

中国科学技术大学国家基础科学人才培养基地物理学丛书

主 编 杨国桢 副主编 程福臻

热学 热力学与统计物理

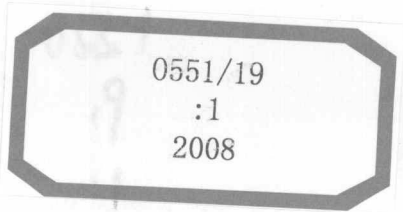
[上册]

曹烈兆 周子舫 编著



科学出版社

www.sciencep.com



中国科学技术大学国家基础科学人才培养基地物理学丛书

主 编 杨国桢

副主编 程福臻

热学 热力学与统计物理

(上册)

曹烈兆 周子舫 编著

ISBN 858-7-03-050210-0
 (中国科学技术大学国家基础科学人才培养基地物理学丛书) 杨国桢主编
 热学 热力学与统计物理 上册 曹烈兆、周子舫编著
 北京：科学出版社，2008

责任编辑：曹烈兆、周子舫
 封面设计：曹烈兆、周子舫
 版式设计：曹烈兆、周子舫
 校对：曹烈兆、周子舫
 责任印制：曹烈兆、周子舫

科学出版社

科学出版社

元 55.00 定价

北京 (地址：北京市海淀区中关村大街27号)

内容简介

本书分上、下册,包括普通物理的“热学”部分和四大力学的“热力学与统计物理”的主要内容.在内容取舍上,避免重复,以满足教学学时缩短的需要.

上册包括温度、热力学三定律及热力学函数的应用,相变及非平衡热力学.同时把气体运动论作为统计物理的初步介绍.

下册包括量子统计、玻尔兹曼统计、费米统计和玻色统计,然后给出经典统计;系统理论对物理类学生深入学习而用,并介绍非平衡态的玻尔兹曼输运方程、涨落理论和布朗运动.

本书适合物理类学生以及其他需要物理知识较多的非物理专业的学生使用.

图书在版编目(CIP)数据

热学 热力学与统计物理.上册/曹烈兆,周子舫编著. —北京:科学出版社,2008

(中国科学技术大学国家基础科学人才培养基地物理学丛书/杨国桢主编)
ISBN 978-7-03-020510-0

I. 热… II. ①曹…②周… III. ①热学-高等学校-教材②热力学-高等学校-教材③统计物理学-高等学校-教材 IV. O551 O414

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 011885 号

责任编辑:昌盛 贾杨 杨然 / 责任校对:钟洋
责任印制:张克忠 / 封面设计:耕者设计工作室

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>

铭浩彩色印装有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2008年1月第一版 开本:B5(720×1000)

2008年1月第一次印刷 印张:14 1/2

印数:1—4 000 字数:270 000

定价:22.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈铭浩〉)

历经几年,在科学出版社大力支持下,这套丛书终于面世,愿她能在理科教学改革与创新中起到一点作用,成为引玉之砖,共同来促进物理学教学水平的提高及其优秀人才的培养,并望广大师生及有关专家们继续提出宝贵意见和建议,以便改进.最后,对方方面面为这套丛书编著与出版的完成所付出艰辛努力及其给予关心、帮助的同志表示深切感谢!

中国科学技术大学理学院院长

杨国桢

院士

2007年10月

本书是在中国科学技术大学物理系和近代物理系多年讲授“热力学与统计物理”课程的基础上编写的。1977年恢复高考招生后，吴杭生先生讲授物理系和近代物理系的“热力学与统计物理”课程。在他的提议下，把“热力学与统计物理”课程改到“量子力学”课程后面讲。他连续讲授了三年，在此期间我们随堂听课和记录。三年后我们接替他讲授“热力学与统计物理”课程至今。在我们后来的讲课过程中他一直给予密切的关注和指导，这使我们受益匪浅。在20世纪90年代吴杭生先生本想让我们把讲课记录整理出来，写一本“热力学与统计物理”书，但因种种原因他放弃了自己写书的打算。后来又让我们来编写，但他还没有来得及看我们编写的稿子，就过早地离开了我们。我们谨以本书表达对吴杭生先生的衷心感谢和深切怀念。

我们在讲授“热力学与统计物理”课程和编写此书时，注重以下几个特点：①把熵流和熵产生提前到热力学第二定律中讲述，给热力学第二定律以全面的阐述；②为强调内能和熵两个最基本的热力学函数，其他用不同自变量定义的热力学函数均以勒让德变换给出；③用“最小尺度”的观点把微观可逆性和宏观不可逆性统一起来；④由于本课程在量子力学后面讲述，三种统计均以量子概念引进，而经典统计仅放在玻尔兹曼统计后面以经典极限给出。

本套丛书是一套将普通物理的四部分和理论物理的四大力学连通的教材(还包括光学和现代光学)。“热学”和“热力学与统计物理”合在一起分两册出版，但与其他课程不同的是热学和热力学部分重复的内容较多，因此我们就把热学和热力学部分合在一起写成一册。虽然按照中国科学技术大学理学院的教学计划，“热学”课程要在本科第二学期讲授，而“热力学与统计物理”则在第六学期讲授，这样做会带来不便，但好处是本书的内容可以连贯起来，给学生有一个处理热现象的整体的理论体系。

本课程的安排如下：“热学”课程讲授第1、2、3、5、9和10章(其中第3章中的第6和第7节可以放在“热力学与统计物理”课程中讲授)。“热力学与统计物理”课程讲授第1、2和3章时可用较少的学时(8学时左右)，这几章重复还是必要的，而且要做相应的习题。在重复部分，每章的习题之前面部分用于“热学”课程，后面较难的部分可用于“热力学与统计物理”课程。第4、6、7和8章由“热力学与统计物理”课程讲述。“热力学与统计物理”课程中的热力学部分大约用30学时；下册的统计物理部分用50学时。具体安排请参考正文之后的学时分配和习题安排的参考

意见. 本书有些内容已超出教学大纲的要求, 这些已用 * 号标出, 供有兴趣的读者参阅.

在本书的编写过程中, 得到了中国科学技术大学教务处和理学院领导的关心和大力支持, 也得到了许多同行的鼓励和帮助. 中国科学院物理研究所的陈兆甲教授和中国科学技术大学的郑久仁教授审阅了书稿, 中国科学院物理研究所的李宏成教授仔细阅读了本书, 提出了不少宝贵的意见和有益的建议. 编者在此一并向他们表示衷心的感谢.

由于编者的学识水平有限, 书中不妥之处在所难免, 恳请同行和读者提出宝贵意见.

本书的编写过程中, 得到了中国科学技术大学教务处和理学院领导的关心和大力支持, 也得到了许多同行的鼓励和帮助. 中国科学院物理研究所的陈兆甲教授和中国科学技术大学的郑久仁教授审阅了书稿, 中国科学院物理研究所的李宏成教授仔细阅读了本书, 提出了不少宝贵的意见和有益的建议. 编者在此一并向他们表示衷心的感谢.

由于编者的学识水平有限, 书中不妥之处在所难免, 恳请同行和读者提出宝贵意见.

本书的编写过程中, 得到了中国科学技术大学教务处和理学院领导的关心和大力支持, 也得到了许多同行的鼓励和帮助. 中国科学院物理研究所的陈兆甲教授和中国科学技术大学的郑久仁教授审阅了书稿, 中国科学院物理研究所的李宏成教授仔细阅读了本书, 提出了不少宝贵的意见和有益的建议. 编者在此一并向他们表示衷心的感谢.

由于编者的学识水平有限, 书中不妥之处在所难免, 恳请同行和读者提出宝贵意见.

本书的编写过程中, 得到了中国科学技术大学教务处和理学院领导的关心和大力支持, 也得到了许多同行的鼓励和帮助. 中国科学院物理研究所的陈兆甲教授和中国科学技术大学的郑久仁教授审阅了书稿, 中国科学院物理研究所的李宏成教授仔细阅读了本书, 提出了不少宝贵的意见和有益的建议. 编者在此一并向他们表示衷心的感谢.

由于编者的学识水平有限, 书中不妥之处在所难免, 恳请同行和读者提出宝贵意见.

本书的编写过程中, 得到了中国科学技术大学教务处和理学院领导的关心和大力支持, 也得到了许多同行的鼓励和帮助. 中国科学院物理研究所的陈兆甲教授和中国科学技术大学的郑久仁教授审阅了书稿, 中国科学院物理研究所的李宏成教授仔细阅读了本书, 提出了不少宝贵的意见和有益的建议. 编者在此一并向他们表示衷心的感谢.

由于编者的学识水平有限, 书中不妥之处在所难免, 恳请同行和读者提出宝贵意见.

本书的编写过程中, 得到了中国科学技术大学教务处和理学院领导的关心和大力支持, 也得到了许多同行的鼓励和帮助. 中国科学院物理研究所的陈兆甲教授和中国科学技术大学的郑久仁教授审阅了书稿, 中国科学院物理研究所的李宏成教授仔细阅读了本书, 提出了不少宝贵的意见和有益的建议. 编者在此一并向他们表示衷心的感谢.

由于编者的学识水平有限, 书中不妥之处在所难免, 恳请同行和读者提出宝贵意见.

本书的编写过程中, 得到了中国科学技术大学教务处和理学院领导的关心和大力支持, 也得到了许多同行的鼓励和帮助. 中国科学院物理研究所的陈兆甲教授和中国科学技术大学的郑久仁教授审阅了书稿, 中国科学院物理研究所的李宏成教授仔细阅读了本书, 提出了不少宝贵的意见和有益的建议. 编者在此一并向他们表示衷心的感谢.

由于编者的学识水平有限, 书中不妥之处在所难免, 恳请同行和读者提出宝贵意见.

目 录

82	3.1	1
80	3.2	1
82	3.3	2
82	3.4	3
82	3.5	5
82	3.6	9
82	3.7	9
82	3.8	10
82	3.9	11
82	3.10	11
82	3.11	12
82	3.12	13
82	3.13	15
82	3.14	15
82	3.15	16
82	3.16	18
82	3.17	18
82	3.18	19
82	3.19	20
82	3.20	22
82	3.21	23
82	3.22	24
82	3.23	26
82	3.24	27

丛书序

前言

第1章 热力学平衡态 温度

1.1 热现象的统计和热力学研究方法

1.2 热力学平衡态 状态变量

1.3 热力学第零定律 温度

1.4 物态方程

1.5 温标

1.5.1 热力学温标和摄氏温标

1.5.2 国际温标

* 1.6 实用温度计

1.6.1 气体温度计

1.6.2 蒸气压温度计

1.6.3 电阻温度计

1.6.4 电容温度计

1.6.5 热电偶温度计

1.6.6 光学高温计

第2章 热力学第一定律 内能

2.1 系统状态随时间的变化 过程

2.2 热力学第一定律 内能

2.3 准静态过程 功

2.4 热容量 焓

2.5 热量传递的三种方式

2.6 理想气体的内能 做功和吸热

2.7 卡诺(Carnot)循环

2.8 热机和制冷机

2.8.1	斯特林(Stirling)循环	28
2.8.2	埃里克松(Ericsson)循环和磁制冷机	30
* 2.8.3	热声发动机和热声制冷机	32
第3章	热力学第二定律 熵	35
3.1	不可逆过程	35
3.2	热力学第二定律	36
3.3	卡诺定理	37
3.4	热力学温标	38
3.5	态函数——熵	40
3.6	熵流和熵产生	43
3.7	特殊情况下的熵产生计算	44
第4章	热力学函数和应用 热力学第三定律	47
4.1	引言	47
4.2	勒让德(Legendre)变换	47
4.3	麦克斯韦关系	48
4.4	特性函数	49
4.5	热力学第三定律	51
4.6	流体的节流制冷	53
4.7	流体的绝热膨胀或压缩	56
4.7.1	气体的绝热膨胀制冷	57
4.7.2	液体 ^4He 和液体 ^3He 减压降温	57
4.7.3	液体 ^3He 绝热固化	57
* 4.7.4	^3He - ^4He 稀释制冷机	58
4.8	顺磁体的绝热去磁	59
4.8.1	顺磁盐绝热去磁	59
4.8.2	核去磁	61
4.9	负温度的获得	63
4.10	比热容 C_y 和 C_x	64
4.11	表面能	67
4.12	黑体辐射和辐射传热	68
* 4.13	渗透压	73

第 5 章 相变 (I)	78
5.1 物质的三态——气体、液体和固体	78
5.2 固体的性质	79
5.3 液体的性质	83
5.4 液晶 * 液晶显示	89
5.4.1 液晶的结构和液晶相的分类	89
* 5.4.2 液晶显示	92
5.5 物质的气、液、固相变	95
5.6 平衡判据	99
5.7 相平衡条件 化学势	101
5.8 克拉珀龙 (Clapeyron) 方程	103
第 6 章 相变 (II)	105
6.1 相图和相变分类	105
6.2 相变现象	108
6.3 过冷过热现象	124
6.4 朗道 (Landau) 二级相变理论	128
6.5 临界现象——临界指数和标度律	131
第 7 章 多元系复相平衡和化学平衡	137
7.1 粒子数可变体系	137
7.2 多元系复相平衡条件	140
7.3 吉布斯相律	141
7.4 化学平衡	144
第 8 章 非平衡热力学 (输运现象) 非平衡态相变	149
8.1 输运现象的经验规律	149
8.2 基本假设	151
8.3 熵密度产生率 $\frac{d_i S}{dt}$ 和昂萨格关系	152
8.4 电动效应	156
8.5 热电效应	157
8.6 非平衡态相变	163

第 9 章 气体动理论 (I)	166
9.1 压强	166
9.2 温度	167
9.3 范德瓦耳斯方程	168
9.4 麦克斯韦速度分布律	170
9.5 玻尔兹曼分布	175
9.6 能量均分定理	176
9.7 在玻色-爱因斯坦凝聚实验中的应用	177
9.8 气体热容量	180
第 10 章 气体动理论 (II)	181
10.1 平均自由程	181
10.2 扩散	183
10.3 热传导	185
10.4 黏滞系数	186
10.5 输运系数之间的关系	187
习题与答案	189
参考书目	212
附录 1 中英文人名对照	213
附录 2 基本物理常量	215
附录 3 积分公式	216
名词索引	217
学时分配与习题安排的参考意见	220

第 1 章 热力学平衡态 温度

1.1 热现象的统计和热力学研究方法

物体的冷热程度用物理量“温度”来表示,物体的物理性质随温度的变化称热现象.研究热现象有两种方法,即热力学和统计物理的方法.热力学是宏观理论,它以实验上总结出的三个实验定律(热力学第一定律、热力学第二定律和热力学第三定律)为基础,研究物体的热现象,可得到物体宏观物理量之间的关系,并可讨论物理过程进行的方向.从热力学得到的结果是可靠的和普遍的,对一切物体都适用,它的缺点是不考虑物体的具体结构,因而不能给出某物质的具体性质,同时对涨落现象也不能给出解释.统计物理是微观理论,它从物质的微观结构出发,即物体由分子、原子或离子组成,并从这些粒子的运动和它们之间的相互作用,用统计的方法得到物体的宏观性质(热性质),但对具体物体的微观结构在计算中要作简化假定,得到的结果是近似的,必须与实验作比较.所以两种方法各有其优缺点,两者是相辅相成的.

任何物体都由大量的分子、原子组成,如稀薄的气体在标准情况下每立方厘米有 2.7×10^{19} 个分子,在液体和固体中,每立方厘米有 10^{22} 个粒子.每个粒子(原子、分子或离子)都处于连续不断的无规则的运动中,此运动称为分子的热运动.热运动与温度有关,温度越高分子的热运动越剧烈,平均动能越大.布朗运动(微小的悬浮粒子在液体中的随机运动)和扩散现象都是此观点的实验基础.如果我们假设物体中的每个粒子都遵守牛顿第二定律,解出每个粒子的运动方程,然后来求出物体的宏观性质,如比热容或热导率,实际上这是不可能的.那么多方程靠现在的计算机无法完成,以后计算机发展了是否可能?但这还不是原则上的困难,根本的困难在于力学规律是可逆的,而热学规律是不可逆的,如何从可逆的规律导出不可逆的规律?由大量微观粒子组成的系统的宏观性质,只能基于力学规律,借助于统计方法来研究.把概率论用于被研究的系统的各种结构模型,基于等概率原理,能用统计方法求出宏观物理量的平均值,如气体的分子热运动速度的平均值或能量的平均值、固体的比热容等,并能对热力学三个定律给出统计解释,对涨落现象也给出合理的解释.气体动理论(kinetic theory of gas)又称气体运动论、分子运动论等,它是统计物理学的一个方面,它根据气体分子处于连续不断的无规热运动状态,分子之间的距离要比分子的直径大得多,分子之间的碰撞和分子与器壁的碰撞为弹

性碰撞,导出了理想气体的压强表达式,把这个表达式与理想气体的状态方程比较导出了气体的温度与分子的平均平动动能之间的关系,得到了温度的微观解释,以及温度平衡时分子速度的分布函数等.用它还可导出气体中的非平衡态的性质(输运性质),即扩散现象、热传导和黏滞现象的性质,此理论对以上的物理现象给出了直观的理解.

1.2 热力学平衡态的状态变量

在热学中作为研究对象的宏观物体是由大量原子、分子、电子等微观粒子所组成的.宏观物体很复杂,而且还与周围的其他物体发生作用.我们把所研究的物体称为系统或体系(system),而把与系统发生作用的周围的其他物体称为环境或外界(surroundings).

如果所研究的系统与外界既不交换能量又不交换物质,我们称此系统为孤立系;如果系统与外界交换能量而不交换物质,称此系统为封闭系;如果系统与外界既交换能量又交换物质,称此系统为开放系.

如果所研究的系统的各部分完全一样,称它为均匀系或单相系,如气体.如果所研究的系统的各部分不同且有界面时,称它为非均匀系或复相系,如液体和蒸气共存的体系.

系统的性质是多方面的,包括力学性质、电磁学性质、化学性质等,我们在研究一种性质时,往往认为其他性质固定不变而不予考虑,如研究系统的力学性质时,就不管电磁学性质和化学性质等,这样就形成了物理学的不同分支.不同分支将引进不同的状态参量(或变量)来描述,它们均是对实际系统的抽象.

状态参量是指确定系统状态的量.在力学体系中,引进坐标、速度、加速度等描述物体的运动,用力和压强描述受力状态;在电磁学体系中,用电场强度、电极化强度和磁感应强度、磁化强度等描述物体的电磁性质;在化学体系中,用化学组成的含量摩尔数作为变量.在这些变量中,还有一个共同的变量是几何变量.但是在考虑这些体系时,都忽略了物体的冷热程度,即温度对体系的影响.在热力学中必须引进温度这个变量.另外我们以前考虑的能量守恒是狭义的,在热力学中必须把传热这种能量转换形式考虑进去,这样我们所研究的体系就是实际体系了.一般说来,热力学所研究的对象是实际存在的任何体系,是极其广泛的.

在热力学中我们着重研究客观物体的一种特殊状态——平衡态,首先来定义热力学平衡态.所谓平衡态是指这样一种特殊状态,在没有外界影响的前提下,物体各部分的性质在长时间内不发生变化.如在力学中,平衡态是指在没有外界影响的条件下,物体的力学性质在长时间内不发生变化.在热力学中,处于平衡态的物体的性质要求包括力学性质、电磁学性质、化学性质和几何性质等在长时间内不发

生变化。它比其他学科分支的平衡态定义更加严格,故给其一个特殊的名词,称热力学平衡态。

热力学平衡态包括力学平衡、化学平衡、热平衡和相平衡,这四种平衡都达到了,才称热力学平衡态。热力学平衡态是一种动态平衡,称热动平衡,而且是指宏观的平衡,当体系达到平衡后,仍会发生偏离平衡态的微小偏差,称之为涨落。这里还要注意热力学平衡与热平衡的差别。1.3节将讲到热平衡。

为什么我们要把重点放在研究热力学平衡态,主要有两个原因,其一是对实际系统,在热力学中我们真正感兴趣的是平衡态时的性质。例如,我们拉一根橡皮绳,要知道的是,用了多少力,橡皮绳伸长多少,而不是拉的过程。又如,我们研究化学反应,想知道的是要多少反应物产生多少生成物,而不是反应过程。其二是如果平衡态的性质研究清楚了,则研究非平衡态性质就有了一个基础。如要研究一个非平衡系统的性质,可以把此系统分成很多小的子系统,这些子系统可看成是局部平衡态。这种方法有很强的适用性。另外,研究平衡附近的涨落时,还要用到统计方法。

在热力学平衡条件下,要描写热力学体系就必须引进若干变量,热力学体系要用4种变量来描述,它们是几何变量(如体积 V 、面积 S 和长度 l)、力学变量(如压强 p 、力 F)、电磁学变量(如电场强度 E 、电极化强度 P 和磁感应强度 B 、磁化强度 M)、化学变量(物质的量 n)。温度(T)是这4种变量的一个函数。由于它直接反映热运动的强度,经常把它直接取作描述体系状态的变量。包括温度在内的这5种变量称热力学变量。由此可对热力学体系下一个严格的定义,即凡是用这5种变量描述的体系称热力学体系。当然在具体考虑一个体系时,并不一定要把5种变量都用上,由给定的系统来决定其变量数。

在热力学中我们可以把热力学量分成两类:广延量和强度量。凡是与体系的总质量成正比的量称为广延量,如体积 V 、面积 S 和磁矩 M 等。而与体系的总质量无关的量称为强度量,如压强 p 、电场强度 E 和磁感应强度 B 等。

1.3 热力学第零定律 温度

下面我们研究热平衡与温度的关系。

任何一个系统(孤立体系或与周围固定环境接触的体系),当经过长时间后,都会达到不随时间变化的状态。如一杯开水放在桌子上,周围环境是大气,设大气的温度不变,经过一定时间后,开水的温度就会降到大气的温度而不再改变,达到一个热平衡态。热平衡是两个均匀系之间热交换的平衡(如杯中的开水和周围的大气),若在两个均匀系之间放一个特殊的壁使其分开,不发生热交换,因而达不到热平衡,此壁称绝热壁,而不绝热的壁称透热壁。无绝热壁隔开的物体之间的相互接

触称热接触。

Uhlenbeck 根据实验事实作出假定:系统的状态必趋近而达到热平衡态. 并称其为“热力学第零定律”,也称热平衡定律(因它的提出在热力学第一定律和第二定律之后,而建立平衡态又必须在第一、第二定律之前,故称第零定律).

热力学第零定律还有其他的表述方式, R. H. Fowler 对热力学第零定律表述为:如果两个系统建立了热平衡态,则两个系统必有一个相等的态函数.

为建立温度概念,用热平衡定律的另一种表述方式:如果 A 和 B 达到热平衡,而 B 和 C 也达到热平衡,则 A 与 C 也一定处于热平衡. 以上这些表述应看成是经验结果的基本假定,其正确性已为实验证实.

下面先讲一下气体的实验定律. 玻意耳(Boyle)在 1662 年发现:在等温情况下,气体的压强 p 和体积 V 之乘积为一常数,称玻意耳定律,即

$$pV = \text{常数} \quad (1.3.1)$$

查理(Charles)和盖吕萨克(Gay Lussac)从实验上又发现:在等压情况下,气体的体积 V 与温度成正比,称盖吕萨克定律(或在等容情况下,气体的压强 p 与温度成正比——查理定律),即

$$\frac{V}{T} = \text{常数} \quad \left(\frac{p}{T} = \text{常数} \right) \quad (1.3.2)$$

其中, T 是后面将提到的热力学温度或绝对温度. 上式还可写成: $V = V_0(1 + \alpha_V t)$ 或 $p = p_0(1 + \alpha_p t)$, 这里 t 是摄氏温度,它与热力学温度 T 的关系为

$$t/^{\circ}\text{C} = T/\text{K} - 273.15 \quad (1.3.3)$$

V_0 和 p_0 是 $t = 0^{\circ}\text{C}$ 时的体积和压强, α_V 和 α_p 分别为体积膨胀系数和压力系数,合并以上两定律,可得

$$\frac{pV}{T} = \text{常数} \quad (1.3.4)$$

称为理想气体的物态方程,对于实际气体仅适用于稀薄气体的情况. 由于气体只有两个独立变量,所以实际气体的物态方程可写成

$$f(p, V, T) = 0 \quad (1.3.5)$$

理想气体的物态方程仅是它的特例.

下面根据热力学第零定律来定义温度. 设有 A、B、C 三种气体,如 A(p_A, V_A) 和 B(p_B, V_B) 处于热平衡,则可表示成

$$f_{AB}(p_A, V_A; p_B, V_B) = 0 \quad \text{或} \quad p_B = f'_{AB}(p_A, V_A; V_B) \quad (1.3.6)$$

若 B 与 C(p_C, V_C) 也处于热平衡,同理可得

$$f_{BC}(p_B, V_B; p_C, V_C) = 0 \quad \text{或} \quad p_B = f'_{BC}(p_C, V_C; V_B) \quad (1.3.7)$$

由式(1.3.6)与式(1.3.7),可得

$$f'_{AB}(p_A, V_A; V_B) = f'_{BC}(p_C, V_C; V_B) \quad (1.3.8)$$

根据热平衡定律, A 与 C 必处于热平衡, 所以

$$f_{AC}(p_A, V_A; p_C, V_C) \equiv 0 \quad (1.3.9)$$

比较式(1.3.8)和(1.3.9)两式, 仅与 A 和 C 有关, 与 B 的变量无关, 所以式(1.3.8)可写成

$$f_{AB}(p_A, V_A) = f_{BC}(p_C, V_C) \quad (1.3.10)$$

此式表明存在一个态函数, 即温度

$$T_A \equiv T_C \quad (1.3.11)$$

以上是从热力学第零定律给出了温度的概念. 从热力学第零定律还可以给出测量温度的方法, 假如把 B 作为温度计, 先和 A 接触, 达到热平衡, 然后与 C 接触, B 的参数不变, 也与 C 达到了热平衡, 则表明 A 和 C 的温度相等. 但是测量温度还需要温度的数值表示方法, 这就需要所谓温标的定义, 这将在 1.5 节中给出.

1.4 物态方程

上面已经提到气体的物态方程. 一般来讲, 当一个系统处在热力学平衡条件下, 描写系统的 5 种变量并不是独立的, 存在一个函数关系, 称物态方程, 即

$$f(x_1, x_2, x_3, x_4, T) = 0$$

在热力学中, 物态方程只能从实验中得到, 不能由热力学理论导出, 统计物理中可从基本原理导出若干体系的物态方程.

下面介绍几种常用的体系的物态方程.

1) 理想气体的物态方程

所谓理想气体是指实际气体在气体压强 $p \rightarrow 0$ 的极限情况, 或者说是完全满足玻意耳定律的气体. 其物态方程为

$$pV = nRT \quad (1.4.1)$$

其中, n 为气体的物质的量, R 为气体常数, 它的数值是从实验上得到的, 即测量 0°C (273.15K)、一个大气压 ($1\text{atm}^\text{①}$) 下的一摩尔 (1mol) 理想气体的体积 v_0 , 其值为

再从 $R = \frac{p_0 v_0}{273.15\text{K}}$ 得到 R 的值为

$$R = 8.3144\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} = 8.2057 \times 10^{-2} \text{atm} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

2) 混合理想气体的物态方程

由几种不同化学成分组成的气体称混合气体, 如空气. 它的物态方程可从道尔

① $1\text{atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$.

顿(Dalton)分压定律和上面的理想气体的物态方程得到.道尔顿从实验上得到:混合气体的压强是各组分的分压强之和.即

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n \quad (1.4.2)$$

把它代入理想气体的物态方程可得

$$(p_1 + p_2 + p_3 + \dots + p_n)V = (n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_n)RT \quad (1.4.3)$$

其中, n_1, n_2, \dots 是各组分的物质的量. 由于道尔顿分压定律仅对理想气体严格成立, 所以以上方程是混合理想气体的物态方程.

3) 实际气体的物态方程

比较简单且常用的方程为范德瓦耳斯方程

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (n = 1) \quad (1.4.4)$$

$$\left(p + n^2 \frac{a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT \quad (n = n) \quad (1.4.5)$$

更为一般的方程称卡末林-昂内斯(Kamerlingh Onnes)方程

$$pV = nRT + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots \quad (1.4.6)$$

或

$$pV = nRT + \frac{B'}{V} + \frac{C'}{V^2} + \frac{D'}{V^3} + \dots \quad (1.4.7)$$

其中, 系数 B, C, D, \dots 和 B', C', D', \dots 称第二、第三、第四位力系数(virial coefficient). 上两式也可写成如下形式($A = nRT$):

$$pV = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots$$

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

两组位力系数的关系为

$$B' = AB, \quad C' = A^2C + AB^2, \quad D' = A^3D + 3A^2BC + AB^3, \quad \dots$$

4) 液体表面膜的物态方程

液体和它的蒸气的内界面形成一个特殊的热力学系统, 它既不同于蒸气, 也不同于液体. 液体称为液相, 蒸气称为气相, 而把它们之间的界面称为界面相, 或表面相. 由于表面相很薄, 也称液体表面膜. 表面膜的厚度大约为 1nm(即等于分子之间的吸引力的有效距离). 在表面膜上, 垂直于膜的方向上, 界面上的分子一边受气体分子的吸引, 而另一边受液体分子的吸引. 液体边对它的吸引力要大得多, 所以膜内的分子容易向液体内部方向运动. 这样在膜的厚度内, 靠近液体边的分子密度比靠近气体边的密度要大, 密度是逐渐变化的. 而在表面内, 又受到周围分子的吸引, 如在表面内任意画一条线, 则线上的分子受到左边分子对它的吸引力等于右边分子对它的吸引力, 但方向相反, 故线上的分子受到一个张力. 单位线长上在垂直方向受到的表面张力称表面张力系数. 此表面张力与温度有关, 温度越高表面张力