程 主编

\*

东北师范大学出版社出版

(长春市斯大林大街110号)

吉林省新华书店发行

长春市第四印刷厂印刷

\*

开本: 850×1168 1/32 印张: 12.25 字数: 316 000

1987年3月第1版 1987年3月第1次印刷

印数: 1—3 000册

ISBN 7—5602—0012—5/O·7

统一书号: 13334·22 定价: 2.50元

## 编 者 的 话

本书是根据《中学教师进修高等师范本科物理专业热力学与统计物理教学大纲》编写的。编写中吸收了东北师范大学、四平师范学院、吉林省教育学院等校物理专业本科函授教学的经验。

本书较系统地介绍了平衡态热力学及统计物理学的基本概念、基本理论及其主要应用。考虑到函授教学的特点，我们在编写中力图体现少而精，突出重点和便于自学的原则。为便于读者自学和掌握各章的主要内容，书中编入了较多的典型例题，每章都附有内容小结，并附有思考题和习题。此外，书中还编有附录，简要介绍某些专门数学知识和有关数学公式，以资查阅。本书可作高等师范院校物理专业函授教材，也可作大学本科及专科“热力学与统计物理”课程的教材或参考书。

参加本书编写的有：王云程（导言，第三、四、五、七、八、九、十章），李福山（第六章、附录）黄秋楠（第一、二章）。初稿编写中曾得到杨学藻、林柄昌两位同志的协助，全书经李沅柏先生审阅，在此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，错误或不当之处在所难免，热切希望使用本书的教师和学员给予批评指正。

编 者

1986年12月

# 目 录

导 言	( 1 )
第一章 热力学的基本定律	( 4 )
§ 1 热力学状态的宏观描述	( 4 )
§ 2 准静态过程 功	( 15 )
§ 3 热力学第一定律	( 20 )
§ 4 理想气体的卡诺循环	( 26 )
§ 5 热力学第二定律	( 29 )
§ 6 卡诺定理	( 32 )
§ 7 热力学第二定律的数学表示	( 36 )
§ 8 理想气体的熵函数 熵增加原理	( 46 )
本章小结	( 50 )
思考题、习题	( 51 )
第二章 热力学函数及其应用	( 55 )
§ 9 自由能、吉布斯函数和焓	( 55 )
§ 10 特性函数、麦氏关系及其应用	( 59 )
§ 11 气体的节流过程和绝热膨胀	( 69 )
§ 12 平衡辐射场的热力学性质	( 74 )
§ 13* 磁介质的热力学	( 78 )
§ 14* 低温的获得	( 82 )
§ 15 热力学第三定律	( 85 )
本章小结	( 87 )
思考题、习题	( 89 )
第三章 单元复相系的相变平衡	( 91 )
§ 16 热动平衡的普遍判据	( 91 )
§ 17 平衡条件和平衡稳定条件	( 97 )
§ 18 开系的热力学基本方程	( 101 )

§ 19	单元复相系的平衡性质 .....	( 107 )
§ 20	液滴与蒸汽的平衡 沸腾条件 .....	( 118 )
§ 21*	二级相变 .....	( 125 )
	本章小结 .....	( 128 )
	思考题、习题 .....	( 130 )
<b>第四章</b>	<b>多元系的复相平衡与化学平衡 .....</b>	<b>( 132 )</b>
§ 22	多元系的热力学函数和热力学方程 .....	( 132 )
§ 23	多元系的复相平衡条件 相律 .....	( 137 )
§ 24	化学平衡条件 .....	( 147 )
	本章小结 .....	( 151 )
	思考题、习题 .....	( 155 )
<b>第五章*</b>	<b>不可逆过程热力学简介 .....</b>	<b>( 156 )</b>
§ 25	局域热力学的基本概念和基本理论 .....	( 156 )
§ 26	温差效应 .....	( 162 )
§ 27	最小熵产生定理 .....	( 165 )
	本章小结 .....	( 167 )
<b>第六章</b>	<b>经典近独立子系统统计理论 .....</b>	<b>( 170 )</b>
§ 28	粒子运动状态的经典描述 .....	( 171 )
§ 29	经典系统的微观状态与状态数 .....	( 177 )
§ 30	玻尔兹曼统计分布律 .....	( 180 )
§ 31	热力学函数 .....	( 185 )
§ 32	理想气体的热力学函数 .....	( 193 )
§ 33	麦克斯韦速度分布律 .....	( 199 )
§ 34	气体分子的碰撞 .....	( 208 )
§ 35	有势场中粒子数的分布 .....	( 218 )
§ 36	能量均分定理 气体和固体热容量的经典理论 .....	( 225 )
§ 37*	气体和固体热容量的量子理论 .....	( 231 )
	本章小结 .....	( 241 )
	思考题、习题 .....	( 246 )
<b>第七章</b>	<b>量子近独立子系统统计理论 .....</b>	<b>( 250 )</b>
§ 38	粒子运动状态的量子描述 .....	( 250 )

§ 39	量子系统的微观状态和状态数 .....	( 253 )
§ 40	量子统计分布律 .....	( 256 )
§ 41	金属中的自由电子气 .....	( 262 )
§ 42	光子气体的性质 .....	( 268 )
§ 43*	玻色——爱因斯坦凝结 .....	( 271 )
§ 44*	固体热容量的德拜理论 声子 .....	( 274 )
	本章小结 .....	( 277 )
	思考题、习题 .....	( 281 )
<b>第八章</b>	<b>系综理论</b> .....	( 284 )
§ 45	系综理论的基本概念 .....	( 284 )
§ 46	微正则分布 .....	( 289 )
§ 47	正则分布 .....	( 292 )
§ 48	实际气体的物态方程 .....	( 299 )
§ 49	巨正则分布 .....	( 306 )
§ 50	能量和粒子数的涨落 .....	( 308 )
§ 51	由巨正则分布导出近独立子系的量子态分布 .....	( 313 )
	本章小结 .....	( 315 )
	思考题、习题 .....	( 319 )
<b>第九章</b>	<b>涨落理论</b> .....	( 322 )
§ 52	布朗运动理论 .....	( 322 )
§ 53	高斯分布 .....	( 327 )
§ 54	涨落的准热力学理论 .....	( 329 )
§ 55	涨落对测量仪器灵敏度的影响 .....	( 336 )
§ 56	热噪声 .....	( 339 )
§ 57*	量子气体的涨落 .....	( 342 )
	本章小结 .....	( 346 )
	思考题、习题 .....	( 348 )
<b>第十章*</b>	<b>非平衡态统计理论简介</b> .....	( 350 )
§ 58	玻尔兹曼方程 .....	( 350 )
§ 59	金属的电导率 .....	( 355 )
§ 60	气体的粘滞现象 .....	( 358 )

§ 61	玻尔兹曼积分微分方程 .....	( 361 )
§ 62	H定理 .....	( 362 )
	本章小结 .....	( 365 )
	思考题、习题 .....	( 367 )
附录 I	几率理论的初步知识 .....	( 368 )
附录 II	排列与组合问题 .....	( 373 )
附录 III	有关数学公式 .....	( 375 )
附录 IV	基本物理常数 .....	( 382 )



# 导 言

自然界中存在着各种各样的微观客体（如分子、原子、光子……等等），它们各以一定的聚集状态而存在，通常把大量微观客体的集合，叫做宏观系统。例如：一小片金属，一杯水，或者被活塞密封在汽缸中的气体等。宏观系统的重要特征是，在时间和空间上具有宏观尺度，宏观系统包含有极大数量的个体和自由度数，通常接近 $10^{23}$ 的数量级。

组成宏观系统的微观客体，不停地作无规则运动，称做热运动，它与以往学过的力学的、电磁学的、光学的运动不同，具有特殊的规律性，而热运动又会对系统的各种宏观性质产生种种影响。

热力学和统计物理就是以宏观系统为对象，研究和揭示热运动的规律以及热运动对系统性质的影响。

从微观角度看，组成宏观系统的微观客体，应该遵从动力学的规律（经典的或者量子的）。但是，由于宏观系统中包含有极大数量的微客体，它们之间又存在极其复杂的相互作用，因而要建立和求解 $10^{23}$ 数量级的微分方程，不仅是不可能的，而且也没有必要。因为，宏观系统尽管是极其复杂的，但人们已经知道，宏观系统遵从一些确定的宏观规律，这些规律不仅可由实验得以验证，而且也反映在许多日常可见到的自然现象中。大量的微观客体的存在，它们之间，以及它们与环境之间的错综复杂的相互作用，使得微观客体的运动具有随机的性质。这就使力学规律退居次要地位，而使统计规律成为主要的、决定性的规律。

这种统计规律性，即物质热运动的规律性，不仅可以揭示种

种热现象的规律，而且可以解释与温度有关的力的、电磁的、光的种种属性。因此，热学理论是涉及范围极其广泛的学科，不仅在物理学领域中有广泛的应用，而且在化学、生物学等学科中也愈来愈多地受到重视。

热力学及统计物理尽管具有共同的研究对象和任务，但它们在研究方法上有很大的差别。

热力学是热运动的宏观理论，也称唯象理论。它完全不考虑系统内部的微观结构，仅根据对热现象的宏观观测和实验事实，总结出关于宏观系统的热现象的基本规律，即所谓热力学的第一、第二和第三定律。这些定律是无数经验事实的总结，是适用于各种各样的物质系统的普遍规律，具有广泛的适用性和可靠性。热力学理论，就是在这些经验定律的基础上，运用严密的数学手段，通过逻辑演绎的方法，得到系统的种种属性和它们之间的关系，因而也具有极大的普遍性和可靠性。

但是，正由于热力学是一个普遍性的理论，适用于一切物质系统，因而由它得到的理论与物质的具体结构无关，利用它不可能导出具体物质的具体属性。另外，热力学理论不考虑物质的微观结构，把物质看成是连续体，用连续函数表达物质的特性，所以，不能解释客观上存在的物质性质的涨落现象。这些就是热力学理论的不足之处，或者说是热力学的局限性。

统计物理学是热运动的微观理论，它也依据一些确定的定理或假设，但这些定理已经涉及到物质的结构和微观运动的规律了。它把宏观物质系统看做是由大量的微观客体构成的，而物质的宏观属性可以用微观客体运动的平均效果来描述，即宏观量是微观质的统计平均值。由于统计物理理论已经涉及到物质结构和微观理论，因此更能反映热运动的本质，对宏观系统的各种性质可以得到更本质的理解，对热力学的基本定律也可以用统计原理作出统计解释，还可以解释涨落现象等等。

当然，决不能认为有了热运动的微观理论，热力学理论就可

以放弃了。恰恰相反，在很多重要的实际问题中，应用热力学方法去研究更方便。而且，统计物理方法也有一定的局限性，因为对物质的微观结构的模型，总是近似的、理想化的，因而统计理论得到的结果与实验总会有某种程度的误差。误差的大小与人们对物质结构的认识有关，随着人们认识的深入，模型与实际的差别就会变小，理论的可信赖性也就提高。

在本教材中，热力学和统计物理是分作前后两个部分安排的，但把它们放在一本书中，就是要强调它们的联系和统一性，表明它们都是研究同一个热运动的规律性的。在处理物质热性质的方法上，我们应该宏观与微观方法并用，不但要了解它们的不同，还要看到它们的联系。

## 第一章 热力学的基本定律

本章将叙述热力学的基本概念和基本定律，由于有些内容已在《热学》中讲过，所以除基本概念外，在学习中应把重点放在熵的性质，熵增加原理的应用上。应着重理解平衡态、温度、状态方程、内能、熵、不可逆过程这些概念的物理意义。

### §1 热力学状态的宏观描述

#### 一、状态与状态参量

由大量的微观客体构成的宏观系统称为热力学系统，简称为系统。把与系统发生相互作用的其他物体或物体系统称为外界或媒质。例如，桌上的茶杯里装有水，如果欲研究茶杯中水的热力学性质，我们把茶杯中的水称为热力学系统，而杯子、桌子及周围的空气都称为系统的外界或媒质。

根据系统与外界相互作用的情况，热力学系统可分为孤立系统、封闭系统和开放系统。

孤立系统是指与其他物体没有任何相互作用的系统。当然严格说来，这样的系统是不存在的。只是当系统与外界环境的作用很小，外界对系统的性质影响可以忽略时，系统才可以近似地看做孤立系统。

封闭系统是指与外界只有能量交换而没有物质交换的系统。前面谈到的茶杯中的水，如果茶杯被封闭着，则杯中的水就是一个封闭系统。开放系统是指与外界不仅有能量交换，而且有物质交换的系统。如果茶杯是开着盖放在空气中，则茶杯中的水分子

可能蒸发到空气中去，也就是说，系统和外界既有能量交换，又有物质交换。这时，茶杯中的水做为一个系统，便是一个开放系统的例子。

根据热力学系统内部的性质，系统又可分为单相系（又称均匀系）和复相系。所谓相就是指系统中物理性质、化学性质均匀的部分。单相系或均匀系是指整个系统内部物理性质、化学性质处处相同的系统。例如，在忽略重力影响的情况下，气体所组成的系统便是一个单相系。复相系是指由若干个均匀的部分组成的系统，例如水和水蒸气构成的系统就是二相系。冰、水和水蒸气混合在一起构成的系统称为三相系。

我们要研究一个物质系统的某种性质或这个物质系统内部发生某种过程所遵从的规律性，必须首先明了系统所处的状态和如何描述这种状态。

在经典力学中，物体可以处于静止或匀速直线运动状态，它遵从牛顿第一定律，当物体受到外力作用时，物体将进行加速运动，运动规律将遵从牛顿第二定律。同样，在热力学中，系统也可以处于各种状态，其状态的改变将遵从热运动规律。

要确定一个物质系统的状态，总要选择适当的量来进行描述。在力学中，描述一个物体的运动状态，我们选择位置坐标 $r$ 及速度 $v$ 作为变量。一旦 $r$ 和 $v$ 确定，运动物体的状态便确定了。在刻画微观粒子所处的量子态时，总是选择一组适当的量子数来描述。同样，在热力学中，也要选择适当的宏观参量来描述物质系统的状态。我们把能够确定物质系统状态的量叫做状态参量。而由这些状态参量所描述的状态就叫做热力学状态。

一般情况下，描述热力学状态参量有四类：几何参量、力学参量、化学参量和电磁参量。

描述系统几何性质的量，例如盛在容器中的气体的体积 $V$ ，液体表面薄膜系统的薄膜面积 $A$ 及能够伸缩的杆的长度 $L$ 等都叫做几何参量。

表征系统力学性质的量，例如容器中气体的压强  $P$ ，薄膜系统的表面张力系数  $\sigma$  等称为力学参量。

若一个系统可以独立变化的状态参量只有体积  $V$  和压强  $P$ ，则称这样的系统为简单系统。例如封闭在容器里的一定质量的化学纯的气体，只要系统的体积和压强确定，系统的状态也就确定了。但如果容器里盛的是混合气体，例如氧和氮的混合物，则仅用体积和压强两个参量还不足以描述它的状态。因为在一定的体积和压强下，氧和氮所占的百分比不同，即浓度不同其状态便不相同。于是，在这种情况下，还要添加浓度这个参量来描述它的状态，这个参量表征物质系统的化学成分，因此叫做化学参量。

若我们所研究的物质系统是一种处在电场（或磁场）中的电介质（或磁介质），此时，除了体积和压强外，还必须用电场强度  $E$ （或磁场强度  $\mathcal{H}$ ）和物质的电极化强度  $p$ （或磁化强度  $m$ ）来描述系统的状态，这一类参量叫做电磁参量。

热力学中的量（包括上述讲到的四类参量）可归结为广延量和强度量两种。广延量是指热力学量与系统的总质量（或摩尔数）成正比的量。例如气体的体积  $V$  液体表面薄膜的表面积  $A$  等都是广延量。强度量是指与系统的总质量（或摩尔数）无关的量。例如气体的压强  $P$ ，液体表面的张力系数  $\sigma$ ，磁场强度  $\mathcal{H}$ ，电场强度  $E$  都是强度量。

另外，广延量除以总质量或总摩尔数后便变成强度量。如 1 克物质或 1 摩尔物质的体积（即比容）就是强度量。

热力学的单位一般采用国际单位制来量度。长度的单位是  $m$ （米），力的单位是  $N$ （牛顿）， $1 N = 1 kg \cdot m \cdot s^{-2}$ ，压强的单位是  $Pa$ （帕）， $1 Pa = 1 N \cdot m^{-2}$ 。同时也用  $atm$ （大气压）作为压强的单位。 $1 atm = 101325 Pa$ ，体积的单位是  $m^3$ （立方米）。

## 二、热动平衡

经验表明，一个孤立系统，如果开始时系统的各状态参量在系统中各处都不相同，那么系统的状态会随时间变化，直到各状态参量处处均匀为止，这时系统的状态不再变化了，这样的热力学状态叫做热力学平衡状态，简称平衡态。否则称为非平衡态。

关于平衡态的特征，我们再补充几点说明：

首先，系统的状态参量在平衡态下虽然不随时间改变，系统中不存在任何宏观过程，但从微观上看，组成系统的大量微观粒子仍然作复杂的热运动。只是它们混乱运动的平均效果使宏观状态维持一定。因此热力学的平衡状态是一种动态平衡，称为热动平衡。

其次，孤立系统由非平衡态过渡到平衡态，必须经过一定的时间。系统从非平衡态过渡到平衡态的过程称为弛豫过程，这个过程所需要的时间称为弛豫时间。系统达到平衡态后，仍可能发生离开平衡态的微小偏差，这种现象叫做涨落。关于涨落的问题，只有在统计物理中才能进行深入的讨论。

再次，要注意到平衡态与稳恒态的区别，所谓稳恒态是指系统在受到外界影响下，它的宏观性质也可以不随时间变化。例如，一均匀钢棒的一端放在 $100^{\circ}\text{C}$ 的恒温水中，另一端放在 $0^{\circ}\text{C}$ 的冰水中，棒的温度梯度将不随时间变化。显然，钢棒是处在稳恒态而不是处在平衡态。

最后，对于处在非平衡态的系统，系统的状态参量会随时间变化。系统内部会有各种宏观物理过程，如扩散、传热、导电等等。因而系统内部微观粒子呈现某种有序的运动。当系统实现热动平衡时，这种有序运动也消失了。所以说热动平衡状态是最混乱、最无序的状态。

处于热动平衡状态时，对于系统状态的描述比非平衡态要简单，这是因为系统的状态参量不随时间变化，而且对于物质均匀

系，没有外场时，状态参量也不随位置变化，即处处都相同。因此，对于热动平衡系统，通常只要少数几个状态参量就能够确定系统的状态。我们可以根据问题的性质和考虑的方便，选择其中几个状态参量作为自变量，这些自变量本身是可以独立变化的，而系统的其他宏观量，又都可以表达为它们的函数，称这些函数为状态函数。例如，封密在汽缸中化学纯的气体，处于热动平衡时，可选择体积  $V$  和压强  $P$  做为独立变量，系统的其它参量都可以表示为  $V$  和  $P$  的函数。如果用  $\xi$  表示系统的任一参量，则有

$$\xi = \xi(P, V) \quad (1.1)$$

### 三、温度

热力学是研究物质系统热运动规律的，因此，在热力学中，描述物质系统冷热程度的参量——温度，是热力学与统计物理中的重要参量之一。

温度作为物质系统冷热程度的标志来理解。虽然很直观但不科学，因为冷热程度往往是人们的主观感觉，这常常与实际情况有很大差别。例如冬季室外放着一块铁和一块木板，它们本应具有相同的温度，但人手与铁接触感到比与木板接触冷些，原因是铁的传热比木板快一些。因此冷热程度不仅不能给出温度的定量描述，而且在定性描述上也是不确切的。

在热力学中温度概念的建立及测定是由热平衡定律引出的。

设两个物体或系统由一个器壁分开后，如果一个系统的状态发生改变时，而不影响另一个系统，我们称这个器壁为绝热壁，否则称为透热壁。当两个物体或系统通过透热壁进行接触时称为热接触。两个各自处于一定平衡态的系统进行热接触，经过一定的时间后，达到一个共同的平衡态。我们称这两个系统达到了热平衡。在明确上述概念后，给出热平衡定律。

如果系统  $A$ 、 $B$  都与系统  $C$  达到热平衡，则系统  $A$  和  $B$  也一定处于热平衡。



热平衡定律又称为热力学第零定律，是热力学中的一个基本实验事实。

由热平衡定律可知，处在相互热平衡状态的物体或系统必定具有某一个共同的物理性质，表征这个物理性质的量就是温度。

热平衡定律不仅给出了温度的定义，并且给出了比较温度的方法。因为处在相互平衡态的一切物体都有相同的温度，所以在比较各个物体的温度时，不需要将各物体直接接触，只须将一个物体作为标准物体，其他物体分别与其接触就可以得到其他物体的温度，这个作为标准的物体被称做温度计。

由《热学》可知，温度计的制作必须依据某种物质的测温属性定出的标准点，并规定分度法，才能定量地表示出温度的数值。我们把温度的数值表示叫做温标。

有了温度计和温标，就可以比较各物体或系统的温度的高低。

常用的温标是摄氏温标，规定在标准大气压下，纯水和纯冰达到平衡的温度定为 0 度，以标准大气压下纯净的沸腾的水的温度定为 100 度。摄氏温标的温度计以水银为测温物质，其体积（水银柱的高低）随温度的升高而线性膨胀。以 0 度与 100 度之间的高度的百分之一的长度作为摄氏 1 度，简记为  $1^{\circ}\text{C}$ 。这样规定的温度标度，是以水银体积变化与温度变化呈线性关系为根据。如果改用其他测温物质，在  $0^{\circ}\text{C}$  与  $100^{\circ}\text{C}$  之间，同样分为 100 等份，那么由它测定的温度，与水银温度计就会有差别，因此这种温标与选用的测温物质及测温属性有关，叫做经验温标。

如果选用理想气体作为测温物质，以压强或体积随温度的变化作为测温属性，可以得到理想气体温标，其温度是这样规定的：

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值，这里的  $P$  是定容理想气体温度计的压强。规定  $T(P)$  与  $P$  呈线性关系，其比值可由规定水的三相点（纯水、纯