

高等学校试用教材

# 热力学与统计物理学教程

李铁盘 李金铭 赵先林 编著

西南交通大学出版社

高等学校试用教材

# 热力学与统计物理学教程

李铁盘 李金铭 赵先林 编著

西南交通大学出版社

· 成 都 ·

## 内 容 提 要

本书根据国家教育部颁发的教学大纲编写,共九章.其中前四章为热力学部分,后五章是统计物理学部分.为了便于读者掌握教材内容,每章末安排有适当习题.

本书可作为师范院校,教育学院等高等学校物理专业的热力学与统计物理学试用教材,也可供其它院校物理专业师生参考.

高等学校试用教材

热力学与统计物理学教程

李铁盘 李金铭 赵先林 编著

\*

出 版 人 宋绍南

责任编辑 林 贞

封面设计 淑 玉

西南交通大学出版社出版发行

(成都二环路北一段111号 邮政编码:610031 发行科电话:7600564)

<http://press.swjtu.edu.cn>

E-mail: cbs@center2.swjtu.edu.cn

成都市报华印装厂印刷

\*

开本: 850 mm × 1168 mm 1/32 印张: 10.5

字数: 264 千字 印数: 1~1000 册

2000年1月第1版 2000年1月第1次印刷

ISBN 7-81057-416-7/O · 022

定价: 22.00 元

# 前 言

在长期从事对中学物理教师培训的过程中,我们发现现有的各类热力学与统计物理学教材不能完全适用于这一教学特点.为此,我们根据国家教育部颁发的教学大纲要求,并考虑到中学物理教师长期从事中学物理教学,具有很强的理解问题及分析问题能力的特点,编写了这本教材.本书包括两个部分,主要阐述热力学与统计物理学的基本规律和基本方法,针对本门课程抽象度高,难于理解的特点,在编写过程中,更加突出了重点和难点部分的剖析,并辅之以适当的例子,深入浅出,通俗易懂,既保留了体系的完整性,又可以使读者容易学习、消化及吸收.

热力学与统计物理学是研究物质热运动的两种基本方法,它们各有特点,又相辅相成,主要阐述物质热运动的本质及基本规律.在此当中,既要注意各部分的独立性,又要能融会贯通,以加深对物质热运动形式的理解.

本书的第一、二、三章及附录由李铁盘编写;第四、五、六章及第九章 1 节由李金铭编写;第七、八章及第九章 2 节由赵先林编写.

本书由刘金海教授主审.

邢红军教授、王再军副教授、来清民副教授和山灵芳副教授对本书的出版给予了很大支持,并提出许多宝贵意见,在此一并致谢.

热切希望各位读者对本书提出进一步修改意见,使之更加适合于教学需要.

编 者

1999 年10 月

# 目 录

|                           |    |
|---------------------------|----|
| 第一章 热力学基础知识.....          | 1  |
| 1.1 热力学研究对象和方法 .....      | 1  |
| 1.2 温 度 .....             | 4  |
| 1.3 物态方程 .....            | 7  |
| 1.4 准静态过程 .....           | 9  |
| 习 题 .....                 | 14 |
| 第二章 热力学的基本定律 .....        | 15 |
| 2.1 热力学第一定律.....          | 15 |
| 2.2 热力学第二定律.....          | 22 |
| 2.3 卡诺定理.....             | 30 |
| 2.4 热力学温标.....            | 31 |
| 2.5 热力学第二定律的数学表述 熵.....   | 34 |
| 2.6 系统熵函数的表达式.....        | 41 |
| 习 题 .....                 | 46 |
| 第三章 热力学函数及其应用 .....       | 49 |
| 3.1 焓及焓判据.....            | 49 |
| 3.2 自由能及自由能判据.....        | 52 |
| 3.3 自由焓.....              | 54 |
| 3.4 麦克斯韦关系.....           | 56 |
| 3.5 基本热力学函数.....          | 67 |
| 3.6 特性函数.....             | 72 |
| 3.7 气体的节流膨胀过程与绝热膨胀过程..... | 75 |

|                              |                          |     |
|------------------------------|--------------------------|-----|
| 3.8                          | 表面的热力学函数 .....           | 79  |
| 3.9                          | 磁介质的热力学性质 .....          | 82  |
| 3.10                         | 热辐射 .....                | 84  |
| 3.11                         | 开放系统的热力学基本等式 .....       | 88  |
| 3.12                         | 平衡条件和平衡稳定性条件 .....       | 93  |
| 习 题 .....                    |                          | 98  |
| <b>第四章 相平衡与相变</b> .....      |                          | 100 |
| 4.1                          | 单元两相系的平衡 .....           | 100 |
| 4.2                          | 液、气二相的转变 范德瓦耳斯等温曲线 ..... | 103 |
| 4.3                          | 二级相变 .....               | 108 |
| 4.4                          | 复相多元系的平衡条件 相律 .....      | 110 |
| 4.5                          | 热力学第三定律 .....            | 113 |
| 习 题 .....                    |                          | 117 |
| <b>第五章 概率理论的若干基础知识</b> ..... |                          | 119 |
| 5.1                          | 引 言 .....                | 119 |
| 5.2                          | 概率理论的主要概念 .....          | 122 |
| 5.3                          | 随机变量的概率分布 统计平均值 涨落 ..... | 127 |
| 5.4                          | $n$ 个随机变量的联合分布 .....     | 132 |
| 习 题 .....                    |                          | 135 |
| <b>第六章 玻尔兹曼统计分布</b> .....    |                          | 137 |
| 6.1                          | $\mu$ 空间 .....           | 138 |
| 6.2                          | 系统的状态 .....              | 143 |
| 6.3                          | 玻尔兹曼的基本假设 .....          | 151 |
| 6.4                          | 经典玻尔兹曼统计分布律 .....        | 153 |
| 6.5                          | 热力学函数 .....              | 159 |

|      |                    |     |
|------|--------------------|-----|
| 6.6  | 玻尔兹曼关系             | 163 |
| 6.7  | 单原子分子理想气体的热力学函数    | 167 |
| 6.8  | 麦克斯韦速度分布律          | 170 |
| 6.9  | 重力场中的理想气体          | 172 |
| 6.10 | 能量均分定理及其应用         | 174 |
| 6.11 | 气体热容的量子理论          | 182 |
| 6.12 | 固体热容量              | 195 |
|      | 习 题                | 202 |
|      | <b>第七章 系综理论</b>    | 204 |
| 7.1  | $\Gamma$ 空间        | 204 |
| 7.2  | 系综理论               | 209 |
| 7.3  | 微正则分布              | 214 |
| 7.4  | 正则分布               | 218 |
| 7.5  | 正则分布的热力学公式         | 227 |
| 7.6  | 非理想气体的状态方程         | 235 |
| 7.7  | 巨正则分布              | 242 |
| 7.8  | 巨正则分布的热力学函数        | 249 |
|      | 习 题                | 257 |
|      | <b>第八章 量子统计学</b>   | 259 |
| 8.1  | 费密—狄拉克分布与玻色—爱因斯坦分布 | 259 |
| 8.2  | 金属中的自由电子气          | 277 |
| 8.3  | 理想玻色气体的性质          | 285 |
| 8.4  | 光子气体               | 293 |
| 8.5  | 声子                 | 297 |
|      | 习 题                | 300 |

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| 第九章 涨落理论.....                     | 303 |
| 9.1 涨落的半热力学理论 .....               | 303 |
| 9.2 布朗运动理论 .....                  | 309 |
| 习 题.....                          | 315 |
| 附录 有关数学问题.....                    | 316 |
| (一) 证明两个偏导数公式 .....               | 316 |
| (二) 排列与组合问题 .....                 | 318 |
| (三) 几个定积分的值 .....                 | 320 |
| (四) 玻色—爱因斯坦积分 .....               | 322 |
| (五) 费密—狄拉克积分 .....                | 323 |
| (六) 半径为 $R$ 的 $n$ 维球的体积与表面积 ..... | 324 |

# 第一章 热力学基础知识

## 1.1 热力学研究对象和方法

### 1. 热力学系统

热力学是理论物理学的一个重要组成部分,是研究物质世界与有关热现象的规律的科学.我们知道温度是表示物体冷热程度的物理量,当物体的温度发生变化时,物体的许多性质也将发生变化.这些与温度有关的物理性质的变化,称为热现象.而由观察和实验总结出来的热现象规律,构成热现象的宏观理论,称为热力学.由于热现象是组成物质的大量粒子集体运动的表现,因此热力学所研究的对象是由大量粒子组成的宏观客体,我们称之为热力学系统,简称系统.作为研究的对象,任何部分物质世界都可以称为系统.例如,一瓶气体,一杯冰和水的混合物,一台蒸汽锅炉等,都可构成一个系统.从以上的举例可见,既然把系统作为研究对象,它总是一部分有限的物质,因而有一个真实存在的或想象中的界面,把系统与周围分隔开来,如一瓶气体,界面就是瓶壁的内表面,这个界面当然是真实的,但对于界面,不一定要求其本身的形状和它所包围的体积固定不变,如膨胀中的气体的界面显然是变化的.系统的界面把空间分成了两部分:一部分是界面以内的部分,这是系统的本身;一部分是界面以外的部分,相对于系统而言,它是系统的外界.一般来说,这两部分是互相影响的,通常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.不论系统内部的情况如何,可按加在系统上的外界条件,对系统进行分类:①与周围

环境没有任何相互作用的系统称为孤立系统。严格地讲,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以忽略时,可近似地看成孤立系统。②与周围环境没有物质交换但有能量交换的系统,称封闭系统。如装在容器中的气体系统,由于器壁的封闭,使气体与外界没有物质交换,但有能量交换,是封闭系统的一个例子。③与周围环境既有物质交换,又有能量交换的系统称开放系统。如某液体盛于开口容器中,由于液体分子既可以蒸发,又可以重新凝结,因此液体系统与周围环境既有物质交换,也有能量交换,是开放系统的一个例子。

## 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。如对某一气体系统而言,热力学不关心单个气体分子的运动状态,而关心的是大量气体分子总体所反映的宏观物理性质及其随时间的变化过程。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的状态。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量称为状态参量。状态参量又可分为内参量和外参量两大类: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,是系统的外界条件。一般来说内参量与外参量的划分不是绝对的,而视系统与系统的外界位置而定。例如仅把汽缸中的气体看成所研究的系统,活塞可看成外参量,气体的压强为内参量,如把活塞也包括在研究的系统中,则活塞是内参量,外界加在活塞上的压强可看成外参量。

## 3. 热力学系统的平衡态

一个孤立的热力学系统,若初始时,系统的状态参量在空间的各部分有不同的值,随着时间的变化,系统的状态达到了另一状态,此后系统的状态不再发生变化,我们把这个状态称为系统的热力学平衡态,否则称为非平衡态。

对于孤立系统的平衡态,作几点说明:

(1) 当系统处于热力学平衡态时,它的宏观性质在平衡态下虽然不再随时间发生变化,但从微观角度来看,组成系统的微观粒子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随时间变化,因此热力学的平衡状态是一种动平衡,称为热动平衡。

(2) 如果孤立系统开始处于非平衡状态,经过一定的时间之后,才能达到平衡态。把系统从非平衡态过渡到平衡态的过程称为弛豫过程,并把该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和弛豫机制决定。

(3) 在平衡状态下,系统宏观物理量的数值仍会发生涨落,对于宏观的物质系统,这种涨落是极其微小的,从而可忽略。因此,在热力学中不考虑这种涨落。

(4) 当热力学系统处于平衡状态时,其宏观物理量的数值是确定的,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,这些宏观量不可能都是独立变量,可选择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可表示为它们的函数。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,其它的宏观变量即可表达为状态参量的函数,称为状态函数。

#### 4. 改变系统状态的方式

当系统处于热平衡时,本身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. 系统与外界的作用可分为三种类型: 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. 例如用烙铁熨衣服的过程, 把热烙铁放在被熨的衣服上时, 经过一段时间后发现, 我们所研究的系统(烙铁)与外界(衣服)的状态都发生了变化, 但烙铁与衣服之间没有宏观功发生, 由于烙铁与衣服的接触, 二者之间传递了或交换了某种会导致二者的状态发生变化的东西, 我们把在系统与外界不作宏观功的情况下, 利用系统与外界的直接接触以改变系统的状态的方式称为热交换. 而在交换过程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, 称之为热量. 所谓热量就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换, 称为物质转移的相互作用. 例如水的蒸发、冰溶解为水等. 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, 所得结果可以推广到开放系统.

## 1.2 温 度

在热力学中温度是最基本的热力学量之一, 通俗地讲温度是表示系统冷热程度的物理量. 温度概念的建立和测量都是以热平衡现象为基础的, 要正确地、定量地表示出物体的温度, 必须对温度的概念做一个严格的科学定义.

假设有  $A$ 、 $B$ 、 $C$  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  $C$  也相互处于热平衡,则系统  $B$  与系统  $C$  热接触时,两者的热平衡状态也不会被破坏,二者也必定相互处于热平衡,这种热平衡的传递性,称为热力学第零定律.可表示为:  
 $A \sim B, A \sim C, \rightarrow B \sim C.$

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,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,温度是表征两系统相互热接触是否会保持热平衡的一个物理量.如果两系统的温度相等,热接触时,二系统的热平衡不会被破坏,互相保持热平衡;如果两系统的温度不相等,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.由普通物理知道,温度是表征热平衡态的系统其物质分子热运动强度的物理量,两个系统的温度相等,表示它们的分子热运动强度相同,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,相互接触时热平衡会破坏.两个系统发生热接触会发生热量的传递,靠吸收正值的热量使能量获得增强系统,称为较冷的系统,即温度较低的系统;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系统的温度有相同的数值,于是比较各个系统的温度高低时,并不需要将各个系统直接接触,只需取一个作为标准的物体,将它分别与物体接触即可.这个标准物体除了某一个状态参量外,其余参量都保持不变,只让这一状态参量随这一物体的温度而变.如果这一状态参量是变化的、单调的,便可用适当的方式通过这一状态

参量的数值来标示温度,这个经过标示的物体就是温度计.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.将温度计与被测物体相接触达到热平衡,温度计所表示的温度,便是被测物体的温度,这就是测温原理.需要说明的是温度计的热容量要小,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.

① 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.为了给出温度的数值,应当规定温标,以前曾把在标准大气压强下,溶解着的冰的温度定义为  $0^{\circ}$ ,水的沸腾温度定义为  $100^{\circ}$ ,中间分为 100 等份,这种温标称为摄氏温标,以  $t$  表示,单位为摄氏度(符号为  $^{\circ}\text{C}$ ).这里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,使其上两点(水的冰点和水的沸点)与水银温度计的两点相对应,然后也作等分的刻度,则此温度计对某一温度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,所测得的温度数值与所选用的测温物质及测温物理特性有关.

第二种温度计是气体温度计,当气体充分稀薄时,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温度计复杂,操作修正工作也麻烦,我们只讨论定容温度计.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.具体规定为: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,开是理想气体的温度单位,(符号为 K),其量值等于摄氏度,令  $p_{tr}$  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,按理想气体温标,待测系统任一状态的温度  $T$  可表示为:

$$T(p) = 273.16 \times \frac{p}{p_{tr}} \quad (1.1)$$

此式为定容气体温度计确定温标的公式。

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  $T$  之间的转换关系为:

$$T = t + 273.15 \quad (1.2)$$

理想气体温标所能测量的最低温度为 1K,因为在比这更低的温度下不能存在任何理想气体了。因此,在理想气体温标中,零度即  $T = 0$  只有形式上的意义。可以证明存在有与测温物质及测温物理特性无关的热力学温标。热力学温标是根据热力学第二定律建立的,同时可知理想气体温标与热力学温标是相一致的。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。

### 1.3 物态方程

前已指出,一个处于热平衡状态的系统,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,而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, 可表示为:

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

或表示为隐函数的形式

$$f(p, V, T) = 0 \quad (1.4)$$

(1.4) 式就称为均匀系统的物态方程, 具体函数关系视不同的物质而异.

在热力学中, 只知道压强  $p$ , 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. 要获得物态方程的具体形式, 要由实验测定, 不可能由热力学理论推导出来; 或者是根据物质的微观结构, 应用统计物理的方法从理论上推导出来.

理想气体的物态方程为:

$$pV = nRT \quad (1.5)$$

式中,  $n$  为气体的摩尔数,  $R$  为普适气体常量, 其值等于  $8.31 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ .

对于非理想气体, 比较简单的常用物态方程为范德瓦耳斯 (Van der Waals) 方程, 对于 1 摩尔的某种气体, 形式如下:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \quad (1.6)$$

其中,  $a, b$  为修正常量, 对于不同种类的气体有不同的数值. 在热力学中, 知道系统的物态方程是很重要的. 这是因为, 利用热力学量之间的函数关系可把一些不能直接测量的热力学量与物态方程联系起来, 如果知道物态方程, 就能知道那些不能直接测定的热力学量.

下面介绍几个与均匀系统物态方程有重要关系的物理量.

$$\text{定压膨胀系数: } \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (1.7)$$

它反映了固定压强时, 体积随温度变化的情况.

$$\text{定体压强系数: } \beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V, \quad (1.8)$$

它反映了体积固定时, 压强随温度的变化.

$$\text{等温压缩系数: } \kappa = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (1.9)$$

其中, 负号表示在温度恒定的条件下, 加大压强系统的体积变小.

可以证明以上三个系数之间存在着如下关系:

$$\alpha = \kappa \beta p \quad (1.10)$$

## 1.4 准静态过程

### 1. 准静态过程

前面我们讨论了平衡状态的状态参量, 引进了温度的概念, 并讨论了温度与状态参量之间关系的问题. 热力学系统的状态随时间的变化称为热力学过程. 在热力学过程中, 系统的状态不断发生变化, 设系统由一个平衡状态开始变化, 状态的变化必然使平衡态受到破坏, 需要经过一定的时间才能达到新的平衡状态. 在实际过程中, 往往在新的平衡态达到以前又继续了下一步的变化. 这样, 在实际过程中往往经历了一系列的非平衡状态. 在热力学过程中, 一个重要的过程是准静态过程. 准静态过程是指过程进行得非常缓慢, 以至系统在过程中所经历的每一个状态都可以看作是平衡状态的理想过程. 然而, 一个实际的过程如果进行得足够缓慢, 就可以近似看作准静态过程. 例如用活塞压缩汽缸内的气体, 因此, 靠近活塞的气体分子来不及疏散, 靠近活塞的气体压强便大一些, 缸内的压强不再是均匀的, 所以实际过程中的每一个中间态都不