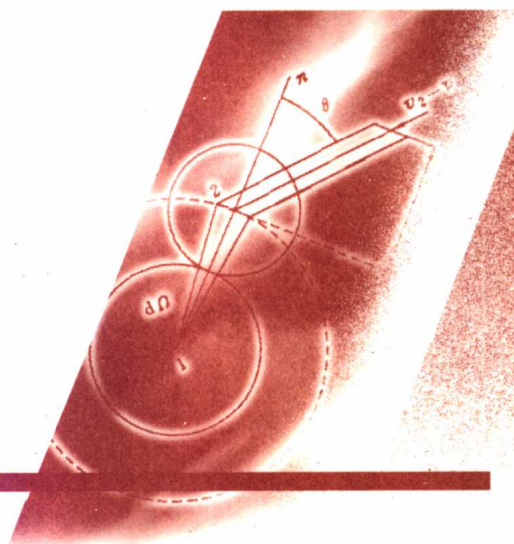


RELI XUE YU TONG JI WU LI XUE

热力学 与统计物理学

● 陈良恒 编



吉林大学
出版社

内 容 简 介

本书主要介绍热力学与统计物理学的基础理论知识。全书共分热力学基本定律,均匀系的热力学函数,复相系热力学与化学热力学,不可逆过程热力学,由近独立粒子构成的系统的统计方法,系综理论,涨落与随机过程理论和非平衡态统计理论等八章,并附有一定数量的习题。该书是作为吉林大学物理系《热力学与统计物理学》教材而编写的,它也可作为其他综合大学、师范和工科院校有关专业的参考书。

热力学与统计物理学

陈良恒 编

责任编辑、责任校对:王瑞金

封面设计:孙群

吉林大学出版社出版
(长春市解放大路 125 号)

吉林大学出版社发行
长春市东方印刷厂印刷

开本:787×1092 毫米 1/16
印张:17.125
字数:432 千字

2000 年 8 月第 1 版
2000 年 8 月第 1 次印刷
印数:1-1000 册

ISBN 7-5601-2412-7/O·262

定价:21.50 元

编者的话

本书是作为吉林大学物理系基础课《热力学与统计物理学》教材而编写的,编者希望它能成为初学者的入门书。为此,在概念与理论体系上采用较易接受的方式;对较难掌握的地方做较详细的阐述;在内容的取舍上则以最基本的为主。

编写中曾得到张呈祥老师的大力帮助,编者在此表示感谢。由于编者水平有限,书中错误在所难免,热诚地欢迎读者批评指正。

编者

1999年12月26日

目 录

绪 论	(1)
第一章 热力学基本定律	(2)
§ 1.1 平衡态	(2)
§ 1.2 温度	(3)
§ 1.3 物态方程	(6)
§ 1.4 准静态过程 功	(9)
§ 1.5 内能 热量 热力学第一定律	(13)
§ 1.6 热容量 焓	(16)
§ 1.7 第一定律对理想气体的应用	(17)
§ 1.8 理想气体的卡诺循环	(19)
§ 1.9 可逆过程与不可逆过程	(21)
§ 1.10 热力学第二定律 卡诺定理	(22)
§ 1.11 绝对热力学温标	(26)
§ 1.12 熵 热力学第二定律的数学表达式	(27)
§ 1.13 熵增加原理	(32)
习题	(35)
第二章 均匀系的热力学函数	(41)
§ 2.1 闭系的热力学函数	(41)
§ 2.2 几个重要的热力学公式	(45)
§ 2.3 节流过程	(50)
§ 2.4 磁介质的热力学	(54)
§ 2.5 辐射的热力学理论	(56)
§ 2.6 开系的基本热力学方程与热力学函数	(58)
习题	(62)
第三章 复相系热力学与化学热力学	(68)
§ 3.1 平衡判据 平衡及平衡稳定性条件	(68)
§ 3.2 单元系的复相平衡	(74)
§ 3.3 单元系的气液相变	(79)
§ 3.4 有曲界面的相平衡条件 液滴的形成	(82)
§ 3.5 二级相变	(87)
§ 3.6 多元系的复相平衡 相律	(91)

§ 3.7 二元系相图	(93)
§ 3.8 混合理想气体	(96)
§ 3.9 理想溶液	(100)
§ 3.10 化学平衡 质量作用定律	(102)
§ 3.11 热力学第三定律	(106)
习题	(110)
第四章 不可逆过程热力学	(113)
§ 4.1 熵产生率与倒易关系	(113)
§ 4.2 温差电效应	(117)
第五章 由近独立粒子构成的系统的统计方法	(121)
§ 5.1 最可几统计法	(122)
§ 5.2 微观状态数	(125)
§ 5.3 麦克斯韦-玻尔兹曼分布	(128)
§ 5.4 玻尔兹曼关系式 熵的物理意义	(132)
§ 5.5 经典近似与单原子分子的热力学函数	(135)
§ 5.6 相体积不变定理	(139)
§ 5.7 多原子分子理想气体的配分函数与热容量	(143)
§ 5.8 麦克斯韦-玻尔兹曼分布的应用	(149)
§ 5.9 玻色-爱因斯坦与费米-狄拉克分布	(153)
§ 5.10 $\mu < 0$ 的玻色与费米气体的热力学函数	(157)
§ 5.11 麦克斯韦-玻尔兹曼分布适用条件	(160)
§ 5.12 辐射的统计理论	(163)
§ 5.13 固体的热容量	(166)
§ 5.14 金属中的自由电子	(171)
习题	(176)
第六章 系综理论	(185)
§ 6.1 微正则系综	(185)
§ 6.2 刘维定理与各态历经假说	(189)
§ 6.3 正则分布	(191)
§ 6.4 非理想气体的状态方程	(197)
§ 6.5 巨正则分布	(200)
§ 6.6 由巨正则分布推导近独立子系的三种分布	(204)
习题	(207)
第七章 涨落与随机过程理论	(209)
§ 7.1 涨落的准热力学理论	(209)
§ 7.2 布朗运动	(212)

§ 7.3 随机过程 主方程	(214)
§ 7.4 扩散方程 生灭过程	(221)
习题	(227)
第八章 非平衡态统计理论	(229)
§ 8.1 玻尔兹曼积分微分方程	(230)
§ 8.2 弛豫时间近似的输运理论	(235)
§ 8.3 玻尔兹曼 H 定理	(238)
习题	(245)
附录	(246)
A 导数与微分公式	(246)
B 积分公式	(250)
C 几率初步 统计平均值	(254)
D 物理常数表	(259)
部分习题参考答案	(260)

绪 论

温度变化时,宏观物体的力学、电磁学、光学与热学等性质,如体积、压强、比热、液体的表面张力、介质的极化强度或磁化强度及导体的电阻等都将随之变化,这种与温度变化有关的现象叫热现象.宏观物体是由大量不断做无规则运动的微观粒子构成的,微粒子的这种无规则运动叫物质的热运动,而宏观热现象正是由物质热运动所决定的.热力学与统计物理学就是研究物质热运动的规律以及它对宏观性质影响的理论.

热力学理论与统计物理理论研究的对象是同一个,都是宏观物体的热现象.但二者研究的出发点不同,热力学从宏观出发,而统计物理则从微观出发,前者称为宏观的热力学方法,后者称为微观的统计方法.

热力学不考虑物质的微观结构,而是从实验总结的定律出发,经过严密的逻辑推理得到物体宏观热性质间的联系,从而揭示出热现象的有关规律,它是唯象的理论.这里所说的实验定律是热力学三定律,主要是热力学第一定律与第二定律.热力学第一定律是能量守恒与转化定律,而热力学第二定律则是表示热现象中能量转化方向的定律.正是从自然界普遍的能量转化规律出发,热力学才可以不考虑物质的微观结构而且结论具有高度的普遍性,又由于它是从无数实验总结出的定律出发,因而结论又具有高度的可靠性,计算也比较简便.但不问物体微观结构也使得热力学理论有两个缺点:一是对物理性质不能给予微观解释,如熵的微观实质和涨落现象等;二是只能得到热力学量间的一般关系式,当应用到具体物体时还需依靠实验数据.

统计物理认为热现象是微粒子热运动的宏观表现,而实际观测到的宏观热力学量则是相应微观力学量的统计平均值.例如宏观热力学量内能是微粒子力学系统的动能、外场位能、微粒子内部能量和粒子间相互作用能等总和的统计平均值.统计物理虽然能直接计算热力学量并揭示出它的微观实质,但由于微观结构的复杂性以及众多的未知因素,统计计算时不得不用模型来代替真实的物质.模型只是实际物质的某种近似,因此得到的结果具有一定的局限性.此外,一般说来用统计方法计算都较繁杂.

在实际研究热现象时,热力学方法与统计物理方法是同时应用并互为补充的,因此把这一门课分成热力学与统计物理学两部分更多是出于教学的原因.对同一研究对象,有从实验规律出发的宏观唯象理论,也有从微观出发的微观理论,二者发展均较完善而又紧密结合,在理论物理中,热力学与统计物理学是一个好例子,学好它对掌握这两种方法是有帮助的.

第一章 热力学基本定律

§ 1.1 平衡态

热力学与统计物理研究对象是有限的宏观物体或物体系,我们称之为热力学系统或体系,而把与它相互作用着的物体或环境称为外界.例如要研究封闭在气缸中气体的热现象,那么气体是热力学系统,而气缸、活塞、可对它做功的物体及可与它进行热交换的大气就是外界.又如把电场或磁场中的电或磁介质作为研究对象,那么电或磁介质是热力学系统,外加电场或磁场以及可与之交换热量的大气是外界.有时为研究方便,设想把物体的一部分划分出来作为热力学系统,而把物体的其余部分作为外界.若系统可透过器壁与外界交换热量,这样的器壁叫导热壁,而不能与外界交换热量的器壁叫绝热壁.为便于理论研究,可以把外界概括成加在系统上的外界条件.有时条件可以是理想化的,如恒定压强、恒定温度等.对恒定温度,可把外界设想成是一个热容量无限大的恒温热源,即使与系统有热交换,热源的温度也不改变.当然这种理想的外界是不存在的,自然界中只存在包围较小系统的大气那样近似的恒温热源.

根据与外界相互作用的不同可把系统分为:(1)与外界没有任何作用的系统,称为孤立系.(2)与外界可以有能量交换但不能有物质交换的系统,称为封闭系统,简称闭系.如气缸中的气体,只能透过器壁以热交换的形式或通过活塞运动以做功的形式与外界交换能量,但不能进行物质交换.(3)与外界既可有物质交换又可有能量交换的系统,称为开系.如开口容器中的液体,不但可与外界交换能量,也可通过蒸发、凝结与外界交换物质.

热力学系统的宏观状态可分为平衡态与非平衡态.在不受外界影响的条件下,系统宏观性质不随时间变化的状态叫热力学平衡态,否则为非平衡态.对这个定义应作如下理解:(1)系统既要是受外界影响的孤立系,又要宏观性质不变才是平衡态.那么自然要问,在孤立系的条件下能否实现宏观性质不变的状态呢?实验表明,如果孤立系开始处于非平衡态,那么经过一定时间后,系统总要达到宏观性质不随时间变化的平衡态.而且平衡态一经达到将保持不变,只有在外界影响下,平衡才被破坏.从非平衡态过渡到平衡态的过程叫弛豫过程,所需时间叫弛豫时间.不同系统弛豫时间虽然不同,但都有确定的数值.不能把平衡态说成孤立系的状态,因为孤立系开始时可以是非平衡态;也不能把平衡态简单地说成系统宏观性质不随时间变化的状态,例如处于恒定温度的高温热源与低温热源之间的金属棒,沿棒方向上各点温度虽不同,但各点的温度也不随时间变化.但它不是平衡态,因为只要撤去热源再把它孤立起来,棒的温度将立即发生变化.(2)系统处于热力学平衡态时,宏观性质虽不变,但微观上大量粒子还在不断地做无规则运动,因此这种平衡是一种特殊的平衡态,叫热动平衡.(3)对于非孤立系,可以把系统和与它有相互作用的外界一起看成大孤立系,当大孤立系处于平衡时,系统也处于平衡态.

为了表征系统宏观性质,人们引进众多的物理量,如压强、温度、体积、质量、内能、定压热容量等来描述,这些物理量叫热力学量.对于确定的平衡态,以上所有的热力学量都有确定值.

因此很自然地认为,可以通过这些热力学量取确定值来确定平衡态.那么,要多少个热力学量作独立变量才能完全确定一个平衡态呢?前面说过,只有在外界对系统有作用时才能改变系统的平衡态,作用有做功、热交换与物质交换三种形式.若外界通过机械力或电磁力等做功使状态有一无穷小变化,则对应一种形式的无穷小功可通过一个变量的变化来表示,如机械力的无穷小功 $p dV$ 就是用体积的改变来表示的.因此,对各向同性的均匀系,对应一种形式的功要引进一个独立变量来描述.若状态的可逆无穷小改变是系统与外界通过热交换或物质交换产生的,也要各自引入一个变量来描述.以后将说明前者可用一个新热力学量——熵来描述,后者可用质量的改变来表达.总之,对化学纯的均匀开系,若系统有 ν 种形式的功,那么独立参量个数为 $\nu+2$ 个,而对闭系则为 $\nu+1$ 个.最简单的是外界只对系统做一种形式功的闭系,描述系统的状态参量只需要 2 个.实际问题有时要比上述复杂些,如液体需考虑表面时,由于多一项表面张力的功,故独立变量增加一个.各向异性的固体要用形变张量代替体积.若均匀系不是化学纯的,如两种不同气体的混合气体,还要引入表示每种气体质量的变量等等.我们称选为独立变量的热力学量为状态参量或热力学坐标.由于当状态参量取确定值时对应于一个平衡态,同时其他热力学量又随平衡态的确定而取确定值,因此其他热力学量都是状态参量的函数,叫状态函数,简称态函数.从数学关系来看,既然由平衡态确定的热力学量间存在着函数关系,因此对一个系统来说,重要的是状态参量即自变量的个数是确定的,至于选哪几个热力学量作状态参量则是任意的.例如气缸中的气体只要两个变量来描述,可选压强、体积为状态参量,那么其他热力学量如内能、温度等就是它们的函数;但也可以选温度、体积为状态参量,那么压强、内能等就都是温度与体积的函数了.

状态参量可分为热学特有参量与非热学特有参量两类.非热学特有参量是指在其他领域中引进的但与系统的热力学状态有密切联系的物理量.它们包括:力学参量,如压强与表面张力;几何参量,如体积与表面积;电磁参量,如电场或磁场强度和电极化或磁化强度;化学参量,如物质的量或浓度等四类参量.这些量分别是在力学、几何学、电磁学和化学领域中引进并进行测量的.另一类是热学特有参量,如将要引进的温度与熵等等.实际上,只用非热学特有参量就够描述平衡态.有了它们描述的平衡态就可逐个地引入热学特有参量了.

对于非均匀系,若它可以分成若干个均匀部分,每一部分为一个相,这样的系统叫复相系.如水和水蒸汽构成一个二相系,水与水蒸汽各为一个相,可分别用上述办法描述,只是相间还要满足一定的平衡条件.每个平衡条件都是态参量应满足的方程式,因此一个平衡条件使独立变量个数减少一个,于是复相系状态参量数应是各相态参量数之和减去平衡条件的数目.

对于非平衡态,内部各处的宏观性质不同而且是随时间变化的.由于各处性质不同,必须把它分割成许多小块,直至每个小块可以看成局部平衡为止,然后每一小块按上述办法进行描述.

§ 1.2 温 度

使处于各自平衡态的两个热力学系统进行热接触,那么一般说来它们的状态要发生变化.若二系统构成的复合系统是孤立系,由平衡态的定义可知,经一定时间后,复合系统将达到新的平衡态,我们称这两个系统达到了热平衡.实验表明,即使把它们分开或分开后再接触,它们都将保持平衡不变.设有 A, B, C 三个系统,相互绝热的 B 和 C 同时与 A 热接触,经一定时间

后,则 B 与 A , C 与 A 都达到热平衡. 如果让 B 与 C 也进行热接触, 实验发现, B 与 C 的状态不因热接触而改变, 即 B 与 C 也处于热平衡, 如图 1.1 所示. 这说明若两个热力学系统分别与第三个热力学系统处于热平衡, 那么这两个系统也必将处于热平衡, 这个平衡互通性的结果叫热平衡定律. 在它被公认为独立公理之前, 第一、二定律已经确立, 可是从逻辑上说, 这一定律须先于第一、二定律阐明, 故又叫热力学第零定律.

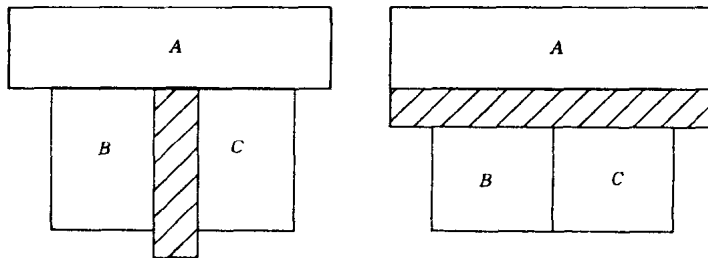


图 1.1

不论两个系统内部结构的差别有多大, 只要进行热接触, 经一定时间后总能达到共同的平衡态. 平衡互通性进一步表明 B , C 二系统分别与 A 接触达到热平衡后, B , C 已不需要直接接触就可断定二者必处于热平衡. 这说明相互热平衡的系统必定有某种共同的、客观存在的、热学上特有的物理性质. 为此引入表征这一性质的热力学量——温度. 一种通俗的说法把这一性质叫做系统的冷热程度, 互为热平衡的物体定义为冷热程度相同, 因此温度是表征物体冷热程度的物理量. 在统计物理中将看到, 气体分子质心平均平动能与温度成正比. 温度升高, 质心平均平动能增大, 分子热运动加剧, 因此温度是表征分子热运动剧烈程度的物理量. 它是大量微粒子热运动的集体效应, 少数粒子系统无温度可言.

上节讲过平衡态可用非热学特有的状态参量描述. 如果平衡态有一个新的性质, 由于平衡态确定, 这个性质也随之确定, 因此表征这个性质的热力学量应当是上述参量的函数, 即态函数. 温度就是这样的态函数. 若系统只有两个独立的态参量 x 与 y , 则温度可表示为

$$\theta = f(x, y) \quad (1.1)$$

若 B , C 两系统的态参量分为 x_B, y_B 与 x_C, y_C , 它们的温度分别为

$$\theta_B = f_B(x_B, y_B)$$

$$\theta_C = f_C(x_C, y_C)$$

则热平衡时有 $\theta_B = \theta_C$.

从温度的概念只能判定两个系统的温度是否相等, 但在实际应用中, 只有等与不等的关系是不够的, 还应当给它以数值表示, 温度的数值表示法叫温标. 下面讨论温标的建立.

第一, 热平衡定律说明, 要比较两个系统的温度, 不必让它们直接接触, 只要选一个热容量小的物体做测温质, 让它分别与待测系统接触就行了. 这个测温质就是制造温度计的材料. 为简化讨论, 设测温质只要用两个状态参量 x 与 y 描述, 温度 θ 可表示为

$$\theta = f(x, y)$$

接着要选一个能显著随温度变化的性质来标志温度, 这种性质叫测温特性. 它们可以是气体的压强、气体或液体的体积、合金的电阻等等. 为便于测量, 当选一个参量为测温特性时, 总是固定另一参量. 设 x 为测温特性参量, y 固定在 y_0 , 则

$$\theta_y = f(x, y_0)$$

这样, 温度就只是 x 的函数了, 相应的温标叫定 y 温标.

第二,对确定的平衡态,要从上式确定与 x 相应温度 θ , 的数值就需要知道函数 f 的具体形式. 可是在温标制定之前,没有任何根据能确定 f 的具体形式,只能作人为的假定. 最简单的是假定 f 是 x 的线性函数.

$$\theta_y = ax \quad (1.2)$$

第三,选若干个公认可精确重现的状态作为固定点并规定固定点的温度值,从而定出函数 f 中的有关参数. (1.2)式中只有一个常数 a ,经国际会议商定,以纯水的三相点为固定点,规定其温度数值为 $273.16 = T_i$. 若三相点测温参量为 x_i ,由上式得 $a = T_i/x_i$. 这样建立起来的温标叫开耳文温标,相应的温度叫开氏温度,记为 T_y . 把上式中 θ , 改为 T_y , 得

$$T_y = \frac{T_i}{x_i} x \quad (1.3)$$

开氏温度的单位叫开耳文,简记为 K.

实验发现稀薄气体压强与体积的乘积是一常数,即

$$pV = C \quad (1.4)$$

C 在不同温度下取不同的数值. 上式就是只对高度稀薄的气体,即压强趋于零的气体才严格成立的玻义耳定律. 我们把严格遵从玻义耳定律的气体叫理想气体.

由函数 f 的形式、固定点和固定点温度值的不同选择可建立不同的温标,而不同的温标则是用不同的数值去表示同一温度. 即使函数 f 与固定点选择是一样的,但由于不同测温质的测温特性对温度的依赖关系不可能一样,例如把不同测温质的函数关系都规定为线性关系,那么除了固定点外,对同一温度用不同测温质的温度计测得的结果就不一样. 我们把选定某测温质的某一测温特性,加上根据某种确定温度数值的规律所制定的温标叫做经验温标. 为了使测量的结果能统一起来,规定把温度与测温特性之间的线性关系只赋予理想气体,而由其他温度计测得的温度应由理想气体温度计校正. 但是理想气温标毕竟还依赖于理想气体的特性,还是一个经验温标. 以后将看到,从热力学第二定律可引进一个不依赖于任何测温质的绝对热力学温标. 温标不仅依赖于测温质,而且对同一测温质来说不同的测温特性测的温度也不相等. 但用玻义耳定律可以证明,用定容与定压温标制得的理想气体温度计测量同一物体的温度,所得的结果是一样的.

对于定容与定压理想气体温度计, (1.3)式分别为

$$\frac{T_v}{T_i} = \frac{p}{p_i}, \quad \frac{T_p}{T_i} = \frac{V}{V_i} \quad (1.5)$$

现在证明 $T_v = T_p$. 设三相点时温度计内压强与体积分别为 p_i 与 V_i , 若定容温度计的体积是固定在 V_i , 在某一任意温度时,温度计内压强为 p , 由(1.4)式有

$$pV_i = C$$

若定压温度计的压强固定在 p_i , 与上式同温时温度计内气体体积为 V , 由(1.4)式有

$$p_i V = C$$

由以上二式得

$$\frac{p}{p_i} = \frac{V}{V_i}$$

与(1.5)式比较得

$$T_v = T_p = T \quad (1.6)$$

由于 $T_v = T_p$, 故上式统一用 T 表示理想气体温度计的开氏温度. 另外一个常用的摄氏温度定

义为

$$t = T - 273.15$$

它的单位是摄氏度,记为 $^{\circ}\text{C}$.

§ 1.3 物态方程

§ 1.1 讲过,描述均匀系统状态参量的个数 $n = v + 2$ 个, v 为系统各种形式功的数目. 在没有引入温度之前,平衡态可用已知的非热学特有的几何、力学、电磁与化学等四类参量描述. 另一方面平衡态确定后,温度 T 也随之确定,因此温度 T 与选为独立参量的四类参量之间应满足一定的函数关系. 若四类参量为 x_1, x_2, \dots, x_n , 则它们与温度的函数关系

$$f(x_1, x_2, \dots, x_n, T) = 0 \quad (1.7)$$

叫做系统的物态方程或状态方程. 而只须用几何参量 V 与力学参量 p 描述的系统,物态方程为

$$f(T, p, V) = 0 \quad (1.8)$$

或

$$T = T(p, V) \quad (1.9)$$

$$p = p(T, V) \quad (1.10)$$

$$V = V(T, p) \quad (1.11)$$

上式对 T 求偏导,引入定压体膨胀系数

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.12)$$

它表示在压强不变下,单位体积随温度的变化率. (1.11) 式对 p 求偏导,引入等温压缩系数

$$\kappa = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (1.13)$$

它表示在温度不变下,单位体积随压强的变化率. 以后将证明,平衡稳定性要求压强增加体积必减小,因此偏导数 $\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T < 0$, 上式冠以负号的目的是使 κ 为正.

除了 α 与 κ 外,常见的还有一个定容压强系数

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (1.14)$$

由附录 A 偏导数公式(8)式有

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

把(1.12)、(1.13)和(1.14)式代入得

$$\alpha = \kappa \beta p \quad (1.15)$$

说明 α, κ, β 三个量中只有两个是独立的.

以后将看到,在热力学中状态方程占有重要地位,这是因为热力学必须在物态方程已知的条件下才能算出具体的结果. 但热力学理论本身却不能求得物态方程. 它只能由实验或统计物理得到. 以下列举几个具体系统的物态方程.

一、理想气体

玻义耳定律(1.4)式中 C 是 T 的函数 $C(T)$. 要找出理想气体状态方程就是要定出 $C(T)$ 的具体形式. 设任意温度 T 的系统用体积固定在 V_i 的定容气体温度计测得相应的压强为 p , 由(1.5)式第一式与(1.6)式有:

$$\frac{T}{T_i} = \frac{p}{p_i}$$

另外对同一状态, 由玻义耳定律有

$$pV_i = C(T)$$

以上二式消去 p 得

$$C = \frac{p_i V_i}{T_i} T = nRT$$

其中 n 是摩尔数. 由三相点确定的常数 $R = p_i v_i / T_i$ 叫气体常数. 而 $v_i = V_i / n$ 是三相点的摩尔体积. 将上式代入(1.4)式得理想气体的状态方程

$$pV = nRT = \frac{M}{\mu} RT \quad (1.16)$$

其中 M 是气体总质量, μ 是摩尔质量. 令上式中 $n=1$, 可得 $pv/T=R$, 这说明任意状态的 pv/T 都等于气体常数 R . 在 $p_0 = 1.01325 \times 10^5 \text{Pa}$, $T_0 = 273.15 \text{K}$ 时测得理想气体摩尔体积 $v_0 = 22.414 \times 10^{-3} \text{m}^3$, 于是有

$$R = \frac{p_0 v_0}{T_0} = 8.3145 \text{J/K} \cdot \text{mol} \quad (1.17)$$

二、实际气体

在低温或高压下, 理想气体物态方程不适用. 在总结实验资料的基础上, 人们提出许多实际气体的物态方程, 其中有代表性的是范德瓦耳斯方程. 1mol 气体的范德瓦耳斯方程为

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT \quad (1.18)$$

式中含有因不同气体而异、由实验测定的两个常数 a 与 b .

气体的状态方程具有适应 T, p 变化范围大的特点, 以氮为例, 在 273.15K 时, 压强低于 $100 \times 10^5 \text{Pa}$ 的气体, 理想气体物态方程适用; 而低于 $1000 \times 10^5 \text{Pa}$ 的气体, 范德瓦耳斯方程适用. 若将 pV 展为 p 或 $\frac{1}{V}$ 的幂级数, 可得气体精确的昂尼斯物态方程

$$pV = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots \quad (1.19)$$

$$pV = A + \frac{B'}{V} + \frac{C'}{V^2} + \frac{D'}{V^3} + \dots \quad (1.20)$$

式中 A, B, C, D, \dots 及 A', B', C', D', \dots 都是由实验确定的温度函数, 分别称为第一、第二、第三、... 维里系数. 当 $p \rightarrow 0$ 或 $V \rightarrow \infty$ 时, 气体化为理想气体. 将上式与(1.16)式比较, 得 1mol 实际气体的第一维里系数 $A = RT$.

三、液体与固体

对液体或各向同性的固体的物态方程 $V = V(T, p)$ 求微分

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp \quad (1.21)$$

把(1.12)与(1.13)式代入上式得

$$\frac{dV}{V} = \alpha dT - \kappa dp \quad (1.22)$$

在很小的 T, p 范围内, α, κ 与 V_0 随 p, T 变化不显著, 可视为常数. 上式可近似地表示为 $\Delta V = V_0(\alpha \Delta T - \kappa \Delta p)$, 因此物态方程

$$V = V_0[1 + \alpha(T - T_0) - \kappa(p - p_0)] \quad (1.23)$$

α 与 κ 由实验测定. 与气体不同, 液体与固体尚未找到在较大范围内成立的物态方程, 只是在 T, p 变化很小时, 体积可近似地表示为 p, T 的线性函数.

对拉紧的金属线系统也可做类似的讨论. 这时描述状态的力学参量用线的张力 f , 几何参量用线的长度 L , 物态方程为

$$L = L(f, T) \quad (1.24)$$

若系统从一平衡态到另一平衡态, L 有一无穷小改变, 则

$$dL = \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_f dT + \left(\frac{\partial L}{\partial f}\right)_T df = L\left(\alpha dT + \frac{1}{AY} df\right) \quad (1.25)$$

其中 A 是线的截面积, $\alpha = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_f$, $Y = \frac{L}{A}\left(\frac{\partial f}{\partial L}\right)_T$ 分别是线膨胀系数与等温杨氏模量, 温度变化很小时可视为常数. 积分上式可得线的物态方程.

四、液体表面薄膜

在液体与蒸气平衡时, 液体表面层的性质与液体内部不一样. 这是因为在液体内部分子间的作用力是各向同性的, 而表面分子有一侧是与气态分子接触, 这使得液体表面很薄的一层与液体内部具有不同的性质, 可以把它看成是二维的膜. 表面膜存在着使液面趋于收缩的表面张力. 若在液面上设想有一条线, 线一侧的表面另一侧有垂直于线方向的作用力, 叫表面张力. 作用在单位长度上的力叫表面张力系数. 其他类型的薄膜, 如张在框上的肥皂膜, 水面上油膜等也都存在表面张力. 表面的状态与温度有关, 是一个热力学系统, 描述它的力学参量是表面张力系数 σ , 而几何参量是表面积 A . 实验表明, 液体与蒸气平衡时表面张力系数与表面积无关, 物态方程为

$$\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{\theta}{\theta'}\right)^n \quad (1.26)$$

θ 是摄氏温度, σ_0 是 0°C 时表面张力系数, θ' 是比液体临界温度低几度的某一摄氏温度值, n 的数值在 1 与 2 之间.

五、顺磁介质

在没有外加磁场时, 顺磁介质不呈现磁性. 在磁场中则沿场的方向磁化, 但它的磁导率远比铁磁物质小. 若不考虑系统体积的变化, 系统状态可用两个电磁参量, 即磁场强度 \mathcal{H} 和磁化强度 m 描述. 为以后叙述方便, 在介质均匀磁化时, 引进一个称之为系统总磁矩的量 $M = Vm$. 实验物态方程为

$$M = \frac{C}{T} \mathcal{H} \quad (1.27)$$

上式叫居里定律, C 叫居里常数, 由实验测定.

处于平衡态的系统, 如果把它分成几部分, 则每部分仍保持平衡态, 这就是说平衡性质与系统延伸范围的大小无关, 而且这时各部分的温度与压强都一样, 因此温度与压强可用来描述系统的平衡性质. 热力学量可分为强度量与广延量. 如果把处于平衡态的系统分成宏观大小的 q 个部分, 有一类热力学量如压强 p , 温度 T , 表面张力系数 σ , 磁场强度 \mathcal{H} 等等, 每一部分的值仍与原来整个系统的值一样, 与系统延伸范围的大小无关, 这一类热力学量叫强度量或内含量. 另一类热力学量如体积 V , 表面积 A , 系统的总磁矩 M , 物质的量 n 和内能 U 等, 每一部分的值为原来系统值的 $\frac{1}{q}$, 即与系统延伸范围大小或质量成正比, 这类热力学量叫广延量. 若广延量被总质量、总物质的量或总体积除, 得到的结果便成了强度量, 如摩尔体积 $\frac{V}{n}$, 磁化强度 $\frac{M}{V} = m$ 等等, 因为相除后得到的量已不依赖于质量, 因而是强度量.

§ 1.4 准静态过程 功

我们把系统从一个状态(平衡态或非平衡态)变化到另一个状态叫做经历一个热力学过程. 为了简化, 这里只讨论初、终态是平衡态的闭系所经历的过程. 处于平衡态的系统与外界要满足严格的力学平衡与热平衡条件, 只有平衡被破坏, 系统与外界存在着压力差或温度差时, 状态才发生变化. 若压力差或温度差较大, 系统内部将会产生某种性质的不均匀. 如气缸内的气体与外界作用在活塞上不能抵消的压力差将引起活塞很快地向外或向内运动, 造成靠近活塞处气体密度减小或增大, 产生了密度的不均匀. 继而由内部各部分的相互影响, 经弛豫时间后达到均匀, 建立新的平衡. 同样, 若系统与外界温度差较大, 会产生温度的不均匀, 经弛豫时间后达到新的平衡. 一般说来温度弛豫时间要比压力弛豫时间长些. 这种中间经历非平衡的过程叫非静态过程. 另一类是准静态过程, 在过程进行中的每一步, 系统都处于平衡态, 即过程由很多无限靠近的平衡态组成. 系统从初态出发依次经历这些平衡态而到达终态. 从理论上说, 只有在压强差或温度差总保持无穷小, 使过程进行得无限缓慢的极限情况才能每步都处于平衡态. 由于无穷小与无限慢是理想化的概念, 因此, 严格的准静态过程是不存在的. 但是, 如果系统与外界压强差或温度差总保持很小, 使得过程进行得“足够慢”, 以致每一时刻还是可以近似地看成平衡态, 这样近似的准静态过程还是可能的. 但是要慢到什么程度才算“足够”呢? 比较以下两种情况:

(1) 较大的压强差 Δp 使体积迅速增大 ΔV , 造成近活塞处密度减小, 经弛豫时间 τ 后重新建立平衡, 这是非静态过程.

(2) 外压强总保持比系统压强小一个小量 $d p$, 由于 $d p$ 很小, 体积增加很慢, 经时间 Δt 后体积也增加 ΔV . 如果

$$\Delta t \gg \tau \quad (1.28)$$

那么, 由于重建平衡所需的时间 τ 远比体积改变的时间 Δt 短, 在体积增加的时间间隔内有足够的时间保证平衡重建的进行, 在整个过程中平衡的破坏与重建就可以同时进行. 于是每一步都可看成是平衡态, 这样就得到准静态过程. 因此满足上式要求的 Δt 就是足够慢了. 同样的道理, 如果与外界是热接触, 要使过程进行很慢, 可设想外界是很多温度逐个改变一个小量 $d T$ 的热源, 让系统逐个依次与这些热源接触, 由于总保持很小的温度差, 过程可缓慢地进行. 只要

系统变温用的时间比温度均匀化的弛豫时间长得多,过程就是准静态过程.对于确定的系统弛豫时间 τ 有确定值,所以上式能确定 Δt 的范围.一般说来电磁系统的 τ 很短,即使变化较快也还是准静态过程;压强均匀化过程的 τ 也较短,一般也能近似地看成准静态.系统内部的非均匀性必须经各部分相互影响后才能达到平衡,因此弛豫时间 τ 与系统的大小有关,尺度大相应的 τ 也长.这表明大的 τ 难实现准静态过程,因此通常热力学只研究尺度有限的系统.此外还必须指出:(1)理论上的准静态过程在任一时刻,系统与外界压强或温度都只能相差一个无穷小量,如忽略这个无穷小的差别,外界的压强与温度都可用系统的参量 p 与 T 表示.但对存在摩擦力的准静态过程则不然,若面积为 A 的活塞与缸壁的摩擦力为 f ,系统与外界压强分别为 p 和 p' ,膨胀时要求 p 比 $p' + (f/A)$ 大一无穷小量,而压缩时要求 p' 比 $p + (f/A)$ 大一无穷小量,因此外界压强不能用系统的参量 p 表示.为简化讨论,如不特别指明,以后提到的准静态过程都是指无摩擦的.(2)以可用 p 与 V 描述的系统为例,既然由初态1到终态2的准静态过程是由很多无限靠近的平衡态组成,而每个平衡态又是由态参量 p, V 所确定,在 $p-V$ 平面上它对应于一个点.这样一来,准静态过程就是由 $p-V$ 图上点1与2之间很多无限靠近的点组成.积点成线,所以准静态过程可用 $p-V$ 图(图1.2)上一条曲线表示,而非静态过程则不能用曲线表示.

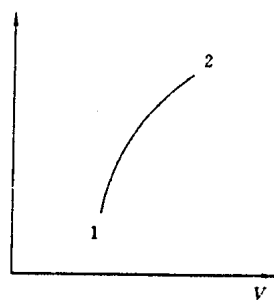


图 1.2

若系统状态在机械力和电磁力等的作用下发生了变化,那么我们就说系统对外界做了功.我们只考虑系统作为一个整体对外界做的功,不考虑系统内部一部分对另一部分所做的内功.

一、体积变化功

压强为 p 的流体(气体或液体)被封闭在一端为一活塞,体积为 V 的圆筒中.系统对面积为 A 的活塞作用力的数值为 pA ,当这个力与外界反向力相差一无穷小时,活塞准静地移动 dx ,系统做的无穷小功 $dW = pAdx$.由于 $Adx = dV$,于是

$$dW = pdV \quad (1.29)$$

上式表明 $dV > 0$ 时系统对外做正功; $dV < 0$ 时系统对外做负功,即外界对系统做正功.外界对系统做的功与系统对外做的功符号相反,若以 dW' 表示外界对系统做的功,有

$$dW' = -pdV \quad (1.30)$$

对于有限的准静过程,若体积从 V_1 变到 V_2 ,对(1.29)式积分得系统对外做的功

$$W = \int_{V_1}^{V_2} pdV \quad (1.31)$$

对非静态过程,系统内部压强各处不一样,不能用统一的 p 表示,因此(1.30)式不能用.但对定容非静态过程,由于功是力与位移之积,体积不变则位移为零,因而 $W = 0$.对外压强 p' 为定压的非静态过程,体积非静地从 V_1 压缩到 V_2 ,外界对系统做功 $W' = -p'\Delta V$,系统对外做功 $W = -W'$,于是

$$W = p'(V_2 - V_1) = p(V_2 - V_1) \quad (1.32)$$

最后一个等号成立是因为虽然在整个过程中系统内部压强不均匀,但初终态是平衡态,它的压强 p 等于外压强 p' ,等压过程中保持 $p' = p$,因而功仍可用平衡态参量 p 表示.系统向真空自由膨胀是外界压强 $p' = 0$ 的等压过程,因而

$$W = 0 \quad (1.33)$$

下面以体积变化的功为例,讨论功的一个重要性质:功是与过程有关的过程量.从(1.31)式可以看出,在积分时必须把 p 表示为 V 的函数才能计算.只有一个确定的准静态过程在 $p-V$ 图上是一条曲线,而曲线上的 p 与 V 才满足 $p=p(V)$.不同过程 p 与 V 的关系不同,(1.31)式积分的结果也不同,因而功与过程有关.功与过程有关也可以从功的图示法中看到.在初态 1 与终态 2 之间的一个准静态过程在 $p-V$ 图上是一条曲线.积分(1.31)式所表示的功是曲线下的面积,但是初态与终态之间可以有无数条曲线.对不同的曲线,如图 1.3 中所示的 a 与 b ,曲线下的面积是不等的,这说明只给定初终态还不能确定功,必须初终态和过程同时给定,功才被确定.不仅如此,对同一曲线,如图 1.3 中曲线 a ,积分从 V_1 到 V_2 是膨胀过程,功为正;而从 V_2 到 V_1 是压缩过程,功为负.同一曲线的正反过程的功也不同,因此功是与过程有关的过程量.我们知道由状态决定的态函数的改变量与过程无关,因而它的无穷小改变量是全微分,而过程量的无穷小改变量不是全微分.我们把符号“ df ”专门用来表示态函数 f 的全微分,无穷小过程量——功,不能写成 dW ,为此引进一个新记号 dW 表示.

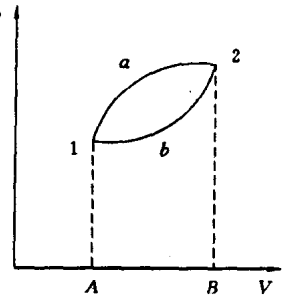


图 1.3

从初态出发经一系列变化后又回到初态的过程叫做循环过程,图 1.3 中沿闭合曲线 $1a2b1$ 进行的过程就是一个循环过程.从态 1 经 a 到态 2,积分为正,系统做的正功,它可由 $1a2BA1$ 所包围的面积表示;而从态 2 经 b 到态 1,积分为负,系统所做负功可由 $1b2BA1$ 所包围面积取负值表示.循环过程净功为二者之代数和,即为闭合曲线 $1a2b1$ 所包围的面积.

二、液体表面薄膜面积变化的功

如图 1.4 所示,一边可移动的金属框上张有薄膜,它包含附在框上薄层液体的两个表面.若表面张力系数为 σ ,动边长为 L ,则作用在两个表面的动边 L 上垂直向内的力为 $2\sigma L$.设有一数值相等方向相反的外力使可动边准静地移动 dx ,则外力做的无穷小功 $dW' = 2\sigma Ldx$.若 A 是两个表面的表面积,则 $2Ldx = dA$,注意到系统对外做的无穷小功 $dW = -dW'$,于是

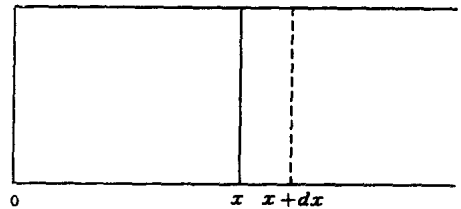


图 1.4

$$dW = -\sigma dA \quad (1.34)$$

三、电介质的极化功

若极间充满电介质的平行板电容器(图 1.5)的电场强度为 \mathcal{E} ,则两极间电势差

$$\phi = \mathcal{E}l \quad (1.35)$$

其中 l 为极板间距.若电容器极板电量的无穷小改变 $dq = Ad\rho$, A 与 ρ 分别是极板面积和电荷密度,那么外界做的无穷小功

$$dW' = \phi dq = lA\mathcal{E}d\rho \quad (1.36)$$

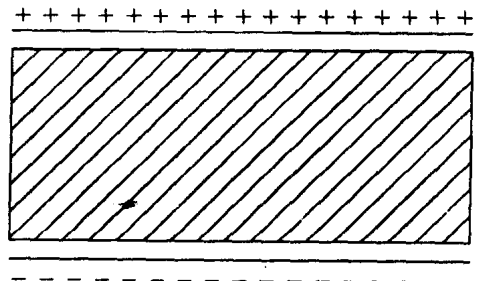


图 1.5

式中 $Al = V$ 是电介质的体积.由高斯定理知 $\rho = D$, D 是电位移矢量,代入上式得