

热力学统计物理基础

上册

陈 光 旨 编

广西师范大学出版社

热力学统计物理基础

上册

陈光旨 编

广西师范大学出版社

编者说明

1978年我编写了物理专业本科用的《热力学统计物理讲义》，到现在为止已经过四次重大修改，连续在八届学生中使用。该讲义曾先后被华南师大、重庆师院、南宁师院（现名广西师院）、柳州师专、桂林师范……等院校选用作为教材。1982年以该讲义为基础，为我校“理论物理概论”编写了《统计物理分册》。这个概论分册已于1985年由高等教育出版社以《理论物理概论=统计物理学Ⅱ》的书名正式出版。

这次出版的《热力学统计物理基础》显然不是也不应当是概论的简单重复，而只能说“概论”是本书的一个简程。本书拟定的主要读者是物理专业的本科学生。它的第一和第二部分以及第三部分的少数内容是本科生应当了解的基本知识，第三部分可作为高年级选修课教材或研究生的参考材料。如果把第一和第二部分打有“*”号的章节或某些段落及整个第三部分删去，余下部分实际上就是概论所要求的内容。

因此这本书既适用于物理系本科学生，也可将其概论的内容作为物理专科有关专业学生或只开设理论物理概论的理工科作为教材。其第三部分还可作为有关专业的研究生学习非平衡统计理论的参考材料或入门教材。

本书的特点是：

1. 考虑到不与普通物理热学过分重复，故热力学的基本定律和有关内容，用总结复习的方式叙述。但我们特别强调基本概念的阐述，读者将会发现，那些在普通物理中已学过的基本概念，在这本书中又得到了加深。

2. 本书对热力学几个基本定律、几个态函数、几种最可几分布、几种系综和涨落等内容都采用并列、对比方式来引入或阐述。这样,线索比较清楚,突出了热力学统计物理的方法论,便于精讲主要内容,又节省课时,实践证明在教学中能收到好的效果。

3. 为了便于学生自学,有些正文不便讲授的内容,以附录形式作了补充,每章给出了必要的小结;计算题都给出了答案。

4. 本书内容安排比较灵活便于取舍,每一章都有基本理论与应用问题两个层次,时间不多的读者可以专看基本理论部分便能了解这门课程的基本知识并且能自成体系。

此外本书还收入了国内一些杂志上教学经验交流文章的内容。

这本书能够出版,我要感谢廖玄九教授、张希光、唐道汉、肖绍祥、张世荣付教授、徐瑞琨、杨传仁和刘军贤等老师,他们在使用这本讲义中,曾对编写中的问题,提出过许多宝贵的意见,作过一些有益的讨论,使讲义不断得到改进。

我要衷心感谢李湘如教授仔细审阅了书稿,提出了许多中肯的意见,使之在正式出版前能够再一次作出必要的修改。

我还要感谢我的夫人刘素芸付教授,如果没有她的支持,在生活工作上给我的照顾和体贴,我不可能在大量行政、教学工作之余,有时间来编写这本书。

编者

1987年7月于桂林

导 言

物质的热现象是大量微观粒子热运动的结果。为了有效地利用热现象，人们长期以来研究它的规律，从而产生了热现象的理论，在十九世纪逐渐发展成为一门独立的学科，就是热力学统计物理。

热力学和统计物理研究的对象都是由大量粒子组成的物体，但研究问题的出发点和方法有所不同。

热力学不考虑物质的微观结构，而以大量实验事实为依据，经过逻辑推理和数学演绎总结出物体在平衡或非平衡状态及变化过程中能量转换的规律。其主要任务和内容包括：

1. 讨论热力学系统平衡和稳定的条件及在平衡态下的性质。
2. 能量转化的方式和定量关系。即能量怎样由一种形式转变为另一种形式，怎样由一个物体转移到另一个物体或由物体 的这一部分转移到另一部分。
3. 能量转化的条件：即各种物理或化学过程发生的条件。
4. 能量转化的方向和限度。
5. 系统发生演化的规律。

由于热力学的基本定律是以实验事实为依据建立起来的，它具有高度的可靠性，故热力学的理论具有普遍的指导意义。热力学不过问物质的微观结构不追究热现象的根源，而是“就事论事”地描述可以（直接或间接）观测的热现象，因此热力学理论是热现象的宏观理论，又叫唯象理论。

统计物理是物质热现象的微观理论。它抓住“大量”这一特点,认为宏观物体表现出的宏观热现象乃是大量微粒运动的统计平均效果。因此它不是去追究个别微粒运动的特殊经历或规律,而是从一定的假设条件出发,推求大数目微粒运动的统计平均值,所以叫统计物理学。它的主要任务除了从理论上导出热力学的主要结论或公式,并对热力学的许多问题给以统计的解释之外,还要研究热力学不能解决的一些课题,如输运现象、涨落现象和凝聚态物质中许多现象的微观机理等等。

由于统计物理追究了问题的根源,因而揭示了热现象各种规律的本质,它的理论构成了从微观到宏观的桥梁,它和热力学是相辅相成的。一方面统计物理弥补了热力学之不足,另一方面热力学也为统计物理提供了实验依据和验证。近年来非平衡态理论的发展,热力学与统计物理实际上已逐渐地溶为一体了。

一般讲,经典力学和量子力学研究物体运动时都不过问“历史”,即不考虑时间的方向性,只要条件相同,将来和过去没有什么区别,因此不能描述演化过程。热力学第二个定律首先把演化的概念引入了物理学,引起人们的重视。最近二十多年来,在非平衡态理论的研究中,提出了一些新概念,利用新的数学工具,取得了一些重要成果,使人们对非平衡系统的性质有了新的认识,并且将这些理论与固体、等离子体、激光、天体、化学、生物,甚至社会生活结合起来,不仅丰富了热力学统计物理理论,也使其它学科更加生气勃勃。但是因为历史上最早发展起来的是平衡态的热力学和统计物理(称为古典热力学统计物理),是最基本的理论,故本

课程主要讨论平衡态理论。对近平衡态理论(即线性非平衡热力学统计物理)和远离平衡态理论(即非线性非平衡热力学统计物理)只作简单介绍。

目 录

编者说明.....	3
导 言.....	5

第一部分 平衡热力学

第一章 热力学基本定律.....	1
§ 1.1 几个基本概念	1
§ 1.2 功、热量和熵	17
§ 1.3 三个基本定律.....	26
§ 1.4 三个态函数.....	32
§ 1.5 熵的作用和意义.....	45
§ 1.6 热力学基本方程.....	54
§ 1.7 理想气体的热力学性质.....	66
附录: I 本章小结	78
II 习题	80
III 关于克劳修斯定理正反表述的证明	87
IV 参考书目	89
第二章 热力学函数	91
§ 2.1 热力学函数与过程判据.....	91
§ 2.2 特性函数	99
§ 2.3 独立偏导数与一般公式	108
§ 2.4 焓	116
§ 2.5 自由能	122
§ 2.6 自由焓	126

§ 2.7	开系的热力学基本方程	129
附录:	I 本章小结	137
	II 习题	138
	III Jacobi 方法	143
	IV 参考书目	145
第三章	相变和临界现象	146
§ 3.1	热动平衡条件	146
§ 3.2*	多元复相系的平衡	151
§ 3.3*	相变及其分类	156
§ 3.4*	相图	160
§ 3.5*	第一类相变	166
§ 3.6	汽液相变	172
§ 3.7*	液晶的相变	178
§ 3.8*	二级相变和临界现象	182
§ 3.9*	朗道的相变理论	192
§ 3.10*	二级相变举例	197
§ 3.11*	固体相变与软模凝聚	209
§ 3.12	热力学第三定律与负绝对温度	214
附录:	I 本章小结	222
	II 习题	223
	III 参考书目	228

第一部分 平衡热力学

第一章 热力学基本定律

§ 1.1 几个基本概念

一、系统

我们研究任何一部分物质，都要用真实的或假想的界面把它包围起来，才能认识和描写它。这个用界面包围并为我们研究的对象，称为系统。与此系统有关的周围其它物质或空间为外界或环境。例如要研究气缸中的气体，则缸内气体分子的总体就是系统，气缸、活塞等装置是外界(或环境)。根据系统与外界的关系，系统可分为三类：

1. 如果系统与外界之间没有任何能量或物质(粒子)的交换，也不受外界变化的影响，此类系统称为孤立系统。
2. 如果系统与外界之间只有能量交换，而无粒子交换，此类系统称为封闭系统。
3. 如果系统与外界之间既有能量交换也有粒子交换，这类系统称为开放系统。

要造成上述三种系统，必须用不同的界面。如果某一界面不允许系统与外界发生能量和物质粒子的交换，这种界面叫孤立壁。被孤立壁包围的系统就是孤立系统；如果界面只

允许系统与外界发生热交换,则此界面叫透热壁.如果界面不允许系统与外界发生热交换,则此界面叫绝热壁.被透热壁包围的系统如果与外界无粒子交换,显然是封闭系统.被绝热壁包围的系统,虽然与外界不能进行热交换,但如果界面是可移动的,系统可以推动界面,反抗外力作功,或以其它方式作功,这系统也是封闭系统.开放系统与外界之间一般没有明显的“刚性壁”阻止能量或质量的转移,如容器中的水和水蒸气,水是开放系统.但还有一种界面,只允许某种物质粒子通过,而不允许另外的物质粒子通过,这种界面叫半透壁,被半透壁包围的系统也是开放系统.生物膜就是典型的半透壁.

不过,系统的选取是根据讨论问题的需要确定的,系统的界面取得不同,系统的性质也就不同.例如,只考虑水而把水面上部的蒸汽视为外界,则水是开放系.若水和蒸汽被一个绝热的容器封闭,外界与此系统也无任何其它形式的能量交换.则此系统是孤立的.若把容器中水与蒸汽视为一个系统,但通过封闭界面与外界有能量交换,则此系统是封闭的.

通常把一种能单独稳定存在的化学均匀物质称为一种组元.若系统中某一部分物质具有相同组成、相同的物理和化学性质,这部分物质的总体便称为一个相.因此当把组元和相同时考虑时,热力学系统可分为单元单相系、单元复相系、多元单相系和多元复相系等等.例如纯水是单元单相系,水与冰共存是单元复相系,某种合金的熔体是多元单相系,合金的固液两相是多元复相系.

值得注意的是,应当把均匀系、非均匀系与单相系、复

相系加以区别。所谓均匀系是指整个系统在物理、化学性质上都均匀一致的系统，反之就是非均匀系统。均匀系肯定是单相系，但单相系不一定是均匀系。因为单相系内部还可能形成各种梯度而未能均匀，如重力场中的空气柱，器壁作用下的液体层或气体层，都是单相系，但不是均匀系。复相系肯定不是均匀系。铁粉和石砂即使均匀混合后也仍是非均匀的复相系。因为每粒铁粉和石砂都包含着大量分子，已经可以视为一个宏观物体了。

还有必要明确一下“相”与“物态”这两个概念之间的关系。某种物质在一定客观条件下，其宏观性质处于相对稳定的状态，称为该物质的一种物态。如通常说的固态、液态或气态就是不同的物态。在同一种物态下，物质内还可能分成多个均匀的部分，每一个在物理和化学性质相同的部分，具有不同的“相貌”，因而称为不同的相。这就是说，同一物态可以包含多个相。例如固态水可以有 7 种不同的冰，固态硫可以有两种不同的结晶。所以，不同的物态肯定是不同的相，不同的相可能属于同一物态，也可是不同的物态。

二、热力学定态和平衡态

一个系统呈现什么状态与它所处的环境条件有关。经验证明，在不变的外界条件下，不管其初态如何，系统将自动达到一个宏观性质不随时间变化的状态，这种状态叫热力学恒定态，简称定态。所谓不变的外界条件，可能有两种情况，一是系统根本不和外界发生任何相互作用，即系统处于孤立状态。二是系统处于恒定的外力场中，如恒定的电场、磁场、热场（即温度场）等等，并且决定系统的界面位置（如活塞、

容器壁的位置)也都是恒定的。这时从宏观上看,系统的任何宏观性质都将保持恒定。

一个孤立系统达到定态时,除内部粒子的无规则运动之外,不存在任何形式的宏观流动,如粒子流、电流……等等。但若系统是非孤立的,在恒定的外场影响下,系统虽然处于定态,还可能与外界有能量或粒子的交换,从而在系统中出现某种形式的宏观“流”。如恒定的温度梯度将引起“热流”,恒定的电场梯度引起电流,密度梯度引起粒子流(扩散)等等。例如一金属棒的两端分别与温度不同的两个恒温热源接触,此金属棒中将形成恒定的温度梯度,则有热量从一端传到另一端。尽管低温热源吸收了热量,而高温热源放出了热量,但因它们是恒温热源,温度始终保持不变,故金属棒在传导热量过程中始终处于不变的外界条件,因而金属棒能保持宏观性质不随时间变化,它的状态是恒定态。如果棒的两端所接触的恒温热源冷热程度相同,就不会在棒中出现“热流”,此金属棒处于无宏观流的定态。我们在本章中所关心的正是这种没有“宏观流”的定态。于是我们定义:不存在任何形式的宏观流的定态,称为该系统的热力学平衡态,或叫平衡定态。有宏观流的定态叫非平衡定态。

这就是说,定态可是平衡态,也可以是非平衡态。总之,处于平衡态的系统,在其内部允许出现某种不均匀性,但不能出现任何“流”。显然,孤立系统自动达到的定态,就是平衡态。

系统要达到热力学平衡态,必须同时满足如下条件:

① 系统内各部分之间及系统与外场之间没有因力的不平衡,而产生能量的传递,从而达到力学平衡。

② 如系统由多个相组成，各相的成分和数量不随时间变化，从而达到相平衡。

③ 如系统内无化学反应，各化学成分不随时间改变，系统达到化学平衡。

④ 系统各部分冷热程度相等，而没有能量传递，系统处于热平衡。

同时达到以上四种平衡是实现热力学平衡态的必要而充分条件。请注意，热平衡与热力学平衡有不同的意义，达到了热力学平衡，就一定达到了热平衡，反之却不一定。大量事实证明，当上述四种平衡都满足时，系统可能出现这样的情况。第一，系统中一切宏观变化均已停止，描写系统平衡性质的各宏观物理量不再随时间变化。如果没有改变外界的影响，已处于热力学平衡态的系统将一直停留在该状态。第二，当外界条件改变破坏了系统的平衡时，系统的宏观性质必然要变化，在新的恒定条件下，系统又会自动趋向新的平衡态。

我们说系统处于热力学平衡态后不会自动破坏其平衡，这只在适当外界条件下，在有限大小的物质系统及有限时间内有效。如果把系统任意扩大到无限的程度或把实验无限延长下去，是没有意义的。恩格斯写道：“一切平衡只是相对的和暂时的”，“……绝对静止，无条件的平衡是不存在的，个别的运动趋向平衡，可是总的运动又破坏平衡”。在热力学平衡态下，系统内部粒子仍处在不断地无规则运动之中，系统在局部上仍然经常地发生着偏离平衡的微小变化，这种现象叫涨落或起伏。例如平衡态下气体密度是有涨落的。在近平衡区域涨落之后，系统会自动趋向平衡，然后又产生新的

涨落，平均来看，仍处于原来的平衡状态，而且不会因涨落引起外界状态发生变化，所以我们又可这样来定义平衡态：如果系统不能以有限的自发变化达到另一状态，而不引起外界状态的有限变化，则称该系统处于热力学平衡态。可见热力学中的平衡与力学中的“静平衡”有本质区别，热力学平衡不是静止的而是一种动态平衡，例如液体和它的蒸汽处于平衡时，每时刻都仍有分子从液体中蒸发，也有分子从蒸汽中凝结为液体，只是蒸发与凝结的分子数在单位时间内数目相近而已。所以热力学平衡是物质热运动的一种特殊状态，通常又叫热动平衡态。

三、状态参量

一个系统总是需要若干物理量才能描写它的性质。某些物理量与系统的平衡状态有关，状态变化该物理量也变化，这种完全由系统状态单值决定的物理量叫状态参量。一般说来，一个系统的状态参量可分为：① 几何参量，如体积、长度等；② 力学参量，如压力、张力等；③ 电磁参量，如电量、磁场强度等；④ 化学参量，如化学成分、浓度等；⑤ 另一个重要的参量就是温度。因为其它各种状态参量都可随温度的变化而变化。故研究热力学系统必须考虑温度。这概念来自人们对物体冷热程度的感觉，因此其定性的定义是：物体冷热程度的量度叫温度。后面还将专门讲温度的热力学定义。

在给定的平衡态下，系统的任何状态参量都具有固定不变的数值，而不管系统是如何达到该平衡态的，也不必过问该系统的微观结构，故状态参量又叫宏观参量或热力学坐标。

前述五种不同类型的参量中，有一个重要特点，即大多数参量总是成对出现的，如体积与压强；总极化强度与电场

强度；总磁化强度与磁场强度等等，每一对变量的乘积（如 pV ）都具有能量的量纲，它们是互为“共轭”的，所以根据状态参量对热力学系统所起的作用，可以把它们划分为两大类。

1. 强度量：如温度、压强、拉力、表面张力、密度、电动势、电场强度、磁场强度等等。这类参量的特征是：第一，强度量的大小与系统的总质量多少无关。一个处于热力学平衡态的系统，在保持其平衡不受破坏的情况下被分隔成若干部分，则每一部分的强度量值仍等于分隔前的强度量值。例如用隔板把气缸内气体分隔之后，若平衡不受破坏，各部分的温度仍等于分隔前的温度。第二，一般说，强度量是引起系统状态发生变化的主动因素。就是说，如果系统与外界的某种强度量（如压强）相互有差异，则系统状态可能会发生变化。借用力学概念，强度量可视为广义力。广义力做功将使系统发生变化。显然，系统内各部分强度量有差异就会引起某种“流”，例如温度差引起热量流动，密度差引起粒子流。由此可见系统要达到热力学平衡态，其内部各处强度量必须相等。

2. 广延量：如体积、长度、面积、内能、电量、磁化矢量等等。这类参量的特征是：第一，广延量与系统的总质量成正比。系统某一广延量之值等于系统各部分的该广延量之和。如系统的总体积等于系统各部分的体积之和，在保持同一平衡状态下，质量增加体积也相应增大。反之，质量减小，体积也减小。第二，一般说，广延量是状态变化的被动因素。借用力学概念，广延量可被视为广义坐标，它的变化量就是广义位移。在某强度量作用下引起相应的广义位移，系统就

作了功。但是任何广延量与质量之比是强度量，这类量称为比广延量，如单位质量的体积叫比容，单位质量的内能叫比内能。

状态参量，又可分为外参量与内参量两类。如果参量只决定于外界(环境)的状态而与系统本身性质无关，这种参量称为外参量。例如气体的体积由容器壁位置决定，电容器的电场强度由外电压决定，故体积和电场强度是外参量；如果宏观参量的性质由系统内部分子的特征和运动状态决定，这些参量称为内参量。例如气体压强由气体分子的热运动和粒子间相互作用决定，电介质的电极化强度由分子的电矩的大小及其取向分布所决定，故压强和电极化强度是内参量。但实验表明，当系统达到平衡态后，系统的内参量又依赖于外参量，如气体平衡时压强与体积(外参量)有关，介质的极化强度与外电场有关等等。

既然状态参量代表系统在平衡态下的性质，故对于非平衡系统，各部分的性质往往不能用唯一确定的统一参量来描写。例如，气体在膨胀过程中，各处压强不同，不便说整个气体的压强是多少。为了描述这类非平衡系统，我们可以设想系统被划分成许许多多小部分，每个部分称为一个局域。每个局域在微观上足够大，以致仍可视为一个宏观系统，同时又要求它在宏观上足够小，使得每个局域都可近似地处于平衡状态，称为局域平衡。因而每个局域都可以用一些代表局域宏观性质的宏观参量去描写。这样，尽管整个系统是非平衡的，但因为每个局域的参量是确定的，我们就可以通过适当的数学处理，近似地写出整个系统的各个参量。具体办法后面将要讲到。