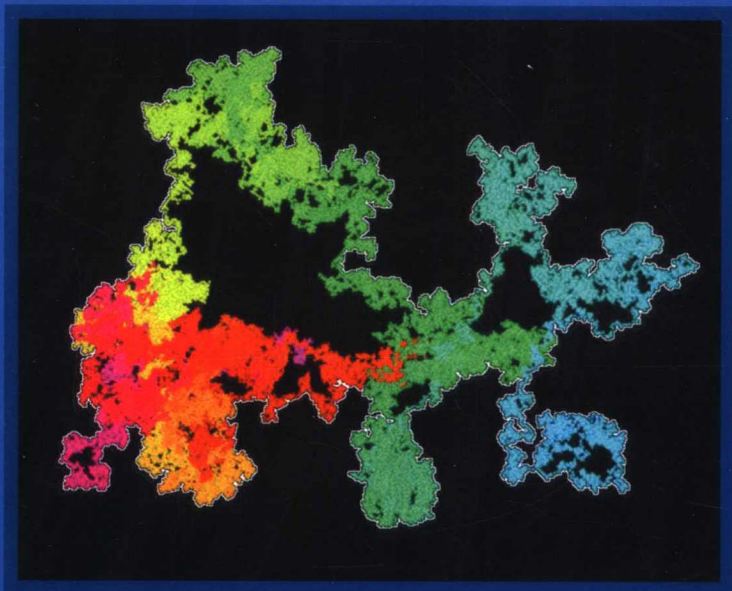




普通高等教育“十一五”国家级规划教材

热力学与统计物理

欧阳容百 编著



科学出版社

www.sciencep.com

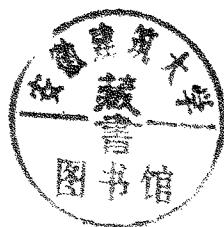
0414/11

2007

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

热力学与统计物理

欧阳容百 编著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本教材是参照综合性大学物理系本科热力学与统计物理课程教学大纲编写的,全书共10章,系统地阐述热力学和统计物理学的基本规律、基本理论和方法,分别从宏观上和微观上描述热力学系统的热现象和热性质.各章的主要内容是:第1、2章热力学基本概念,第零、第一、第二和第三定律,特性函数法;第3章相平衡和相变的热力学理论,化学热力学;第4章线性不可逆过程热力学;第5章统计规律性,概率分布,等概率原理,近独立粒子系统统计方法;第6章系综理论;第7、8章系综理论对经典系统和量子系统的应用,第9章涨落理论,相关函数,线性响应和涨落耗散定理;第10章近平衡的非平衡统计理论.部分章节后面给出例题,每章后面附有习题并给出答案.

本书可作为理工科大学和师范大学物理专业或相近专业的教材和参考书,也可供有关研究生、教师等参考.

图书在版编目(CIP)数据

热力学与统计物理/欧阳容百编著. —北京:科学出版社,2007
普通高等教育“十一五”国家级规划教材
ISBN 978-7-03-019074-1

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 084759 号

责任编辑:张邦固 贾 杨 / 责任校对:赵桂芬
责任印制:张克忠 / 封面设计:卢秋红

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

源海印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2007年8月第 一 版 开本: B5(720×1000)

2007年8月第一次印刷 印张: 22 3/4

印数: 1 3 000 字数: 436 000

定价: 32.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(新欣))

前 言

通过长期教学实践和多次参加全国性热统课程教学改革教材建设会议及教学研究,教材评审活动,作者积累了一些经验,对有关问题形成一些看法.本教材在结构体系、内容取舍及强化训练等方面作如下考虑.

(1) 抓住主线,突出重点,使结构更严密一些,系统性更强一些.热力学部分以第一定律、第二定律、熵和熵增加原理及特性函数为主线.统计物理部分以吉布斯系综理论为主线,系综理论构成统计物理的基本框架,具有概念清晰、方法有效、理论可靠、结构严密和普适性强的特点.本书紧紧抓住这条主线,阐明基本概念、原理和方法.直接从系综的定义出发,运用等概率原理,简明地导出几种系综的统计分布,给出一系列比较重要和典型的应用.从系综分布直接导出近独立粒子系的三种分布.近独立粒子系的统计方法虽对于粒子间相互作用可以忽略的系统是适用和有效的,但所采用的最概然统计法中的有关假定不够严格,且近独立粒子系分布对于粒子相互作用不能忽略的系统是不适用的.本教材把近独立粒子系统统计方法作为统计物理基础之一,放在系综理论前一章即第5章中讲,导出最概然分布,但不展开讨论,而在第7章和第8章中再作详细阐述.妥善处理几个关系:经典统计和量子统计,二者均很重要,前者更侧重一些;热力学和统计物理,根据它们不同的特点和作用,在安排上,以相对独立、整体上分开为宜,但尽可能做到相互呼应,以体现二者相辅相成的关系,篇幅大体上是四、六开;平衡态和非平衡态,以前者为主,对后者也充分重视.

(2) 突出基本概念、基本理论和基本方法,摒弃某些相对次要、陈旧和不必要重复的内容,加强和增添一些重要的原理、定理及其应用,适当反映科学新成就和新动向.加强或增添的内容主要有特性函数法,He II 二流体模型,临界现象与标度变换,相对论性量子理想气体的性质,准粒子图像,非理想气体物态方程的集团展开和不可约集团展开,涨落的一般公式,相关函数,线性响应和涨落耗散定理,昂萨格倒易关系的证明等,并将涨落耗散定理与系综理论联系起来.此外,简单介绍11年来玻色-爱因斯坦凝聚问题研究成果和动向.

(3) 强化演绎和计算的训练.热力学统计物理作为理论物理的一个分支,演绎性很强,定量描述和计算十分重要,必须加强.只学不练不是完整的学习,只看不算

是学不好,也是不能正确理解、深刻领会概念和原理的. 本教材除重视必要的公式推导和定量描述外,还在某些章节后面举出若干典型例题进行分析和计算,并给出课外习题和答案,以增强学生对演绎计算的兴趣和能力.

由于编者水平有限,书中错误或不妥之处在所难免,恳请读者批评指正.

编 者

2006年6月

目 录

前言

第 1 章 热力学基本规律	1
1.1 热力学系统 热力学平衡态	1
1.2 热力学第零定律 温度	3
1.3 物态方程	6
1.4 准静态过程 功.....	11
1.5 热力学第一定律 内能.....	14
1.6 热力学第二定律.....	25
1.7 熵和熵增加原理.....	31
习题	37
第 2 章 热力学特性函数法及其应用	41
2.1 特性函数.....	41
2.2 特性函数的特征 麦克斯韦关系.....	43
2.3 开系的热力学基本方程和热力学公式.....	45
2.4 特性函数法的应用.....	48
2.5 最大功原理.....	53
2.6 热力学第三定律.....	55
习题	57
第 3 章 相平衡和化学平衡	60
3.1 热动平衡判据.....	60
3.2 单元二相系的平衡 克拉珀龙方程.....	66
3.3 气液两相的转变 临界点和对应态定律.....	71
3.4 二级相变 厄任费斯脱方程.....	75
3.5 朗道二级相变理论.....	77
3.6 液 He II 与二流体模型	80
3.7 表面效应对相平衡的影响 液滴的形成.....	83

3.8	超导态—正常态的相变及其热力学理论	86
3.9	临界现象和临界指数	90
3.10	多元复相系的平衡条件 吉布斯相律	92
3.11	化学反应平衡条件 质量作用定律	96
	习题	100
第4章	不可逆过程热力学	103
4.1	描述方法和局域平衡条件	103
4.2	反应扩散方程	105
4.3	熵平衡方程 局域熵增率	106
4.4	线性唯象律 昂萨格倒易关系	110
4.5	最小熵产生定理	112
4.6	应用	116
	习题	125
第5章	统计物理学基础	127
5.1	统计规律性	127
5.2	概率分布	128
5.3	统计平均值	129
5.4	二项式分布及其近似表达式	131
5.5	等概率原理	133
5.6	近独立粒子运动状态和系统微观状态的描述	133
5.7	近独立粒子系统的宏观态分布与微观状态数	142
5.8	近独立粒子系统的最概然分布	145
	习题	149
第6章	系综理论	151
6.1	系统微观状态的描述 Γ 空间	151
6.2	统计系综 刘维尔定理	152
6.3	微正则系综	155
6.4	正则系综	160
6.5	等温-等压系综	166
6.6	巨正则系综 开系的热力学公式	170

6.7	量子统计系综的概率分布	174
6.8	统计算符 $\hat{\rho}$	179
	习题	181
第7章	系综理论和经典热力学系统	183
7.1	正则分布对近独立粒子系的应用 玻尔兹曼分布	183
7.2	能量均分原理和近独立粒子系的比热容	189
7.3	电介质中电偶极子的统计性质	193
7.4	非理想气体物态方程的近似形式	194
7.5	非理想气体物态方程的集团展开	199
7.6	径向分布函数和热力学量的表示式	210
	习题	215
第8章	量子统计	218
8.1	热辐射的经典统计理论	218
8.2	普朗克的量子论和热辐射公式	221
8.3	玻色-爱因斯坦分布和费米-狄拉克分布	222
8.4	气体比热容的量子统计理论	227
8.5	德拜固体比热容理论 米-格林艾森方程	233
8.6	顺磁物质的磁性	237
8.7	负绝对温度	239
8.8	量子理想气体的热力学性质	241
8.9	理想玻色气体在低温和高密度下的特性 玻色-爱因斯坦凝聚	247
8.10	光子气体与热辐射	254
8.11	声子气体 准粒子	256
8.12	理想费米气体在低温和高密度下的特性	258
8.13	金属表面的热电子发射	263
	习题	265
第9章	涨落理论和涨落耗散定理	268
9.1	斯莫卢霍夫斯基-爱因斯坦方法 爱因斯坦涨落公式	268
9.2	光的散射	275
9.3	一般的涨落公式	276

9.4	空间相关函数	281
9.5	临界点附近的涨落相关函数	284
9.6	布朗运动 时间相关函数	290
9.7	$R-L$ 电路中的热噪声和灯丝电子发射的热噪声	297
9.8	涨落耗散定理	301
	习题	310
第 10 章	非平衡态统计理论	314
10.1	玻尔兹曼方程及其弛豫时间近似	314
10.2	玻尔兹曼积分微分方程	317
10.3	玻尔兹曼 H 定理	322
10.4	气体的黏滞现象	328
10.5	金属电子气的电导和热导	330
10.6	昂萨格倒易关系的证明	334
	习题	339
	参考书及文献	341
	附录	342
	附录 I 热力学常用的数学公式	342
	附录 II 概率论	343
	附录 III 统计物理学常用的公式	345
	附录 IV 费米统计和玻色统计中几个常用积分	346
	习题答案	350

第 1 章 热力学基本规律

1.1 热力学系统 热力学平衡态

热力学是研究物质热性质、热现象及其规律的科学。这里所讲的热现象和热性质是由于构成宏观物体的大数微观粒子不停地进行无规则运动即热运动而引起的。因此，热力学所研究的对象是由大数微观粒子（例如大数分子、原子、电子、离子等）所组成的有限宏观物体，称之为热力学系统，简称系统。

在热力学中，可以按照需要从相互作用着的物质体系中选取一个有限的宏观部分作为研究的系统，而将所有与系统有相互作用的物体或体系称为外界或环境。例如带有活塞的气缸和装于其内的气体，若把气体当作我们研究的系统，则限制气体所占空间的缸壁，活塞以及气缸外的大气就是系统的外界。也可以把气体和活塞一起看作系统，气缸及其以外的大气就是外界。又如电场中的电介质或磁场中的磁介质，若把电介质或磁介质当作系统，那么外电场或外磁场便是外界。当然也可将磁场或电场分别包括进来而成为系统的一部分。在上述诸例中，缸壁与活塞的位置、外电场和外磁场分别是加在气体电介质和磁介质系统上的外界条件。根据系统与外界之间的相互作用的情况，可将热力学系统分为孤立系、封闭系和开放系。与外界既不交换物质也不交换能量，即与外界无任何相互作用的系统称为孤立系；与外界有能量交换但没有物质交换的系统称为封闭系或闭系；与外界既有能量交换又有物质交换的系统称为开放系或开系。

孤立系是一种理想的极限概念，自然界中是不存在的。实际上，系统与外界完全隔绝就意味着实验上不可测量，物理学上也就无从认识，因而无法判别系统与外界有没有相互作用，系统是不是孤立的。若要作实验观测，就不可避免地会出现仪器对系统施加影响，系统的完全孤立也就谈不上了。我们应该这样来理解孤立系：系统与外界的相互作用远小于系统内部各部分之间的相互作用，相应的能量远远小于系统本身的能量，以致可以忽略不计。孤立系在热力学和统计物理中是一个非常重要的概念。在讨论非孤立系时，往往可以把系统和与之相互作用的外界合并在一起，组成一个大的孤立系来进行研究，原来的相互作用就可当作大孤立系内部的作用来处理了。

为了研究物质系统的热力学性质，必须弄清楚系统所处的热力学状态。热力学状态可分为两类：平衡态和非平衡态。下面阐明作为一种特殊宏观状态的平衡态。

大量实验事实表明,一个孤立系统,不论其初始状态如何,在经过足够长的时间后,必将达到宏观性质不随时间变化的状态,这个状态称为平衡态,不满足这个条件的状态就叫做非平衡态.关于平衡态的概念,需要特别指出以下几点:①处于平衡态的系统,其中所有宏观变化停止,它的一切宏观性质均不随时间变化,并将长时间地停留在这个状态,要破坏这个状态,必须对系统施加外界影响.然而宏观性质不随时间变化的状态并不一直都是平衡态,例如两端施加恒定温差的流体,内部出现稳定的能量流,系统内任一局部的性质都不随时间变化,它处于稳恒态但却不是平衡态.其原因在于处于稳恒态系统的宏观性质虽不随时间变化,但仍受到外界的影响,若排除掉这种影响,系统的宏观性质必定发生变化.由此可见,对于非孤立系统,只有其宏观性质不随时间变化且与外界相互平衡时,系统才处于平衡态.系统与热源接触并达到平衡便属此例.②若一个孤立系初始时刻处于非平衡态,经过一定时间后达到平衡态,这种自发地由非平衡态过渡到平衡态的过程称为弛豫过程,所需的时间称为弛豫时间,弛豫时间的短长由系统的性质、系统初态偏离平衡态的程度以及弛豫机制决定.③当系统到达平衡态后,其宏观性质不再随时间变化,然而,从微观上看,系统内的微观粒子仍在作永不停息的无规则运动,只是这种微观运动的平均效果不变,从而使描述系统宏观性质的宏观参量与时间无关.再者,由于大数微观粒子不停息的热运动,处于平衡态的系统也难免发生偏离平衡态的微小偏差,这种现象称为涨落,一般情况下,涨落是非常小的,热力学是宏观理论,完全不考虑涨落.从上述讨论可知,热力学平衡是宏观意义下的平衡,是一种动态平衡,称为热动平衡.

如何描述系统的平衡态?当系统处于平衡态时,其宏观性质不随时间变化,且往往可为人们感受和观测,因此可以引入一些表征系统宏观性质的物理量来描述系统的状态,把这些物理量称为状态参量.通常根据系统本身的性质和人们的经验,选取一组数目最少的独立状态参量完全确定系统的平衡态.独立状态参量的数目称为系统的自由度.由平衡态唯一地决定的系统其他的参量可表示为状态的函数,叫做态函数.

我们可以按照各种不同的方式对状态参量进行分类.①按参量的性质分为几何参量如体积 V 、面积 A 、固体的应变 ϵ 等;力学参量如气体压强 p 、液体的表面张力 σ 、固体的应力 f 等;电磁参量如电场强度 E 、电极化强度 P 、磁场强度 H 、磁化强度 m 等;化学参量如浓度 c 、物质的量 ν 、化学势 μ 等;热学参量如温度 T 、内能 U 等.②按照状态参量是取决于外界条件还是系统内部粒子热运动及相互作用状况,把状态参量分为外参量和内参量,但是这两类参量的区分并不是绝对的,而往往与如何划分所研究的系统和系统与外界之间的界限有关.例如将气体封闭在装有活塞的体积为 V 的气缸内,若选择气体为系统,则描述其外界条件的气缸体积(即活塞的位置) V 是外参量,而决定于系统内部热运动状态的压强 p 则是内参量;若把

气体和活塞合在一起作为系统,那么,外界加于系统的压强应视为外参量,而决定于系统内部热运动状态的体积 V 则是内参量. ③按状态参量与系统的总质量之间的关系分为广延量和强度量. 与系统的总质量成正比的参量称为广延量,如能量、所有的几何参量、磁介质的总磁矩等. 与系统总质量无关的参量称为强度量,如压强、温度、电场强度、磁场强度等. 系统的任何广延量是系统的各部分相应的量之和,广延量除以质量或物质的量变成强度量如单位质量的体积即比容、1 摩尔气体的体积即摩尔比容等都是强度量.

处于非平衡态的系统的各个部分的宏观性质是互不相同的,且随时间变化,不能用一个统一的参量来描述. 非平衡态不能用少数几个参量来描述它,但可采用局域平衡的方法加以讨论. 即将系统分成许多宏观足够小,微观充分大的部分,虽然整个系统是非平衡的,但可将各个部分近似地看做都处于各自的局域平衡态,于是每个部分均可用一组参量来描述,系统的广延量就是各个部分的相应量之和. 事实表明,这种近似方法对于偏离平衡不远的非平衡态即近平衡态是有效的,但对于远离平衡态的情况就不适用了.

1.2 热力学第零定律 温度

热力学平衡是一种热动平衡,它与系统在长时间表现的宏观性质紧密相联. 处于平衡态系统的各种宏观性质均不随时间改变,必须满足力学平衡、相平衡、化学平衡和热平衡四种平衡条件. 温度是热力学特有的最基本的物理量. 本节将介绍建立在热平衡基础上的温度的概念. 简单地讲,温度是描述物体冷热程度的物理量,凭借人们的主观感觉并不能科学地判定物体的冷热程度,更不能定量地将物体的温度表示出来. 我们必须从提供实验基础的热平衡定律出发,科学地建立温度的概念. 考虑两个各自处在一定平衡态的系统,通过一个壁(不能移动且不能透过物质的刚性物体)相互接触,如果两系统的状态均自动发生变化,直至达到一个共同的平衡态,这种壁就是透热壁,相应的接触叫做热接触或热交换;如果两系统的状态不发生任何变化,那么这种壁称为绝热壁. 这里所说的“透热”和“绝热”都不是绝对的,而只是相对的近似的概念,其近似程度决定于材料的特性. 下面做一个实验,考虑甲、乙、丙三个系统,并将它们用绝热壁与外界分开,让甲、乙同时分别与丙进行热接触,而甲和乙并不直接作热接触,显然,由甲、乙、丙三系统一起组成的一个大孤立系统,经过一定时间后,必将到达共同的平衡态,此时,若把系统丙移去,而让甲和乙作热接触,结果表明,甲、乙两系统的状态都没有发生任何变化. 于是可以得出结论:两个系统同时与第三个系统处于热平衡时,这两个系统之间也必然热平衡. 这就是热平衡定律. 虽然该定律是在热力学第一、第二定律建立之后才被公认为热力学公理,但按照热力学理论发展的逻辑而言,它应在先,所以人们把热平衡

定律称为热力学第零定律,它由福勒(R. H. Fowler)于1931年正式提出.从热力学第零定律给出的热平衡互通性容易知道,互为热平衡的系统必然存在一个共同的表征其热平衡状态物理性质的物理量.并可推证:互为热平衡的系统存在一个共同的数值相等的态函数.为此,我们考虑甲、乙、丙三个各自处于平衡态的系统,为简便起见,假设这三个系统的状态可依次由两个独立的态参量 (x_1, y_1) 、 (x_2, y_2) 和 (x_3, y_3) 确定.若甲和丙作热接触而达到热平衡,则它们的状态参量不能完全独立而受一函数关系的约束,即有

$$f_{13}(x_1, y_1; x_3, y_3) = 0 \quad (1.2.1)$$

同样,当乙和丙进行热接触而处于热平衡时,也有如下类似的函数关系:

$$f_{23}(x_2, y_2; x_3, y_3) = 0 \quad (1.2.2)$$

热力学第零定律要求甲和乙两系统也处于热平衡,因而它们的状态参量满足以下函数关系:

$$f_{12}(x_1, y_1; x_2, y_2) = 0 \quad (1.2.3)$$

原则上,可分别由式(1.2.1)和式(1.2.2)解出 x_3 ,从而即可得到

$$\varphi_{13}(x_1, y_1; y_3) = \varphi_{23}(x_2, y_2; y_3) \quad (1.2.4)$$

根据热力学第零定律,式(1.2.4)和式(1.2.3)应该都是描述甲、乙两系统互为热平衡时的关系式,故两者是等价的,那么式(1.2.4)中的 y_3 可以消去,则式(1.2.4)中的函数 φ 应取如下形式:

$$\varphi_i(x_i, y_i; y_3) = \alpha(y_3)[\beta(y_3) + \theta_i(x_i, y_i)] \quad (i = 1, 2) \quad (1.2.5)$$

式中 $\alpha(y)$ 、 $\beta(y)$ 是 y 的任意函数.将式(1.2.5)代入式(1.2.4)并消去 y_3 ,即得

$$\theta_1(x_1, y_1) = \theta_2(x_2, y_2) \quad (1.2.6)$$

如果再考虑乙和丙同时与甲作热接触而互为热平衡,重复以上的讨论,则又得出

$$\theta_2(x_2, y_2) = \theta_3(x_3, y_3) \quad (1.2.7)$$

比较式(1.2.7)和式(1.2.6),则有

$$\theta = \theta_1(x_1, y_1) = \theta_2(x_2, y_2) = \theta_3(x_3, y_3) \quad (1.2.8)$$

式中函数 θ 是由系统的状态参量 (x, y) 确定.式(1.2.8)表明,一切互为热平衡的系统都具有一个完全由状态参量确定的共同的函数,它是表征处于热平衡态系统的一个共同物理性质的态函数,称之为温度,以 θ 表示.一切互为热平衡的系统具有相同的温度.温度相等是系统达到平衡的充分和必要条件,也是热力学平衡的必要条件.温度作为系统的态函数表现在系统状态一定,温度随之而定.显然,温度是一个强度量,它仅由系统内部热运动状态决定,是系统中物质分子热运动强度的量度.

热平衡定律和上述关于温度的概念提供了比较不同物体的温度的方法和测量温度的可能性.在比较物体的温度时,不需要让各个物体直接接触,只需选取一个作为标准的物体,而将它分别与各个物体作热接触,待达到平衡后,标准物体的温

度就是待测物体的温度. 这个作为标准的测温物体就是温度计. 由于温度计与物体的热接触, 会带来使物体热运动状态发生变化的影响, 为此, 一定要把温度计做得足够小, 以使这种影响很小而可以忽略. 此外, 温度计的热容量要小, 否则测出温度与被测系统的温度会有比较大的差别. 为了定量地测定温度, 需建立温标即温度的数值表示法. 其要素有: 选择用以测量温度的物质即测温质; 规定测温质的测温属性随温度的变化关系; 确定标准点和分度法. 一般说来, 凡是一种物质其任何一种物理属性随温度的变化关系是显著而单调的, 这种物质就可以选作温度计的测温质, 其物理属性就可以用来标示温度. 例如, 气体的体积或压强、金属导体的电阻、水银的体积等都是常用测温属性. 通常假定测温属性随温度的变化关系是最简单的线性的关系.

$$\theta = ax + b \quad (1.2.9)$$

式中 a, b 是待定常数, 它们由标准点和分度法的选择决定. 在摄氏分度法中, 取 1 个大气压 (101325 Pa) 下水的冰点是 0°C , 沸点为 100°C , 在它们之间等分 100 份, 于是式 (1.2.9) 取下述形式:

$$\theta = \theta_i + 100 \frac{x - x_i}{x_s - x_i} = 100 \frac{x - x_i}{x_s - x_i} \quad (1.2.10)$$

式中 x_i 和 x_s 分别是在冰点和沸点时 x 的值, θ_i 是在冰点的温度值. 在华氏温标中, 选择水的冰点为 32, 沸点为 212, 符号为 $^{\circ}\text{F}$, 它是德国华伦海特 (D. G. Fahrenheit) 在 1714 年提出的. 摄氏温标是瑞典摄尔修斯 (A. Celsius) 于 1742 年建立的. 上述温标存在不少问题, 当选用不同的测温物质或测温属性时, 除了在标准点外, 测得的其他温度并不完全一致, 这种与定标者的经验有关而缺乏统一标准的温标称为经验温标.

大量实验表明, 无论选用什么气体作测温物质, 也不论是定体下气体的压强还是定压下气体的体积为测温的属性 (即气体定体温度计或气体定压温度计), 其温标的差异非常小, 且随着压强的减小, 这种差别将逐渐消失. 人们知道当实际气体的压强 $p \rightarrow 0$ 时, 任何实际气体均趋于理想气体. 也就是说, 当水的三相点温度下的气体压强 $p_{tr} \rightarrow 0$ 时, 对于不同的温标来说, 其温度读数趋于共同的极限值, 我们称此极限温标为理想气体温标, 可用公式表示为

$$T = \lim_{p \rightarrow 0} T(p) = 273.16\text{K} \lim_{p_{tr} \rightarrow 0} \frac{p}{p_{tr}} \quad (\text{定体}) \quad (1.2.11)$$

或

$$T = \lim_{p \rightarrow 0} T(V) = 273.16\text{K} \lim_{p_{tr} \rightarrow 0} \frac{V}{V_{tr}} \quad (\text{定压}) \quad (1.2.12)$$

式中 T 是与理想气体温标对应的温度.

理想气体温标是一种重要的温标, 具有理论意义和实用价值, 然而, 这种温标

虽不依赖气体的个性,但仍与气体的共同性质有关,且所能测的温度不能低于 0.5K. 于是人们又提出一种不依赖于任何测温物质的具体测温属性的温标,即所谓热力学温标,相应的温度称为热力学温度. 它是 1848 年开尔文(Kelvin)依据卡诺定律创立的,故称为开尔文温标,又称为绝对温标,其特点是:只选定一个标准点的温度数值及单位. 热力学温度以 T 表示,单位为开尔文,记为 K. 1960 年国际计量大会规定常用的摄氏温标由热力学温标导出,将对应于摄氏温标的温度 t 定义为

$$t = T - 273.16 \quad (1.2.13)$$

摄氏温标的单位是度,符号为 $^{\circ}\text{C}$. 按照式(1.2.13)可以看出,摄氏温标的零度为热力学温标的 273.16K. 1967 年,第 13 届国际标度会议确定热力学温标为基本温标,按照热力学温标的国际标准,水的三相点的热力学温度是 273.16K,1K 等于水的三相点热力学温度的 $1/273.16$. 应当指出,热力学温标属于一种理论上的理想温标. 然而,热力学理论证明,在理想气体温标适用的温度范围内,热力学温标和理想气体温标是一致的. 因此,热力学温标可以通过理想气体温标来实现而具有实际的意义.

1.3 物态方程

在 1.1 节中,我们已经指出一个热力学系统的平衡态可用一组独立的状态参量确定,至于独立参量的类别及数目则取决于系统的性质及所处的外界条件. 另外,1.2 节中阐述的热平衡定律表明,一个处于平衡态的系统,其温度是状态的函数. 设一处于平衡态系统的宏观性质由状态参量 x_1, x_2, \dots, x_n 描述,则系统的温度 T 和状态参量 x_1, x_2, \dots, x_n 之间存在以下确定的函数关系:

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n, T) = 0 \quad (1.3.1)$$

式(1.3.1)称为物态方程或状态方程. 物态方程集中代表了热力学系统的基本特性,它含有关于物质系统热性质的基本信息,是区别不同性质系统的主要标志,在热力学理论的实际应用中起重要作用. 这里要特别指出两点:第一,物态方程只是对均匀系而言的,对非均匀系,没有统一的物态方程;第二,热力学中,物态方程只能从实验上测得而不能从理论上导出,这是热力学方法的基本特征,而在统计物理中,物态方程原则上可按系统的微观结构借助有关模型推得. 式(1.3.1)的 $n+1$ 个参量只有 n 个是独立的. 我们可以选择式(1.3.1)中任何 n 个参量作为独立变量来表征系统的平衡态,剩下的一个量则是这 n 个独立参量的单值函数,即态函数,可见物态方程确定一个态函数. 由 n 个独立参量单值地确定其平衡态的热力学系统具有 n 个自由度. 譬如固定质量的气体、液体、各向同性的固体等均匀的热力学系统,即 p - V - T 系统,它们在无外场存在的情况下,具有两个自由度,且它们的平衡态可由 p 、 V 、 T 中任何两个参量确定,系统的物态方程可表示为

$$f(p, V, T) = 0 \quad (1.3.2)$$

下面列举出一些物态方程的例子.

1. 理想气体

理想气体是一种严格遵守玻意耳定律、理想化的气体模型. 当温度不很低、压强不太大时, 足够稀薄的气体可当作理想气体. 微观上说理想气体可认为是将分子看做质点, 除碰撞瞬间外不考虑分子相互作用的气体.

由玻意耳定律(1662年)和阿伏伽德罗定律(1811年)可以推导出没有外场存在并处于平衡态的 ν 摩尔(质量为 M) 理想气体的物态方程

$$pV = \nu RT \quad \text{或} \quad pV = \frac{M}{\mu} RT \quad (1.3.3)$$

式中 $R = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 是普适气体常量, μ 是摩尔质量. 式(1.3.3)又可写成以下形式

$$pV = NkT \quad (1.3.4)$$

式中 N 为气体总分子数.

$$k_B = \frac{R}{N_A} = 1.380658 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad (1.3.5)$$

称为玻尔兹曼常量, N_A 为阿伏伽德罗常量.

2. 实际气体

荷兰范德瓦耳斯(J. D. van der Waals)对理想气体主要假设: 气体分子为质点并且分子间没有相互作用. 他在理想气体物态方程的基础上加以修正, 于1873年就 1mol 的气体提出著名的范德瓦耳斯方程

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (1.3.6)$$

式中 v 是气体的摩尔体积, a 、 b 是两个正的常数, 这里列出几种气体的 a ($\text{Pa} \cdot \text{m}^6 \cdot \text{mol}^{-2}$) 和 b ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$) 的实验值. He: 3.456×10^{-3} 和 2.371×10^{-5} ; H_2 : 2.480×10^{-2} 和 2.661×10^{-5} ; CO_2 : 3.640×10^{-1} 和 4.270×10^{-5} . 范德瓦耳斯方程的另一形式为

$$\left(p + \frac{M^2 a}{\mu^2 V^2}\right)\left(V - \frac{M b}{\mu}\right) = \frac{M}{\mu} RT \quad (1.3.7)$$

式中 M 和 V 是气体的质量和体积. 范德瓦耳斯方程在历史上起过重要的作用, 它在定性上成功地显示气液相变临界点存在等性质, 与实验事实相符. 与范德瓦耳斯方程相似, 常用于低温范围的气体物态方程还有狄特里奇(Dieterici)方程

$$p e^{\frac{c}{RTv}} (V - b) = \nu RT \quad (1.3.8)$$

式中 c 、 b 和 s 是与气体性质有关的常数, 由实验测定, s 的值常取为 $\frac{3}{2}$.

在大量的关于实际气体的经验和半经验的物态方程中,最具代表性的是1901年荷兰卡末林(H. Kamerlingh)和昂内斯(Onnes)提出的幂级数形式的卡末林-昂内斯方程

$$pV = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots \quad (1.3.9)$$

或

$$pV = A' + \frac{B'}{V} + \frac{C'}{V^2} + \frac{D'}{V^3} + \dots \quad (1.3.10)$$

式中 A, B, C, D 或 A', B', C', D' 分别称为第一、第二、第三、第四位力系数,它们都是温度的函数,且与气体的性质有关. 一般情况下,式(1.3.9)中位力系数之间比值大概是 $A : B : C : D \approx 1 : 10^{-3} : 10^{-6} : 10^{-9}$. 对于 1mol 的气体, $A = RT$. 显然,若气体非常稀薄以致 $p \rightarrow 0$ 时,则式(1.3.9)变为理想气体物态方程. 如果把 1mol 范德瓦耳斯方程改写成与式(1.3.10)相似的形式

$$pV = \frac{RT}{1 - \frac{b}{V}} - \frac{a}{V} = RT \left[1 + \left(b - \frac{a}{RT} \right) \frac{1}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \frac{b^3}{V^3} + \dots \right] \quad (1.3.11)$$

并将此式与式(1.3.10)比较,可得对应于范德瓦耳斯方程的各级位力系数

$$A' = RT, \quad B' = RT \left(b - \frac{a}{kT} \right), \quad C' = RTb^2, \quad D' = RTb^3, \quad \dots \quad (1.3.12)$$

位力系数可从实验测得,也可用统计物理的方法计算得到.

3. 液体、固体

对于简单的各向同性的液体、固体,物态方程 $V = V(T, p)$ 的微分形式可以写成

$$dV = V_\alpha dT - V_{\kappa_T} dp \quad \text{或} \quad \frac{dV}{V} = \alpha dT - \kappa_T dp \quad (1.3.13)$$

式中 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 是定压膨胀系数, $\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$ 是等温压缩系数. 由于 α, κ_T 非常小并可在一定的温区内当做常数,将 $V(T, p)$ 在 $T = T_0$ 和 $p = 0$ 附近展开,取一级近似,即可得到如下形式的物态方程:

$$V(T, p) = V_0(T_0, 0) [1 + \alpha(T - T_0) - \kappa_T p] \quad (1.3.14)$$

对于某些固体用统计物理的方法可以导出

$$p(T, V) = p(0, V) + \frac{\gamma(V)}{V} [U(T, V) - U(0, V)] \quad (1.3.15)$$

式中 $U(0, V)$ 是固体的 N 个原子相互作用能与零点振动能之和,它与原子的热运动无关, $U(T, V)$ 是固体的内能,它由两部分组成,除 $U(0, V)$ 外,另一部分是 N 个原子在格点附近振动能量的统计平均值,它与原子热运动有关. $\gamma(V)$ 是与固体性