

热力学与统计物理

汪志诚

## 编写说明

全书共十二章。热力学部分和统计物理部分各6章。力图简明地阐述热力学统计物理的基本原理,并讲述一些最简单的应用。考虑到教学时数的限制,有些章节加了星号。如学时不够,这些部分可以删去不讲。

武汉大学(主审)、云南大学、南开大学、复旦大学、内蒙古大学、延边大学、河北大学、北京师范大学、上海师范大学、甘肃师范大学和中国科技大学等院校的同志参加了本书的审稿会议。与会同志认真、细致地审阅了初稿,提出了许多宝贵的意见。编者根据审稿会议的意见和在教学中两次试用的情况进行了修改和补充。修改稿经武汉大学熊吟涛同志审阅。

编者对参加审稿的同志以及对本书提供意见的其它同志谨致谢意。

编者

1980年6月于兰州大学

# 目 录

## 导言

<b>第一章 热力学的基本规律</b> .....	<b>3</b>
§ 1. 热力学系统的平衡状态 .....	3
§ 2. 温度 .....	6
§ 3. 物态方程 .....	10
§ 4. 功 .....	17
§ 5. 热力学第一定律 .....	23
§ 6. 热容量与焓 .....	28
§ 7. 理想气体的内能 .....	29
§ 8. 绝热过程 .....	32
§ 9. 理想气体的卡诺循环 .....	34
§ 10. 热力学第二定律 .....	38
§ 11. 卡诺定理 .....	43
§ 12. 热力学温标 .....	45
§ 13. 克劳修斯不等式 .....	47
§ 14. 熵 .....	49
§ 15. 理想气体的熵 .....	52
§ 16. 熵增加原理 .....	53
§ 17. 简单的应用 .....	57
习题 .....	60
<b>第二章 均匀物质的热力学性质</b> .....	<b>65</b>
§ 18. 麦克斯韦关系 .....	65
§ 19. 麦氏关系的简单应用 .....	67
§ 20. 气体的节流过程和绝热膨胀过程 .....	71
*§ 21. 导数的变换 .....	76
§ 22. 基本热力学函数的确定 .....	78

§ 23. 特性函数	83
§ 24. 磁介质的热力学	85
✓ § 25. 空腔辐射的热力学	87
*§ 26. 低温的获得	91
习题	97
<b>第三章 热动平衡判据</b>	<b>102</b>
§ 27. 熵判据	102
§ 28. 自由能和自由能判据	103
§ 29. 吉布斯函数和占布斯函数判据	104
*§ 30. 平衡条件和平衡稳定条件	106
习题	109
<b>第四章 单元系的复相平衡</b>	<b>110</b>
§ 31. 开系的热力学方程	110
§ 32. 单元系的复相平衡条件	112
§ 33. 单元复相系的平衡性质	114
*§ 34. 临界点和气液两相的转变	120
§ 35. 液滴的形成	123
*§ 36. 二级相变	128
习题	131
<b>第五章 多元系的复相平衡和化学平衡</b>	<b>133</b>
§ 37. 多元系的热力学函数和热力学方程	133
§ 38. 多元系的复相平衡条件	138
§ 39. 相律	139
§ 40. 二元系相图举例	141
§ 41. 化学平衡条件	145
§ 42. 混合理想气体的性质	149
§ 43. 理想气体的化学平衡	153
§ 44. 热力学第三定律	158
习题	162
<b>*第六章 不可逆过程热力学简介</b>	<b>165</b>
*§ 45. 局部熵产生率	165

*§ 46. 昂色格关系	170
*§ 47. 温差电效应	172
<b>第七章 微观运动状态的描述</b>	179
§ 48. 粒子运动状态的经典描述	179
§ 49. 粒子运动状态的量子描述	182
§ 50. 粒子的状态与 $\mu$ 空间体积元的对应关系	187
§ 51. 系统微观运动状态的描述	190
习题	196
<b>第八章 玻耳兹曼统计理论</b>	197
§ 52. 等几率原理	197
§ 53. 分布和微观状态	198
§ 54. 玻耳兹曼分布	201
§ 55. 热力学公式	207
§ 56. <u>玻耳兹曼关系</u>	211
§ 57. 经典近似	213
§ 58. 理想气体的热力学函数	216
§ 59. 麦克斯韦速度分布律	219
§ 60. 能量均分定理及其应用	222
§ 61. 固体的热容量	228
*§ 62. 气体的热容量	230
*§ 63. 负温度状态	236
习题	239
<b>第九章 玻色统计和费密统计理论</b>	246
§ 64. 玻色分布和费密分布	246
§ 65. 热力学公式	249
§ 66. 光子气体	252
*§ 67. 固体热容量的德拜理论 声子	258
*§ 68. 玻色-爱因斯坦凝结	264
§ 69. 金属中的自由电子	269
习题	276
<b>第十章 系综理论</b>	279
§ 70. 系综理论的基本概念	279

§ 71. 微正则分布	284
§ 72. 微观状态数与热力学量的关系	287
§ 73. 正则分布	291
§ 74. 正则分布的热力学公式	293
§ 75. 实际气体的物态方程	296
*§ 76. 巨正则分布	303
*§ 77. 巨正则分布的热力学公式	305
*§ 78. 由巨正则分布导出近独立粒子的平均分布	309
习题	314
<b>第十一章 非平衡态的统计理论</b>	<b>317</b>
§ 79. 玻耳兹曼方程	317
§ 80. 气体的粘滞现象	321
§ 81. 金属的电导率	325
§ 82. 玻耳兹曼积分微分方程	328
§ 83. $H$ 定理	335
§ 84. 细致平衡原理与平衡态的分布函数	339
习题	343
<b>第十二章 涨落理论</b>	<b>345</b>
§ 85. 布朗运动理论	345
§ 86. 热噪声	351
*§ 87. 涨落的准热力学理论	356
习题	359
附录	361

## 导 言

我们在日常生活中所接触的宏观物体是由大量微观粒子（分子或其它粒子）构成的。这些微观粒子不停地进行着无规运动。人们把这大量微观粒子的无规运动称为物质的热运动。热运动有其固有的规律性。

热运动的存在必然影响到物质的各种宏观性质。例如，物质的力学性质、电磁性质、聚集状态，乃至化学反应进行的方向和限度等都与热运动的状态有关。

热力学和统计物理学的任务是：研究热运动的规律及热运动对物质宏观性质的影响。

热力学和统计物理学的任务虽然是相同的，但研究的方法不同。

热力学是热运动的宏观理论。通过对热现象的观测、实验和分析，人们总结出热现象的基本规律，这就是热力学第一定律、第二定律和第三定律。这几个基本规律是无数经验的总结，适用于一切物质系统。这就是说，它们具有高度的可靠性和普遍性。热力学以这几个基本规律为基础，应用数学方法，通过逻辑演绎可以得出有关物质各种宏观性质之间的关系、宏观物理过程进行的方向和限度等结论。只要在其中不加上其它假设，这些结论也就具有同样的可靠性和普遍性。普遍性是热力学方法的优点。我们可以应用热力学理论研究一切宏观物质系统。但是由于从热力学理论得到的结论与物质的具体结构无关，根据热力学理论不可能导出具体的物质的具体特性。在实际应用上往往必须结合实验观测的数据，才能得到具体的结果。此外，热力学理论不考虑物质的微观

结构,把物质看成连续体,用连续函数表达物质的性质,因此不能解释宏观性质的涨落。这是热力学的局限性。

统计物理学是热运动的微观理论。统计物理学从宏观物质系统是由大量微观粒子所组成这一事实出发,认为物质的宏观性质是大量微观粒子运动的平均效果,宏观物理量是微观量的统计平均值。由于统计物理学深入到热运动的本质,它就能够把热力学的三个相互独立的基本规律归结于一个基本的统计原理,并阐明这三个定律的统计意义,还可以解释涨落现象。不仅如此,在对物质的微观结构作出某些假设之后,应用统计物理的理论还可以求得具体物质的特性。统计物理也有它的局限性。由于在统计物理中对物质的微观结构所作的往往只是简化的模型假设,所得的理论结果也就往往是近似的。当然,随着对物质结构认识的深入和理论方法的发展,这些理论结果也逐步地更加接近于实际。

在学习了这门科学的具体内容以后,我们便可以更清楚地认识到热力学方法和统计物理学方法的区别,它们的深刻联系,以及它们在研究热现象中的相辅相成作用。



# 第一章 热力学的基本规律

## § 1. 热力学系统的平衡状态

热力学研究的对象是由大量微观粒子(分子或其它粒子)组成的有限的宏观物质系统。与系统发生相互作用的其它物体称为外界。根据系统与外界相互作用的情况,我们可以作以下的区分:与其它物体没有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闭系;与外界既有能量交换,也有物质交换的系统称为开系。有关开系的问题将在第四章以后研究,目前暂不考虑。

经验指出,一个孤立系统经过足够长的时间,将会到达这样的状态,系统的各种宏观性质在长时间内不发生任何变化,这样的状态称为热力学平衡状态。

应当说明,第一,系统的宏观性质在平衡状态之下虽然不随时间改变,但组成系统的大量微观粒子却仍处在不断的运动之中,只是这些微观粒子运动的平均效果不变而已。因此热力学的平衡状态是一种动的平衡,常称为热动平衡。其次,在平衡状态之下,系统宏观物理量的数值仍会发生或大或小的涨落,在适当的条件下可以观察到,这是统计平均的必然结果。不过,对于宏观的物质系统,在一般情况下涨落是极其微小而可以忽略的。在热力学部分我们将不考虑涨落,而认为在平衡状态下系统的宏观物理量具有确定的数值。

现在讨论如何描述一个系统的热力学平衡状态。前面说,在平衡状态之下,系统的各种宏观物理量都具有确定值,在热力学中系统所处的平衡状态就是由它的宏观物理量的数值确定的。由

于各宏观量之间存在一定的内在联系,即存在一定的函数关系,这些宏观量不可能全部都是独立变量。我们可以根据问题的性质和考虑的方便选择其中几个宏观量作为自变量。这些自变量本身是可以独立变化的,而系统的其它宏观量又都可以表达为它们的函数。这样,这些自变量就足以确定系统的平衡状态,我们称它们为状态参量,其它的宏观变量既可表达为状态参量的函数,便称为状态函数。对于给定的热力学系统,状态参量的数目是一定的,我们通过几个具体例子加以说明。

假设我们研究的系统是具有固定质量的化学纯的气体。气体装在一个封闭的容器里,具有确定的体积和压力。如果对气体加热,容易发现,气体的体积由于封闭在容器内而未有显著的改变,但压力却增加了。因此,要描述这气体的状态至少要体积和压力两个参量,这两个参量是可以独立改变的。体积描述气体的几何性质,叫做几何参量;压力描述气体的力学性质,叫做力学参量。对于液体和各向同性的固体,也可以用体积和压力作为几何参量和力学参量来描述它们的平衡状态。对于非各向同性的固体,几何参量和力学参量是胁变张量和胁强张量。在本课程中我们将限于讨论各向同性的固体。

假如我们研究的是混合气体,例如气体含有氢、氧和水蒸气三种化学组分,则仅用体积和压力这两个参量便不足以完全描述这混合气体的状态。因为在一定的体积和压力下,氢、氧和水蒸气所占百分比不同,混合气体的某些性质便不相同,其状态也就不同。因此,要确定系统的状态,还必须知道各种化学组分的数量,例如各组分的质量或摩尔数,这些参量称为化学参量。

假如物质系统是处在电场或磁场之下的电介质或磁介质,还必须引进电磁参量来描述系统的状态,例如电场强度、电极化强度、磁场强度、磁化强度等。

总的说来，在热力学上需要用几何参量、力学参量、化学参量和电磁参量等四类变量来描述热力学系统的平衡状态。这四类参量都不是热力学所特有的参量，它们的测量属于力学、电磁学和化学的范围。我们将会看到，热力学所研究的全部宏观物理量都可表达为这四类参量的函数。当然，如果在所研究的问题中，不考虑电磁性质，就不必引入电磁参量；不考虑与化学成份有关的性质，系统中也不发生化学反应，就不必引入化学参量。在这种情形下，就只需要体积和压力两个状态参量来描述系统的状态。我们称这样的系统为简单系统。

如果系统各部分的性质是完全一样的，我们称这系统为均匀系。一个均匀的部分称为一个相，因此均匀系也称为单相系。如果整个系统不是均匀的，但可以分为若干个均匀的部分，我们称它为复相系。例如水和水蒸气构成一个两相系，水为一个相，水蒸气为另一个相。前面关于平衡状态的描述是对均匀系而言的。对于复相系，每一个相都要用上述四类参量来描写。不过整个系统要达到平衡，还要满足一定的平衡条件，各个相的参量不完全是独立的。这一类问题将在第四章和第五章讨论。

当系统处在非平衡状态时，要描述它就更为复杂了。我们限于讨论这样的情况，整个系统虽然没有达到平衡状态，不过如果将系统分成若干个小部分，使每一部分仍然是含有大量微观粒子的宏观系统，而由于各部分之间的相互作用很弱，每一部分都能分别保持在局部的平衡状态。对于这样的系统，每一个小部分可以给以上述四类参量的描写。这一类问题将在第六章讨论。

最后说明一下热力学量的单位。在国际单位制中，长度的单位是 m(米)，体积的单位是  $m^3$ (立方米)。压力是作用在单位面积上的力。力的单位是 N(牛顿)

$$1N = 1kg \cdot ms^{-2}$$

所以压力的单位是  $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$ , 称为 Pa(帕)。压力还有一个单位, 暂时与国际单位制并用, 名为 atm(大气压)

$$1\text{atm} = 101325\text{Pa}$$

电磁单位我们采用国际单位, 就不细说了。

## § 2. 温度

上节介绍了描述热力学平衡状态的状态参量。现在讨论热力学所特有的一个物理量——温度。

温度表征物体的冷热程度。温度概念的建立和定量测量都是以热平衡现象为基础的。我们首先对有关的概念作一简略的说明。

将两个物体用一固定的器壁隔开, 使两物体之间不发生物质的交换和力的相互作用(假设没有电磁作用)。如果器壁具有这样的性质, 当两个物体通过器壁相互接触时, 两物体的状态可以完全独立地改变, 彼此互不影响, 这器壁就称为绝热的。非绝热的器壁称为透热壁。图 1-1 是一个例子。两气体被固定的器壁隔开。我们可以通过移动活塞而改变气体 I 的体积  $V_1$  和压力  $p_1$ 。如果中间的器壁是绝热的, 气体 II 的状态将不受任何影响(图 1-1a)。如果中间的器壁是透热的, 当气体 I 的状态发生改变时, 一般来说气

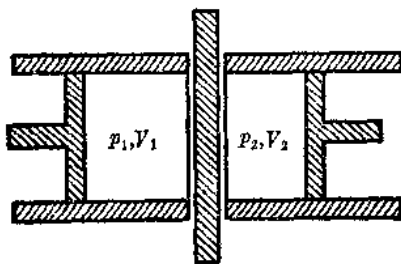


图 1-1(a)

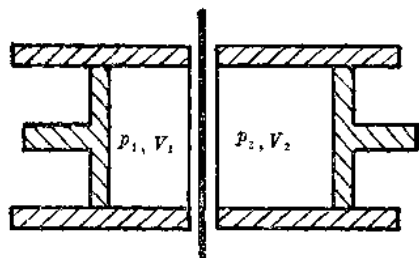


图 1-1(b)

体 II 的状态也会发生改变(图 1-1b)。

两个物体通过透热壁相互接触称为热接触。假设有两个物体,各自处在平衡状态。如果令这两个物体进行热接触,实验告诉我们,一般来说两个物体的平衡态都会受到破坏,它们的状态都将发生变化。但是经过足够长的时间之后,它们的状态便不再发生变化,而达到一共同的平衡态。我们说这时两个物体达到了热平衡。

如果用绝热壁将物体 A 和物体 B 隔开,而令 A 和 B 同时与物体 C 进行热接触,如图 1-2(a) 所示,经过足够长的时间后, A 和 B 将与 C 达到热平衡。如果这时将 A、B 之间的绝热壁换为透热壁,

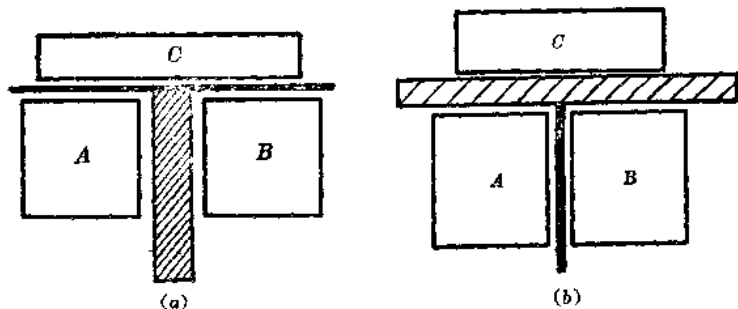


图 1-2

如图 1-2(b) 所示,实验表明物体的状态不会发生任何变化,亦即这时物体 A 与物体 B 仍然处在热平衡。不仅如此,如果物体 A 和

物体  $B$  分别各自与处在同一状态的物体  $C$  达到热平衡, 若令  $A$  与  $B$  进行热接触, 它们也处在热平衡。这就是说, 如果两个物体各自与第三个物体达到热平衡, 它们彼此也必处在热平衡。这个事实称为热平衡定律。

热平衡定律告诉我们, 互为热平衡的物体必有一个共同的物理性质, 这个性质保证它们在进行热接触时达到热平衡。经验告诉我们, 这个性质就是它们的冷热程度——温度。

热平衡定律不仅给出了温度的概念, 而且指明了比较温度的方法。由于互为热平衡的物体有相同的温度, 我们在比较两个物体的温度时, 不需要令两物体直接进行热接触, 只需取一个标准的物体分别与这两个物体进行热接触就行了。这个作为标准的物体就是温度计。

当然, 要定量地确定温度的数值, 还必须对不同的冷热程度给以数值的表示, 即确定温标。我们知道, 在固定压力下液体和气体的体积, 在固定体积下气体的压力, 金属丝的电阻等都随冷热程度而变。一般来说, 任何物质的任何特性, 只要它随冷热程度发生单调的、显著的变化, 都可以被用来计量温度。因此, 可以有各种不同的温度计。凡是以某一物质(测温物质)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。例如, 水银温度计以水银柱的长度, 定容气体温度计以气体的压力(体积固定不变), 定压气体温度计以气体的体积(压力固定不变)来确定温标, 它们都是经验温标。显然, 选择不同的测温物质或不同的测温特性而确定的经验温标并不严格一致。在热力学第二定律的基础上可以引入一种温标, 它不依赖于任何具体物质的特性, 称为热力学温标。这将在 § 12 讲述。国际上规定以热力学温标为基本温标, 一切温度测量最终都应以热力学温标为准。不过, 热力学温标只是一种理想温标。我们在 § 12 将证明, 热力学温标与用理想气

体作为测温物质所确定的温标(称为理想气体温标)是一致的。在理想气体温标在实验上能够确定的温度范围内,热力学温标是通过理想气体温标来实现的。

这里对理想气体温标作一简单的介绍。以气体为测温物质的温度计称为气体温度计。前面说过,气体温度计有定容气体温度计和定压气体温度计两种。定容气体温度计保持气体的体积不变,以气体的压力作为测温特性。按照国际规定,将纯水的三相点的温度(水、冰和水蒸气三相平衡共存的温度)规定为 273.16 度。令  $p_i$  表示在三相点下定容气体温度计中气体的压力,当温度计中气体的压力为  $p$  时,用线性关系规定这时的温度  $T_p$  为

$$T_p = \frac{p}{p_i} \times 273.16 \quad (2.1)$$

(2.1)式是定容气体温度计确定温标的公式。

定压气体温度计中气体的压力保持不变,而用气体的体积为测温特性。以  $V_i$  表示在三相点下定压气体温度计中气体的体积,当温度计中气体的体积为  $V$  时,用线性关系规定这时的温度  $T_p$  为

$$T_p = \frac{V}{V_i} \times 273.16 \quad (2.2)$$

(2.2)式是定压气体温度计确定温标的公式。

实验表明,不论用何种气体为测温物质,不论用气体的体积还是用压力作为测温特性,定出的温标差不多都相等,只有微小的差别,而且这些差别在压力降低时逐渐消失。在压力趋于零的极限下,它们趋于一个共同的极限温标,这个极限温标就叫做理想气体温标。我们以  $T$  表示用理想气体温标计量的温度

$$T = \lim_{p \rightarrow 0} T_p = \lim_{V \rightarrow 0} T_p \quad (2.3)$$

它的单位是 K(开尔文)。

有一种常用温标名为摄氏温标。以  $t$  表示用摄氏温标计量的

温度,它的定义为

$$t = T - 273.15 \quad (2.4)$$

它的单位是 $^{\circ}\text{C}$ (摄氏度)。

在实际使用上,定容气体温度计较定压气体温度计方便,所以通常使用的是定容气体温度计。由于温度计内的气体不是真正的理想气体,容器在温度变化时也会发生膨胀或收缩等情况,实际测量时必须作种种修正。这是非常复杂细致的问题,这里就不讨论了。

### § 3. 物态方程

在§1讲过,一个热力学系统的平衡状态可以由它的几何参量、力学参量、化学参量和电磁参量的数值确定。在§2又指出,在平衡状态下热力学系统具有确定的温度。因此,温度与状态参量之间必然存在一定的函数关系。物态方程就是给出温度和状态参量之间的函数关系的方程。如前所述,气体、液体和各向同性固体等简单系统,可以只用体积 $V$ 和压力 $p$ 来描述它们的平衡状态,所以简单系统的物态方程的一般形式为

$$f(p, V, T) = 0 \quad (3.1)$$

(3.1)式的具体函数关系视不同的物质而异。由于 $p, V, T$ 之间存在这一函数关系,在实际问题中我们可以将其中任何两个量看作独立参量,而将第三个量看作这两个参量的函数。例如,若将 $V$ 和 $T$ 看作独立参量, $p$ 便是它们的函数;若将 $p$ 和 $T$ 看作独立参量, $V$ 便是它们的函数。对于不同的问题,可以视方便而作不同的选择。

在应用热力学理论来研究实际问题时,往往需要用到物态方程的知识。因此物态方程在热力学中是一个很重要的方程。各种



物质的物态方程的具体函数关系不可能由热力学理论推导出来，而要由实验测定。根据物质的微观结构，应用统计物理的理论，原则上可以导出物态方程。这将在统计物理部分讲述。

在介绍具体物质的物态方程之前，我们先介绍几个与物态方程有关的物理量。膨胀系数  $\alpha$  是

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (3.2)$$

$\alpha$  给出在压力保持不变的条件下，温度升高 1K 所引起的物体体积变化的百分比。

压力系数  $\beta$  是

$$\beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (3.3)$$

$\beta$  给出在体积保持不变的条件下，温度升高 1K 所引起的物体压力变化的百分比。

压缩系数  $\kappa$  是

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (3.4)$$

$\kappa$  给出在温度保持不变的条件下，增加单位压力所引起的物体体积变化的百分比。在温度不变时，物体的体积一般都随压力的增加而减少<sup>①</sup>，(3.4)式含有一个负号是为了使  $\kappa$  为正数。

由于  $p$ 、 $V$ 、 $T$  三个变量之间存在函数关系(3.1)，可以证明以下的偏导数关系(习题 1.1)

$$\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = -1 \quad (3.5)$$

因此， $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\kappa$  满足

$$\alpha = \kappa \beta p \quad (3.6)$$

---

<sup>①</sup> 在 § 30 将证明，这是平衡稳定性的要求。