

高等学校试用教材

# 热力学与统计物理学

马本堃 高尚惠 孙煜 编

人民教育出版社

高等学校试用教材

# 热力学与统计物理学

马本堃 高尚惠 孙煜 编

人民教育出版社

高等学校试用教材  
**热力学与统计物理学**  
马本望 高尚惠 孙 煜 编

\*

人民教育出版社出版  
四川省新华书店重庆发行所发行  
重庆新华印刷厂印装

\*

开本787×1092 1/32 印张 10.875 字数250,000

1980年9月第1版 1981年3月第1次印刷

印数00,001—20,500

书号 13012·0521 定价 0.80 元

## 编者的话

本书内容包括热力学与统计物理学两部分，共十章。热力学部分包括：热力学的基本概念与基本规律、热力学函数、相平衡与化学平衡、不可逆过程热力学简介等四章。统计物理部分包括：概率理论的若干基础知识、玻耳兹曼分布、吉卜斯系综理论、量子统计、涨落理论、非平衡态统计等六章。全书以可逆过程热力学及平衡态统计理论为主，考虑到不可逆过程热力学与非平衡态统计是本学科目前发展的前沿，故也做了必要的介绍。考虑到各院校对这门课程的教学要求不尽相同，作为教材本书对热力学基本概念与基本规律这一章，作了简明但仍较为完整、系统的叙述。在教学中宜适当注意与普通物理教学的实际情况的衔接。本书除了编写大纲中规定的基本内容外，还适当增加了部分参考材料，提供了一些略为丰富和深入的知识，这些材料或用小字排印，或用星号(\*)标明，还有的写在附录中，可供教学时选用或参考。

1979年10月23日至11月3日，在北京师大召开的审稿会上，上海师范大学(主审)、吉林师范大学、北京大学、内蒙师范学院、江苏师范学院、陕西师范大学、江西师范学院、广西师范学院、华中师范学院、山东师范学院、甘肃师范大学和华南师范学院、北京师范学院、河北师范大学、河北大学等单位的同志，认真阅读了原稿并提出了很多宝贵意见，对本书质量的提高帮助很大，我们在此向参加审稿会议的同志致以衷心的感谢。

编者

1980年7月

# 目 录

<b>第一章 热力学的基本定律</b> .....	1
§ 1 热力学的研究对象及若干基本概念.....	1
§ 2 温度及物态方程.....	5
§ 3 准静态过程中功的表达式.....	11
§ 4 热力学第一定律 热量.....	16
§ 5 热力学第一定律的应用.....	22
§ 6 热力学第二定律.....	26
§ 7 卡诺定理.....	32
§ 8 热力学温标.....	33
§ 9 热力学第二定律的数学表述 熵.....	36
§ 10 系统熵函数的表达式.....	46
§ 11 熵差的计算 不可逆过程的判定.....	48
思考题及习题.....	51
<b>第二章 热力学函数及其应用</b> .....	56
§ 1 焓 自由能 自由焓.....	56
§ 2 特性函数 麦氏关系.....	60
§ 3 例题.....	66
§ 4 气体的节流膨胀与绝热膨胀.....	71
§ 5 表面的热力学函数.....	75
§ 6 磁介质的热力学性质.....	77
§ 7 热辐射.....	79
§ 8 开放系统的热力学基本等式.....	84
§ 9 在给定外界环境中系统的平衡条件及稳定性条件.....	88
思考题及习题.....	93
<b>第三章 相平衡与化学平衡</b> .....	97
§ 1 单元双相系统的平衡.....	97
§ 2 液、气二相的转变 范德瓦耳斯等温曲线.....	101

§ 3	液滴与蒸气的平衡 核心	106
§ 4	二级相变	112
§ 5	复相多元系的平衡条件 相律	117
§ 6	气体中的化学反应——质量作用定律 勒夏忒列(Le Chatelier)原理	120
§ 7	热力学第三定律	129
	思考题及习题	132
<b>第四章</b>	<b>不可逆过程热力学简介</b>	<b>136</b>
§ 1	非平衡态的热力学函数 熵产生率	136
§ 2	非平衡的化学反应	140
§ 3	线性不可逆过程 昂色格倒易关系	144
§ 4	温差电效应	147
<b>第五章</b>	<b>概率理论的若干基础知识</b>	<b>153</b>
§ 1	引言	153
§ 2	概率理论的主要概念	155
§ 3	随机变量的概率分布 统计平均值 矩 涨落	159
§ 4	$n$ 个随机变量的联合分布 相关矩	162
§ 5	例	165
§ 6	麦克斯韦气体分子速度分布律	169
	思考题及习题	175
<b>第六章</b>	<b>玻耳兹曼统计分布</b>	<b>178</b>
§ 1	$\mu$ 空间	178
§ 2	经典玻耳兹曼统计分布律	182
§ 3	与热力学的联系	189
§ 4	单原子分子理想气体	193
§ 5	能量均分定理 气体和固体热容量的经典理论	197
§ 6	气体热容量的量子理论	200
§ 7	固体比热	208
§ 8	热辐射	214
	思考题及习题	219
<b>第七章</b>	<b>系综理论</b>	<b>222</b>
§ 1	$\Gamma$ 空间 刘维定理 微正则分布	222

§ 2	恒温系统 吉卜斯正则分布	231
§ 3	热力学公式	237
§ 4	非理想气体的态式	242
§ 5	巨正则分布	248
	思考题及习题	255
<b>第八章</b>	<b>量子统计学</b>	257
§ 1	费密-狄拉克统计与玻色-爱因斯坦统计	257
§ 2	金属中的自由电子气	267
§ 3	理想玻色气体的性质	273
§ 4	光子气体统计学	278
§ 5	声子 准粒子	279
	思考题及习题	282
<b>第九章</b>	<b>涨落理论</b>	285
§ 1	涨落的半热力学理论	285
§ 2	光的散射	291
§ 3	布朗运动理论	293
*§ 4	电路中的热噪声	299
	思考题及习题	300
<b>第十章</b>	<b>非平衡态统计物理简介</b>	302
§ 1	玻耳兹曼方程	302
§ 2	金属的电导率与热导率	305
*§ 3	玻耳兹曼积分微分方程	310
*§ 4	$H$ 定理	316
<b>附录 I</b>		321
(一)	双原子分子的拉格朗日函数和哈密顿函数	321
(二)	关于二体碰撞	324
<b>附录 II</b>	<b>有关数学问题</b>	328
(一)	证明两个偏导数公式	328
(二)	正定、负定二次型的性质	329
(三)	几个定积分的值	330
(四)	玻色-爱因斯坦积分	332

(五) 费密-狄拉克积分.....	333
(六) 阶乘与斯特令公式.....	335
(七) 半径为 $R$ 的 $n$ -维球的体积与表面积.....	335
(八) 狄拉克 $\delta$ -函数.....	336
<b>常用常数表</b> .....	<b>338</b>
<b>参考书目</b> .....	<b>339</b>



# 第一章 热力学的基本定律

## § 1. 热力学的研究对象及若干基本概念

1. **系统与外界** 热力学是研究物质世界有关热现象的规律的科学。由于热现象是组成物质的大量粒子(可以是原子、分子、电子等)集体运动的表现,因此热力学所研究的对象是由大量粒子组成的宏观客体(例如1摩尔的气体就含有 $6.025 \times 10^{23}$ 个分子),我们称之为热力学系统或简称系统。其特点是在时间与空间上具有宏观的尺度及包含极大数目的力学自由度,只有很少数力学自由度的系统不是热力学的研究对象。与热力学系统相互作用着的周围环境称为系统的外界或简称外界。例如封闭在某容器中的气体,如果把气体看成我们所研究的对象,它就是热力学系统,而限制气体分子活动空间的容器的器壁及容器外的大气就是系统的外界。又如在磁场中的磁介质,电场中的电介质,如果把磁介质或电介质看成热力学系统,则外加电场或磁场便为系统的外界。通常可以把系统的外界概括为加在所研究系统上的一定的外界条件。

不论系统内部的状况如何,可由加在系统上的外界条件来对系统进行分类:与周围环境没有任何相互作用的系统称为孤立系统。严格说来,自然界并不真正存在这种情形,但当系统与外界的相互作用小到可忽略时,可近似看成孤立系统。与周围环境没有物质交换但可以有能量交换的系统,称为封闭系统。上面谈到的装在容器中的气体系统,由于器壁的封闭,使气体与外界没有可能交换物质,但可以有能量的交换,因此便是封闭系统的例子。与周

围环境既可有物质交换、也可有能量交换的系统称为开放系统。如某液体盛于开口容器中，由于液体分子可以蒸发，又可重新凝结，因此液体系统与周围环境既有物质的交换也有能量的传递，便是开放系统的例子。

**2. 热力学状态及状态参量** 热力学不是研究单个粒子如何运动，而是研究大量微观粒子运动的总体所反映出来的系统的宏观物理性质及各种宏观物理过程。例如装在容器中的某种气体系统，热力学不关心单个气体分子的运动状态，关心的是大量气体分子总体所反映的(如密度、温度、压强等)宏观物理性质及其随时间的演化。因此在热力学中，由表征系统的宏观物理性质的宏观参量来确定系统状态。由系统的宏观参量描述的状态称为热力学状态或宏观状态，这种描述系统状态的宏观参量称为状态参量。通常把状态参量划分为内参量与外参量两大类。内参量表示系统内部的状态，它决定于组成系统的大量微观粒子的热运动的状况，是系统本身的宏观物理特性；外参量表示系统周围环境的状况，或者说表示加在系统上的外界条件。例如装有活塞的汽缸中的气体系统，气体的密度、温度等是内参量，因为它决定于气体本身的特性，而活塞的位置(因而也就是汽缸的体积)，作用在系统上的外电场或外磁场则都是外参量。但是，一般来说内参量与外参量的区分不是绝对的，而是由把所研究的系统及系统的外界的界限划在什么地方来确定。如果仅把汽缸中的气体看成所研究的系统，活塞的位置(因而也就是汽缸的体积)可以看成外参量，气体的压强为内参量。如果把活塞也包括在所研究的系统中，则活塞的位置(即汽缸的体积)应算是内参量，这时外界加在活塞上的压强，便可看成外参量。

**3. 热力学平衡态** 经验表明，一个孤立系统，若初始的热力学状态是这样的——描述系统状态的参量在空间的各部分有不同

的数值(如气体系统的密度、压强分布不均匀),系统的状态将随时间变化,在过了一定的时间之后,必然会达到某一终态,此后系统的状态再也不发生变化了。孤立系统达到的这个不再随时间变化的状态,称为热力学平衡态或简称平衡态,否则称为非平衡态。

关于孤立系统的平衡态,我们要注意以下特点:

(1) 如果孤立系统开始处于非平衡态,经过一定的时间之后,才能达到平衡态。系统从非平衡态过渡到平衡态,这个过程称为弛豫过程。所需的时间称为弛豫时间,弛豫时间的长短,由系统的性质及弛豫机制决定。

(2) 平衡态的特点是:一旦孤立系统达到平衡态,则系统的状态再也不随时间变化了,即描述系统状态的宏观参量不再随时间变化,系统内部也不再发生宏观物理过程。

(3) 当系统处于热力学平衡态时,它的宏观状态参量不再随时间而改变,但是从微观的角度来看,组成系统的微观粒子仍在进行复杂的运动,只是此时不论个别分子如何运动,大量分子的总体给出的宏观物理参量不再随时间变化。

(4) 当系统处于非平衡态时,描述系统状态的宏观参量必然随时间变化,系统内部会存在各种宏观物理过程,如导电、导热、扩散等等,也就是说系统内部的微观粒子呈现某种有序的运动。当系统达到平衡态后,系统内的微观粒子不显现出任何有序的运动。因此与非平衡态相比,平衡时系统内部微观粒子的运动是最无序、最无规则的。

(5) 至于封闭系统或开放系统,则可以看成是从一大的孤立系统中划分出来的一部分,其余部分就是它的外界。孤立系统处于平衡态,则作为其一部分的封闭系统或开放系统当然也处于平衡态。热力学平衡态与非平衡态相比要简单得多,通常只需要用一组最少的必要而又充分的独立的状态参量就可完全确定平衡态

的性质,这组独立的状态参量的数目由经验来决定.系统其它的宏观物理性质或参量则由状态唯一地决定,统称为态函数.例如封闭在容器中的气体,在没有外力场时,其热力学平衡态由两个参量便可确定,通常用温度 $T$ 表示系统内部的热运动状态,即内参量,用容器的体积 $V$ 表示外参量,而系统的其它宏观物理性质,则是状态的函数,也就是确定系统状态的参量的函数.如气体的压强便可看成为温度与体积这两个独立状态参量的函数.

4. 改变系统状态的不同方式 当系统处于热平衡时,自己不能改变自己的状态,需要外界对系统施加作用与影响.系统与外界之间的作用是相互的,这种相互作用会改变系统的状态,同时也会改变外界环境的状态.系统与外界之间的相互作用可分为三类:第一类是力学的或机械的相互作用,表现为系统对外界、或外界对系统以机械力或电磁力作宏观功,通过宏观功来改变系统的能量从而达到改变系统状态的效果.第二类是系统与外界在没有宏观功的情况下,通过热的相互作用以达到改变系统状态的效果,例如一块灼热的铁放进一桶水中,经过一段时间以后,可观察到我们所研究的系统(即这块铁)及其外界(即这桶水)的状态都发生了变化,但水与铁之间并没有明显的宏观功发生.由于通过水与铁的直接接触,二者之间一定传递了或交换了某种会导致二者的状态都发生变化的东西.因此,我们把在系统与外界间不作宏观功的情况下,靠系统与外界的直接相互接触以改变系统的状态的方式称为热接触或热交换.而在交换中彼此之间传递了某种会导致系统与外界状态发生变化的东西,我们称之为被传递的热量或简称热量.至于热量的本质,在热学发展的早期曾被人们误认为是物质内部存在的某种“热质”之量,现在已经清楚(见下面热力学第一定律的讨论),热量乃是不凭借作宏观功而是通过系统与外界之间的热接触传递的能量.第三类是系统与外界之间发生物质

的交流,称为物质转移的相互作用。例如杯中的水蒸发为水汽,冰溶解为水等等。对于封闭系统只有前两类相互作用,对于开放系统三类相互作用均存在。本章主要以封闭系统为讨论对象,所得结果不难推广到开放系统。

## § 2. 温度及物态方程

1. 温度 在热力学中温度是最基本的热力学量之一,它是由物体的冷热程度这一直觉观念中引伸出来的。通俗地讲温度是表示系统的冷热程度的物理量。在热力学中温度的严格概念的建立及测定的原理基于如下的实验事实。

有  $A, B, C$  三个处于任意确定的热平衡态的系统,若系统  $A$  与系统  $B$  相互热接触时,平衡不被破坏,说明系统  $A$  与系统  $B$  相互处于热平衡。若系统  $A$  与系统  $C$  也相互处于热平衡,则实验告诉我们,将系统  $B$  与系统  $C$  热接触时,系统  $B$  和系统  $C$  的热平衡态也不会被破坏,也必相互处于热平衡,这称热平衡的传递性,有的教科书称为热力学第零定律,可表为

$$A \sim B, A \sim C. \longrightarrow B \sim C. \quad (1.1)$$

由热平衡的传递性可以证明:

(1) 处于热平衡态的系统存在一个态函数温度(证明见本节末小字),所有能够相互处于热平衡的系统,它们的温度都有相同的数值。因此温度是表征二系统相互热接触是否会保持热平衡的一个物理量。如果二系统的温度相等,热接触时,二系统的热平衡态不会被破坏,互相保持热平衡;如果二系统的温度不相等,在热接触时,两者的状态均发生变化,最后达到一共同的新的热平衡态,此后将它们分开,分开之后再接触,平衡态不会被破坏。由普通物理的分子动力论知道,温度是表征处于热平衡态的系统其物质分子的热运动强度(剧烈程度)的物理量。两个系统的温度相

等,表示它们的分子的热运动强度相同,因此相互接触时,热平衡不会被破坏;两个系统的温度不相等,表示两者的分子热运动强度不相同,因此相互接触时热平衡会破坏.两个系统通过热接触会发生热量的传递,靠吸收正数量的热量使能量获得增加的系统,称为较冷的系统,也就是温度较低的系统;靠放出热量而失去能量的系统是较热的系统,也就是温度较高的系统.

(2) 可以用温度计来比较各个系统的温度.由于相互处于热平衡的系统的温度有相同的数值,于是在比较各个系统的温度高低时,并不需要将各系统直接接触,只需取一个作为标准的物体,将它分别与其它物体接触即可.这标准的物体除了某一状态参量外,都保持不变,只让这一状态参量随这一物体的温度而变,只要这种变化是单调的,便可以适当的方式通过这一状态参量的数值来标度温度,这个经过标度的物体称为温度计.用来标示温度的状态参量所表示的物理特性称为测温物理特性.将温度计与被测的物体相接触达到热平衡,温度计标示的温度,便是被测物体的温度,这就是测温的原理.对温度计的唯一要求就是热容量要小,否则测出的温度与被测物体未测前的真正温度就会有较大的差别.

水银温度计就是由水银体积这一状态参量随温度的变化来标示温度的.为了给出温度的读数,应当规定温标(温度的数值表示法),以前曾把在标准大气压强下,溶解着的冰的温度定义为0“度”,以标准大气压强下纯净的沸腾的水的温度定义为100“度”,中间分为100等份,这种温标称为摄氏温标,以 $t$ 表示之,单位为摄氏度(符号为 $^{\circ}\text{C}$ ).这种水银温度计的刻度方法是假定了水银的体积变化与温度的变化呈线性关系.如果不用水银,而用别的液体充满温度计,使其上二点(水的冰点和水的沸点)与水银温度计的二点相对应,然后也作等分的刻度,则此温度计对某一温度(在这两点之间)的标示与水银温度计的标示不一定一样,因此采用这

种方法标示的温度称为经验温度，测出的温度数值与所选用的测温物质及测温物理特性有关。

理想气体是一个重要的理想的热力学系统。实际上，所有的气体当它们充分稀薄时，都可看成是理想气体而与气体的种类无关。因此可采用理想气体作为测温物质，做成理想气体定压或定容温度计。定压气体温度计的结构比定容气体温度计复杂，操作和修正工作也麻烦，因此我们只讨论定容气体温度计。定容气体温度计用气体压强作为温度的标志，使用压强作为测温特性可以建立摄氏温标，也可建立另一种温标——理想气体温标，理想气体温标以  $T$  表示之。理想气体温标是这样规定的：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，而  $p$  是此时定容理想气体温度计的压强值，规定  $T(p)$  与  $p$  成正比，比值可由规定水的三相点（即纯水、纯冰及水蒸气三相共存的状态）温度数值为 273.16 开来确定，开是理想气体温标的单位（符号为 K），其量值等于摄氏度。按照理想气体温标，待测系统任一状态的温度  $T$  将由公式

$$T(p) = 273.16 \text{ K} \cdot \frac{p}{p_{tr}}$$

表示，式中  $p$  为与待测系统达到热平衡时定容理想气体温度计的压强， $p_{tr}$  为与水的三相点保持平衡时，定容理想气体温度计的压强。

使用定容理想气体温度计，水的沸点的理想气体温标的数值为 373.15K，因此摄氏温标  $t$  与理想气体温标  $T$  之间的转换关系是

$$T = t + 273.15.$$

理想气体温标所能测量的最低温度为 1 K，因为在比这更低的温度下不能再存在任何理想气体了，因此在理想气体温标中，零度即  $T=0$  只有形式的意义。在理论研究上，可以证明存在与测温

物质及测温物理特性无关的热力学温标，它是根据热力学第二定律建立的(见 § 9)，同时可看到理想气体温标与热力学温标是一致的。因此理想气体温标中的原点(即零度)就是热力学温标的原点，称为绝对零度。

2. 物态方程 在上节中已经指出，一个处于热平衡态的系统，其状态可由一组独立的状态参量来确定，至于独立参量的数目则应当由系统的性质及其外界条件来决定。对于固定质量的某种气体、液体或各向同性的固体等均匀系统，在没有外力场的情况下，只需两个独立参量就能完全确定这种均匀系统的平衡状态，此时，其它宏观物理性质则是状态的函数。如状态由压强  $p$  与体积  $V$  二参量来确定，则温度便是状态的函数，可表为

$$T = T(p, V) \quad (1.2)$$

或表为隐函数的形式

$$f(p, V, T) = 0, \quad (1.3)$$

(1.3)式便称为均匀系统的物态方程，简称态式。

在热力学中，只能知道压强  $p$ 、体积  $V$ 、温度  $T$  之间应有一定的函数关系，而不能给出具体的函数形式。要获得态式的具体形式或者是总结实验事实，得出经验规律，或者由统计物理根据物质结构模型应用统计方法从理论上推导出来。

对于理想气体，态式为

$$pV = nRT, \quad (1.4)$$

式中  $n$  为气体的摩尔数， $R$  为气体常数等于  $8.31 \times 10^7$  尔格/开·摩尔。

对于非理想气体，比较简单的常用态式为范德瓦耳斯 (Van der Waals) 方程。对于 1 摩尔的某种气体，具有如下形式

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT, \quad (1.5)$$



其中  $a, b$  为改正常数, 对于不同种类的气体有不同的数值 (见表 1), 此方程在定性上正确反映了非理想气体的性质。

表 1

气体	$a$ 大气压·厘米 <sup>6</sup> /摩尔 <sup>2</sup>	$b$ 厘米 <sup>3</sup> /摩尔
He	$0.03415 \times 10^6$	23.71
Ne	$0.2120 \times 10^6$	17.10
A	$1.301 \times 10^6$	30.22
H <sub>2</sub>	$0.2446 \times 10^6$	26.61
N <sub>2</sub>	$1.346 \times 10^6$	38.52
O <sub>2</sub>	$1.361 \times 10^6$	32.58

准确的非理想气体的态式是昂尼斯 (Onnes) 方程, 表为级数形式

$$pV = A_1 + \frac{A_2}{V} + \frac{A_3}{V^2} + \dots, \quad (1.6)$$

其中  $A_1, A_2, A_3, \dots$  是温度的函数, 称为维里 (Virial) 系数, 要精确定出维里系数是很困难的。

如果加在均匀系统上的外界条件, 除了容器体积  $V$  外, 尚有外力场等其它外参量  $x_2, x_3, \dots$  时, 态式应有如下形式

$$f(T, p, V, x_2, x_3, \dots) = 0, \quad (1.7)$$

称为广义的物态方程。热力学中, 知道系统的物态方程是很重要的, 热力学中利用热力学量之间的函数关系把一些不能直接测量的热力学量与态式联系起来, 如果知道了态式, 就能知道那些不能直接测定的热力学量。在以后的学习中会逐渐体会这一点。

下面介绍几个与均匀系统态式有重要关系的物理量。

$$\text{定压膨胀系数: } \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (1.8)$$

它反映了固定压强时, 体积随温度变化的情况, 称为膨胀系数。

$$\text{定容压强系数: } \beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (1.9)$$