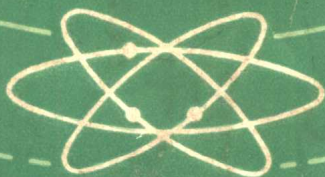


—高等学校教材—

热力学与统计物理

李 卫编



上海科学技术出版社

高等学校教学用书

热力学与统计物理

李 卫编

上海科学技术出版社

高等学校教学用书

热力学与统计物理

李 卫编

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路 450 号)

新华书店上海发行所发行 上海商务印刷厂印刷

开本 787×1092 1/16 印张 11 字数 267,000

1983 年 12 月第 1 版 1983 年 12 月第 1 次印刷

印数: 1—5,500

统一书号: 15119·2297 定价: (科五)1.15 元

内 容 提 要

本书分热力学与统计物理两编:热力学包括基本概念,热力学第一、二定律,热力学函数和热力学应用等五章;统计物理包括基本概念,经典统计,量子统计和涨落现象等四章。本书特点在于尽量考虑工科学生特点,运用与专业有关的物理模型来表述基本物理概念,清晰明了,数学推导简明扼要。

本书是半导体物理及器件专业基础教材,也可供其他工科专业师生参考。

出版说明

根据国务院关于高等学校教材工作分工的规定，我部承担了全国高等学校工科电子类专业课教材的编审、出版的组织工作。从一九七七年底到一九八二年初，由于各有关院校，特别是参与编审工作的广大教师的努力和有关出版社的紧密配合，共编审出版了教材 159 种。

为了使工科电子类专业教材能更好地适应社会主义现代化建设培养人才的需要，反映国内外电子科学技术水平，达到“打好基础，精选内容，逐步更新，利于教学”的要求，在总结第一轮教材编审出版工作经验的基础上，电子工业部于一九八二年先后成立了高等学校《无线电技术与信息系统》、《电磁场与微波技术》、《电子材料与固体器件》、《电子物理与器件》、《电子机械》、《计算机与自动控制》，中等专业学校《电子类专业》、《电子机械类专业》共八个教材编审委员会，作为教材工作方面的一个经常性的业务指导机构，并制定了一九八二~一九八五年教材编审出版规划，列入规划的教材、教学参考书、实验指导书等共 217 种选题。在努力提高教材质量，适当增加教材品种的思想指导下，这一批教材的编审工作由编审委员会直接组织进行。

这一批教材的书稿，主要是从通过教学实践、师生反映较好的讲义中评选择优和从第一轮较好的教材中修编产生出来的。广大编者、各编审委员会和有关出版社都为保证和提高教材质量作出了努力。

这一批教材，分别由电子工业出版社、国防工业出版社、上海科学技术出版社、西北电讯工程学院出版社、湖南科学技术出版社、江苏科学技术出版社、黑龙江科学技术出版社和天津科学技术出版社承担出版工作。

限于水平和经验，这一批教材的编审出版工作肯定还会有许多缺点和不足之处，希望使用教材的单位、广大教师和同学积极提出批评建议，共同为提高工科电子类专业教材的质量而努力。

电子工业部教材办公室

前 言

本教材系由《电子材料与固体器件》教材编审委员会《半导体物理与器件》编审小组评选审定,并推荐出版。

该教材由北京工业学院李卫担任主编,天津大学朱履冰担任主审。编审者均依据《半导体物理与器件》编审小组审定的编写大纲进行编写和审阅的。

本课程的参考教学时数为 50 学时,其主要内容为热力学与统计物理两部分:热力学部分包括基本概念,热力学第一、二定律,热力学函数及热力学的应用。其中热力学的应用属选学内容,可以根据实际需要任选一部分讲授。统计物理部分包括基本概念,三种统计法和噪声。三种统计法中的玻色-爱因斯坦统计法也属选学内容。凡属选学部分在目录中标题前均加“*”号,在文中则用小号字体排印。另有附录介绍排列、组合、几率、斯提令公式等数学工具,以便于参考。

编者认为在大学里帮助学生养成读课外书的习惯是培养自学能力的一个很重要的方面,因而在每章后所附参考资料是想让学生选读的,希望老师给予指导,同时编者有意在后几章加了一些必需读些指定的材料才能做得出的习题,目的就不仅是给学生介绍一些教材中所不包括的内容,而且是希望这对学生读书自学也是一个促进。

本课程在工科需要它的各专业开设是为后续课程提供一些理论基础,因而在选材方面就以此为取舍标准(当然教学时数也是一个限制因素),所以或多或少地要牺牲一些学科本身的系统性。例如:最终还是没能把系综理论安排到大纲中去。

参加本教材的审阅工作的还有天津大学的李唯明同志,其他兄弟院校同志也对本书提出宝贵意见,这里表示诚挚的感谢。由于编者水平有限,书中不可免还存在一些缺点和错误,殷切希望广大读者批评指正。

编 者

目 录

出版说明

前言

绪论	1
§ 0-1 发展简史	1
§ 0-2 宏观的描述方法与微观的描述方法	2

第一编 热 力 学

第 1 章 热力学基本概念	5
§ 1-1 热力学系统	5
§ 1-2 系统的状态	6
§ 1-3 热平衡 温度 *温标	7
§ 1-4 物态方程	14
§ 1-5 热力学过程和过程的可逆与不可逆性	19
*§ 1-6 关于全微分与线积分的复习	21
第 2 章 热力学第一定律	25
§ 2-1 保守力与非保守力 能量守恒	25
§ 2-2 功	26
§ 2-3 热量 热功当量	30
§ 2-4 热力学第一定律 内能	32
§ 2-5 热力学第一定律的应用	33
第 3 章 热力学第二定律	46
§ 3-1 热力学第二定律	46
§ 3-2 卡诺定理	49
§ 3-3 热力学温标	51
§ 3-4 克劳修斯不等式	53
§ 3-5 熵	56
§ 3-6 熵增原理 热寂说的批判	61
第 4 章 热力学函数	68
§ 4-1 独立变量的选择	68
§ 4-2 焓 自由能 吉布斯函数	70
§ 4-3 麦克斯韦关系 吉布斯、亥姆霍兹方程	72
§ 4-4 热动平衡判据及条件	76
§ 4-5 化学势 相平衡条件	79
*第 5 章 热力学的应用	82
§ 5-1 相律	82
§ 5-2 化学平衡 质量作用定律	85
§ 5-3 绝热去磁以获得低温 热力学第三定律	87
§ 5-4 热辐射问题	89

第二编 统计物理

第6章 统计物理基本概念	93
§ 6-1 分子运动论 统计力学	93
§ 6-2 相空间	95
§ 6-3 微观态与宏观态	96
§ 6-4 热力学几率	98
§ 6-5 最可几分布	101
§ 6-6 熵的统计意义	103
第7章 经典统计	108
§ 7-1 麦克斯韦-玻耳兹曼函数	108
§ 7-2 配分函数与诸热力学函数	109
§ 7-3 麦克斯韦分子速度分布律	112
§ 7-4 内能与熵	117
§ 7-5 气压方程	118
§ 7-6 能量均分原理	119
第8章 量子统计	122
§ 8-1 预备知识	122
§ 8-2 粒子按不同量子态的分布	123
§ 8-3 费米-狄拉克统计	125
§ 8-4 电子的平均能量与比热	136
§ 8-5 热电子发射	139
*§ 8-6 玻色-爱因斯坦统计	143
*§ 8-7 光子统计 普朗克黑体辐射公式	145
第9章 涨落现象	150
§ 9-1 布朗运动	150
§ 9-2 噪声——散粒噪声与热噪声	154
附录	
I 排列 组合 几率	159
II 阶乘的计算 斯提令公式	163
III 积分 $\int_0^{\infty} x^n e^{-ax} dx$ 的计算	165
IV 误差函数简表	169
V 常用常数表	169

绪 论

§ 0-1 发展简史

恩格斯在《自然辩证法》中写到：“在实践上发现机械运动可以转化为热是很古的事情，甚至可以把这种发现看做人类历史的开端。即使是工具和动物驯养的发明在先，但是人们只是在学会了摩擦取火之后，才第一次迫使某种无生命的自然力替自己服务。”[⊖] 机械运动产生热，是人类控制自然力发展进程的一方面，另一方面，是把热转化为机械运动，如果略去细节，应当说到 1705 年才真正实现。在这一年出现了第一部实用的蒸汽机，到 1768 年为瓦特(J. Watt)所完善。在人类控制自然力的发展史上，这又是一次重大的突破。

关于热的理论，在物理学方面，第一件重要的发明是温度计。由于温度计的发明，才可以对温度进行测量，从而把热现象的研究建立在实验基础之上，明确地区分开温度和热量这两个概念。

对于热的本质的正确认识，直到十九世纪才解决。十七、十八世纪对这个问题的不同看法一直是存在的。一种看法即是所谓“热质说”，认为热是一种可以透入一切物体之中的、不生不灭的物质；一种看法是所谓“热的运动说”，即认为热是一种运动的表现。在十七世纪主张热的运动说的代表人物有牛顿、波义耳等；主张热质说的有布莱克(J. Black)等人。第一次明确地区分开温度和热量两个不同概念的就是布莱克。

对于解决“热的本质”问题具有判决性的研究工作，是伦福德(C. Rumford 也名 B. Thompson)在 1798 年完成的。他发现在钻炮膛时要发生大量的热，只要不断地使钻头与金属摩擦，热就能不断地产生，这用热质说是很难解释通的。经过一系列的实验和分析，伦福德得出结论：热来源于运动。

在英国，焦耳从 1840 年开始做了一系列周密的实验，研究了机械的、电的、化学的能量与热的能量之间的转换，测定了热功当量，给出 $1 \text{ 卡} = 4.154 \text{ 焦耳(J)}$ 的结果。焦耳的工作为能量守恒定律，即热力学第一定律，建立了可靠的实验基础，这时能量守恒的观点才被普遍接受。热力学第一定律的建立，对于不能制成第一类永动机(即不需要任何能源供给能量，就可以不断地做功的机器)给予最后的判决。

现代热力学的奠基人之一萨迪·卡诺(Sadi Carnot)，在 1824 年提出有名的“卡诺循环”，以讨论热机的效率，但是，他的推理是建立在错误的热质说基础之上的。自热力学第一定律被人们公认之后，为了使卡诺的论证建立在一个正确的基础之上，克劳修斯(R. J. Clausius)和开尔文(W. T. Kelvin)在 1850 年左右，分别提出一个新的原理，即热力学第二定律。

此后，再一个重大的发现，是 1912 年由能斯特(W. Nernst)提出的热力学第三定律。

抛开技术上的应用不谈，就归纳实验事实而建立起来的宏观热学理论而言，其发展梗概即如上述。

热学的微观理论，大约在十八世纪初才开始发展。较早试图以分子运动的观点解释一

⊖ 恩格斯：《自然辩证法》，人民出版社，1971 年版，[论文]热，91 页。

些现象和规律的,是贝尔努意(D. Bernouilli)。他在1738年曾根据“气体的压强起源于气体分子对器壁的撞击作用”,而导出了波义耳定律。分子运动论的大发展约在十九世纪中叶,在这个时期,计算了分子运动速度,提出了平均自由程的概念,并解释了输运现象等等。发展电磁场理论的麦克斯韦(C. Maxwell),在1860年第一次发表了“分子速度分布律”。玻耳兹曼(L. E. Boltzmann)在1872年提出了H定理,讨论了一个物理系统趋向平衡状态的自然趋势,给“熵”以统计意义;1876年他又导出了有名的输运方程。

克劳修斯、麦克斯韦和波尔兹曼是分子运动论的主要奠基人。他们工作的重要意义,在于把统计概念引入物理学,在宏观与微观之间建立起一座联系的桥梁。以后进一步的发展是统计力学的建立。1902年,吉布斯(J. W. Gibbs)在其著作《统计力学基本原理》中,把波尔兹曼和麦克斯韦所创立的统计方法,推广成为系统的理论。并创立了统计系综的方法。从原则上说,用此方法,能根据一给定系统的微观组成部分的纯力学性质,计算出该系统的全部热力学函数。

1900年在物理学史上是具有重要意义的一年,这一年普朗克(M. Planck)因研究黑体辐射创立了量子理论。这是一场对传统物理观念的挑战。此后不久,1905年爱因斯坦(A. Einstein)通过“光电效应”的研究以及1923年康普顿(A. H. Compton)通过X射线散射的研究确立了“辐射量子”——光子的存在。1924年玻色(S. N. Bose)和爱因斯坦建立了“玻色-爱因斯坦统计”,这一工作是玻色想从光子气模型导出黑体辐射定律开始的,包含在他使用的方法中最根本的一个思想就是“光子是不可区分的”。1925年泡利(W. Pauli)提出著名的不相容原理,随后费米(E. Fermi)在1926年证明受不相容原理限制的粒子系统遵从另一种统计规律,由于这一结果同时为狄拉克(P. A. M. Dirac)发现,所以称这种统计规律为费米-狄拉克统计。1928年索末菲(A. J. W. Sommerfeld)应用费-狄统计于金属中的电子,从而发展了金属电子论,取得了很大成功,差不多全部由传导电子所引起的金属性质都能得到解释。至此,我们已提到三种统计方法:一种是麦克斯韦-玻耳兹曼所建立的统计,由于它是基于经典力学,因而称为经典统计;其余两种为玻色-爱因斯坦统计与费米-狄拉克统计,因为它们是基于量子理论而统称为量子统计。实质上,麦-玻统计是量子统计的经典近似。1940年泡利证明了自旋为整数(包括零在内)的粒子服从玻-爱统计;自旋为半整数的粒子服从费-狄统计。到现在为止,还没有发现在此之外的统计法。

以上仅介绍了热力学与统计物理发展史的大致轮廓。有些问题,如涨落现象、低温现象等的研究历史,此处从略。建议读者在“绪论”后所附参考资料中选择一些自学,这对于开阔我们的眼界是有益的。

§ 0-2 宏观的描述方法与微观的描述方法

热力学和统计物理都是研究有关热现象的理论。热力学是宏观理论,统计物理是微观理论,两者不同之处在于采用了不同的出发点,因而也就决定了采用不同的处理方法。

在宏观理论方面,大约有如下特点:

- ① 它完全不考虑物质的微观结构。
- ② 用来描述被研究对象状态的物理量,都是可以直接测量的宏观量。
- ③ 它的全部理论支柱是热力学第一、第二、第三定律。这三个定律是通过无数次观察

与实验总结出来的基本规律,具有高度的可靠性与普遍性。

④ 以三个定律为依据,进行逻辑推理(数学运算也包括在内),可以找到物质特性之间的关系,这些关系象它们据以导出的基本定律一样,也是可靠与普遍的,适用于一切物质。但正是由于它具有普遍性,因而不能对特定物质的具体性质做出推断。这些性质必须由实验提供。

举例说明:对于一瓶气体,首先,我们是把它当作一个连续体,而不是当作不连续的分子集团来处理。从这个宏观的角度来描述它的性状时,使用的物理量包括:质量、体积、密度、压强、温度以及各种特性常量(例如:比热、压缩率、热导率、介电常数等等)。这些量都是直接可测的。其次,当我们提到压强时,指的是连接于气瓶上的压力计的读数;提到温度时,指的是与气体接触的温度计的读数,而不去追问这些值与分子运动有什么关系。

根据热力学第一、第二定律,不难推论出定压热容量 C_p 与定容热容量 C_v 之间的关系:

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T,$$

式中 T 、 V 、 p 分别代表温度、体积、压强。尽管有此关系,但不能进一步求得某种物质的 C_p 、 C_v 的具体数值,因此,不得不求助于实验,量出恒温下压强与体积的关系,及恒压下体积与温度的关系,以决定 $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$ 和 $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$, 再测出 C_p , 以算出 C_v 来(从实验的角度来说,测 C_p 比测 C_v 容易实现)。对于理想气体,根据 $pV = RT$, 由上式可求得 $C_p - C_v = R$, 然而, $pV = RT$ 也是由实验得到的结果。

现在再来看微观理论的特点:

① 它是以物质由分子、原子等微观粒子组成为出发点;同时,还要对这些微观粒子的运动规律做出一定的假设,例如,假定它们服从牛顿力学或量子力学等等。

② 它的目的是根据微观粒子的运动来解释物质的宏观性质,也就是说,它的目的不是预言微观粒子的个体行动,而在于它们的集体表现。

③ 描述微观个体的物理量,一般不能直接测量,例如不能测量分子的坐标和速度。

④ 要把不能直接观测的微观粒子的个体运动与它们的集体表现(可直接观测的宏观现象)联系起来,必须用统计方法,即把宏观量解释为微观量的统计平均值。

以上几点,并不难从推导气体压强公式的方法里看出来。这里不对统计方法进行具体的讨论,只对宏观量的统计性质再做一些说明。

我们以气体的密度为例来说明宏观量的统计性质。就同一种气体来说,气体的密度反映着单位体积内气体分子的数目。以 n 代表单位体积内的分子数,则小体积 dV 内的分子数应为 ndV 。既然分子是在不停地运动着,那么,由于运动分子出入于体积 dV , 所以其中的分子数就不是固定不变的。要使 n 有稳定的数值,必须满足体积 dV 相对于分子大小来说,是足够大,能容纳大量的分子;同时,观察时间从微观方面来说,要足够长,即能包括多次的分子碰撞。只有这样,才能使分子运动造成的分子数密度起伏的影响,变得不明显。正是由于这种起伏不定,才使得宏观密度具有统计的性质,即它是变动中的分子数的统计平均值。

“ dV ”从物理意义上来说,代表的是一个微小的体积,这个“小”要理解为宏观上的小,是相对于整个被研究对象的体积而言的,否则不能显示出所表示的是空间某“点”处的密度。

至于时间方面,宏观上又要求观察时间足够短,以保证能发现宏观量随时间的变化。这样,空间上和时间上就满足了两条——空间:宏观小而微观大;时间:宏观短而微观长。

我们观察到的宏观物理量,能代表空间为某点、时间为某时刻的值。这就某一观测来说是如此,但统计物理要解释的宏观性质,应是在一定的宏观条件下,大量观测数值的平均结果,即统计物理所要求的统计平均值,是在一定的宏观条件下,对一切可能的微观运动状态的平均值。由于每一次观测是在微观长时间内进行的,微观运动状态已经有了很大变化,所以每一次观察的结果,近似等于一切可能的微观运动状态的平均值。

为了有数量上的概念,下面举一个具体的例子。已知:在 0°C 和一个大气压下, 1cm^3 体积中气体的分子数为 2.7×10^{19} 个,一秒钟内要相互碰撞 10^{29} 次。如果取一个小体积为 10^{-9}cm^3 ,这在宏观方面是足够小了,但其中仍含有 $2.7\times 10^{19}\times 10^{-9}=2.7\times 10^{10}$ 个分子,从微观方面看来,数目还是足够大的。如果宏观时间要短,取 10^{-6} 秒是足够短了,但在 10^{-9}cm^3 的体积内分子仍会碰撞 $10^{29}\times 10^{-6}\times 10^{-9}=10^{14}$ 次,这在微观方面也是足够长了。这就是说,空间和时间上的要求条件是能实现的。

总之,由于统计物理是以物质由微观粒子组成这一认识出发的,所以它更能洞察物质内在的性质和规律。又由于它应用统计方法,使得在大量粒子的个体运动与集体表现之间建立了联系,因而它能对宏观的现象和规律做出微观的解释。

参 考 资 料

- [1] 王竹溪:《热力学》,高等教育出版社,1955年版,诸论。
- [2] 王竹溪:《统计力学导论》,第1章§1-4。
- [3] 福瑞德里许·洪德著,黄席棠译:《热学理论》,科学出版社,1956年版,导言及附录——热学历史摘录。
- [4] Paul S. Epstein, *Textbook of Thermodynamics*, pp. 27~34.
- [5] R. K. Pathria, *Statistical Mechanics*, pp. 1~9.
- [6] M. v. 劳厄著,范岱年、戴念祖译:《物理学史》,商务印书馆,1978年版,第7~9章。
- [7] 乔治·伽莫夫著,高士折译:《物理学发展史》,商务印书馆,1981年版,第4章。
- [8] 弗·卡约里著,戴念祖译:《物理学史》,内蒙古人民出版社,1981年版,有关17~20世纪各时期的热学部分。

第一编 热力学

第 1 章

热力学基本概念

§1-1 热力学系统

在热力学中,可以把系统理解为:作为研究的对象,任何一部分物质世界都可以称为系统(有时也称为“体系”)。一瓶气体,一杯冰和水的混合物,自地而上升的一团空气,一副热电偶,一空腔中的热辐射,以至一台蒸汽锅炉,等等,都可构成一个系统。从上面所举的这些例子中可以看出,既然作为研究的对象,一个系统总是一部分有限量的物质,因而总是有一个真实存在的或想象中的界面,把它们与周围分隔开来。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;但一团正在上升的空气的界面就必须加以想象。对界面,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。总之可以说: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,即是它所包含的系统本身;一部分是以外的部分,相对于系统而言,称之为外界或环境。一般说来,这两部分之间是互相影响的。系统与外界之间可以经过界面交换热,交换功,也可以交换物质,如流体的流入与流出。

按物质或能量(热与功)交换的情况不同,可以将系统分为以下几种类型:

- ① 开放系统——系统与环境之间既有能量交换,也有物质交换。
- ② 封闭系统——系统与环境之间只有能量交换,没有物质交换。
- ③ 孤立系统——系统与环境之间既无能量交换,也无物质交换。

造成这种区别的原因,显然关系到界面的性质,现将几种界面说明如下:

① 绝热壁——理想的绝热壁不允许任何热量以任何方式(传导、对流、辐射)通过。例如,一个制做精良的杜瓦瓶,可近似满足以上条件。

② 透热壁——与绝热壁正好相反,它允许热量传递。例如由于金属是良导热体,故薄金属壁可以做为理想的透热壁。

③ 半透膜——是一种具有如下性质的界面:只允许某种物质通过它,却不允许另一种物质通过它,即有选择性地允许某些物质通过。这在研究某些溶液或混合气体组成的系统时是有用的。很多生物组织具有这种性质。

④ 孤立壁——即孤立系统的界面,它阻止系统与环境之间一切相互作用的发生。关于界面隔热的问题,前面已经说明了,但若要使系统与环境间不能交换机械功,则壁必须是刚性的,不能发生任何形状或体积的变化,即不能发生位移。在一般情况下,可认为刚性绝热壁足可使一系统孤立。但是,如有特殊要求需要考虑隔离电或磁等的作用时,则应采取专门的屏蔽措施。值得注意的是,唯一难排除的是重力的影响,没有什么材料能隔离重力的作用。因此,只有在所讨论的问题与重力无关,或重力影响小到可以忽略的情况下,才能认为把重力的效应排除在外了。

§ 1-2 系统的状态

为了叙述上的方便,以下的讨论,先只限于一种简单的系统,即系统的各部分完全均匀一律,我们称之为均匀系或单相系。例如,气体就是一个单相系[⊖]。

绪论中曾提到,在热力学中,是用可直接测量的宏观量来描述被研究对象(系统)的。这些量,诸如体积、质量、温度、压强以及在“理化常数手册”中常见的一些特性常数(如热导率、膨胀系数、粘度、介电常数、折射率等等),可以统称为系统的性质。当这些性质都有一确定的值时,我们就说系统处于一定的状态;当发现某个性质发生了变化,就说系统的状态发生了变化。总之,这些性质确定了系统的状态,更明确地说,这些性质确定了系统的宏观状态。这样看来,一个系统的状态似乎只有所有性质的值都确定之后,才能确定。但其实不然,由于这些性质并不都是彼此独立的,它们之间存在着依赖关系(包括能用公式表示的函数关系,以及实测的数据表格或实验曲线在内),因此,描述一个系统的状态,只选取有限数目的性质(或称这些性质为热力学变量、热力学坐标、或态参量、态变量等)也就够了。至于选取哪几个才合适,这要视所研究的对象和问题来定,这一问题将在§ 1-4“物态方程”中继续讨论。

1. 平衡态 当我们说到系统的某些性质时,例如说某一瓶气体的压强为若干帕斯卡(Pa),或温度为多少摄氏度(°C),无形中就包含着一个前提:瓶中气体的压强处处是一样的,温度各点都是相同的。不然,这种说法将变得毫无意义。系统的宏观性质处处一致的状态,我们称之为“平衡态”。由此看来,上述确定系统状态的方法,只适用于平衡态。经验告诉我们,当没有外界影响时,也就是说,当外界环境对系统既不作功,也不传热的时候,系统在足够长的时间里,必定会趋向一个最终的、宏观性质不再随时间变化的状态,即“平衡态”。只要不再受外界的影响,这种状态能长久地保持下去。不受外界影响的系统,具有自动地向平衡态过渡的趋势,这是一个自然界的普遍规律。系统到达平衡态以后,其中各点的性质(如压强、温度等)既不因地点不同而不同,也不随时间发生变化,这完全是从宏观上看到的现象。从微观的角度来看,这种平衡态表明,尽管分子在不停地运动,但其集体表现(宏观上的效果)则不变。在适当的条件下,确实可观察到某些性质自发地在平衡值附近呈现一定程度的起伏,这种称为“涨落”的现象,即是分子运动存在的明证(这个问题不属于宏观的热力学范围,在后面统计物理部分,专有一章讨论)。由此看来,热力学的平衡态实为一动态平衡。为了把这种动态平衡与单纯的静止平衡加以区别,故称其为“热动平衡”。

热力学主要研究处于热动平衡状态的系统。

2. 平衡条件 上面的讨论只限于一个单相系。如果系统是一个复相(或称多相)系,那么,它的平衡态应如何描述呢?所谓多相系,系指一个系统可以被分成几个均匀的部分,几

⊖ “状态”一词,在物理学中还有另一种用法,即表示物质存在的各种凝聚态。必须注意的是,不要把常见的三态(即气态、液态和固态),与此文中所用“状态”一词相混。因此,对于本文中所谓“状态的变化”,不能理解为熔化、凝固、蒸发、升华之类的物质凝聚态的变化。在热力学中,把内部均匀一致的某种凝聚态称为“相”(如固相、液相、气相),从而把熔化、蒸发等等称为“相变”。但应注意,相与相之间存在着界面,在界面两边的物理性质或化学性质互不相同。例如,油混于水,虽同属液体但仍为两相。又如多种固体物质相混合时,一般说来,有多少种固体物质就有多少相(互相溶解形成固溶体情形除外)。气体就只有一个相。在后面*第5章中还要讨论相变问题。

个部分之间有界面,界面两侧的性质是明显不同的。每个均匀部分称为一“相”。例如,在一个由液体和它的蒸汽所组成的多相系中,液体是一个相,蒸汽是另一个相;又如,在油水混合的系统中,由于油和水之间有明显界面,也属两相。平衡态每一相内部的诸性质,各点是均匀一致的,每相的状态各用其自身的诸性质描述;但是当整个系统处在平衡状态时,描述各相的性质并非彼此独立,它们之间要满足一定关系,即平衡条件。其平衡条件有四种,即:

① 力学平衡条件: 整个系统内部各部分之间或系统与环境之间,没有不平衡力作用时的平衡条件。最简单的情形就是各部分之间压强相等。

② 化学平衡条件: 系统内部的化学变化达到动态平衡,系统的成分不随时间而变化的平衡条件。

③ 相平衡条件: 若各相之间能够互相转变,则转变达成动平衡时的条件。例如在水蒸汽与水所形成的系统中,水可以蒸发为水蒸汽,水蒸汽也可以凝结为水。达到动态平衡时,水与水蒸汽互相转变的过程虽仍在继续进行,但水蒸发的数量与水蒸汽凝结成水的数量正好彼此相等,即是达到相平衡。相平衡可以视为化学平衡的一种特殊情形,这种平衡条件将在第四章专门讨论。

④ 热平衡条件: 一个两相的系统,假如在两相之间有刚性壁隔开,则力学平衡条件可不予考虑,因两相各自的压强即使不等,也不会互相影响。同样,相平衡和化学平衡条件也可以不予考虑,因为有隔离壁隔开,各相物质不能互相接触。在这种情形下,如果隔离壁同时又是绝热的,则系统各相之间便不能交换热,实际上等于二相间彼此完全独立,互无影响,故各自达到平衡态,各自的性质之间没有什么关系。但如果隔离壁不是绝热的,而是透热的,允许二者之间交换热量,则情况将有所不同,这时两相之间达到平衡须满足一定条件,即热平衡条件。这也是一种动态平衡,是两个均匀部分之间交换热量的平衡。热平衡条件很简单,就是系统的各部分之间或系统与环境之间的温度相等。将在下一节专门讨论。

“温度”一词在我们的日常生活中经常遇到,但要给它下一个很确切的定义,似乎又并不容易;温度计虽人人会用,但是对它的原理未必说得很清楚。我们现在研究的是热现象,所以温度是一个重要的概念。下面较仔细地讨论一下这个概念。

§ 1-3 热平衡 温度 *温标

1. 热平衡定律 设想一个质量固定的单相系统 A , 我们选用一对彼此独立的性质 X 和 Y 来描述它的状态(为便于想象,可认为 A 是一瓶质量固定的纯气体, X 和 Y 分别代表压强和体积)。这样的选择会使讨论简化而又不失去普遍性。如此系统与环境没有能量(功或热)的交换,当其处于平衡态时, X 、 Y 具有确定值,且维持不变。设想另一个系统 B , 描述它的状态的同一对性质用 X' 、 Y' 表示。如把 A 、 B 放在一起,但中间有刚性绝热壁隔开,则 A 、 B 之间互不影响,彼此独立,各自达到自己的平衡状态后, X 、 Y 与 X' 、 Y' 之间是完全无关的。如果把 A 、 B 之间的绝热壁换成一个透热壁,于是可以看到 X 、 Y 及 X' 、 Y' 都在变化,说明它们不再是彼此无关的了。这种变化进行到两个系统都达到新的平衡态为止,我们说此时两个系统彼此达到“热平衡”(两个系统达到热平衡后,再将它们分开,只要在分开后还能保证它们不受外界影响,则它们维持这个状态不变,若把它们重新放在一起,仍观察不到它们发生任何新的变化)。

现在再假设有一个第三系统 O 。先将 A 与 B 用绝热壁隔开,彼此独立,但却使 A 与 B 分别通过透热壁与系统 O 接触,最终, A 与 O 达到热平衡, B 与 O 也达到热平衡。如此时把 A 、 B 之间的绝热壁换成一个透热壁,我们也观察不到 A 的 X 、 Y 与 B 的 X' 、 Y' 有任何变动,这表明此时 A 与 B 已达到热平衡了。

上面观察到的现象可以归纳为如下的原理:

如果两个系统都分别与第三系统达成热平衡,则这两个系统彼此间也必是热平衡的。

这一原理亦称为热平衡定律,实为温度测量的基础。著名的否勒(R. H. Fowler)[⊖]称之为“热力学第零定律”,这是由于在热力学第一、第二定律已被人们充分认识之后,才看出此原理的重要性,故有此特别名称。

2. 温度的概念 一般最常见的说法是:温度代表冷热程度。确实温度的概念来源于人的感觉,但是物理学要发现自然界的客观规律,就必须最大限度地排除人的主观成分,不能依靠感觉来定义温度,更不能靠它来作比较温度的标准。

根据热平衡定律,处在同一热平衡状态的系统,必定具有某一共同的物理性质。表征这个物理性质的量称为“温度”。因之,凡处于同一个热平衡状态的一切物体,皆具有同一温度。为比较各物体的温度,不需将物体直接接触,只需取一作为标准的“第三个系统”,分别与各物体达成热平衡即可。此处取作标准的就是“温度计”。如医生把温度计放在病人腋下一会儿,假设时间足以使病人身体与温度计这两个系统达成热平衡,这时温度计的水银柱就不再变化了(达到热平衡后,水银状态的一个性质——长度趋于稳定),表明温度计的温度与病人体温一样。如果温度计的刻度是预先定好的,医生就可据此判断病人的体温。

我们是根据热平衡状态来定义温度的,而不是先定义温度,再定义什么是热平衡。这种定义法,把一个系统的温度与另一个系统联系起来。如果把第二个系统(物体)取做标准,则不仅能给温度以定性的定义,还可能给出定量的结果。下面我们就来确定实用的温标。

根据本节第一部分对于热平衡条件的分析,当两个系统达到热平衡时,两个系统已不是彼此独立,其性质 X 、 Y 的值必定要自动调整,直到它们的某一个共同的物理性质达到一样为止,这个共同的性质称之为温度。

这样,对于一个系统的性质不难写出下式

$$f(X, Y) = \theta. \quad (1-1)$$

式中 X 、 Y 仍然代表彼此独立的两个性质, θ 代表温度。

这个公式表明,在热平衡状态下,系统的一个状态对应一组确定的 X 、 Y 、 θ 值,我们称它为状态方程。在下一节还要讨论它。

下面介绍一种引入温度概念的方法[⊙]。

设有两个均匀系 A 、 B , 选取 X_1 、 Y_1 和 X_2 、 Y_2 分别做为描述 A 和 B 的两个独立性质,且假设它们的质量都不变。所谓 X_1 、 Y_1 为独立的,是指 X_1 固定, Y_1 可能取任意的值; X_2 、 Y_2 也同样。当 A 、 B 互相接触时,允许两者之间交换热。未达到热平衡时,如果 X_1 、 X_2 是固定的,则 Y_1 、 Y_2 就要改变; Y_1 、 Y_2 固定,则 X_1 、 X_2 改变。

总之, X_1 、 X_2 、 Y_1 、 Y_2 不会是彼此独立的。换言之,可以认为存在着如下函数关系:

$$f_{A,B}(X_1, Y_1, X_2, Y_2) = 0. \quad (1-2)$$

⊖ 否勒,英国物理学家,所著统计力学(*Statistical mechanics*)系这门学科中的经典著作。

⊙ 这段实际为喀喇氏(C. Carathéodory)温度定理的一种简化,关于该定理的详细叙述与证明,请参看王竹溪:《热力学》,高等教育出版社,1955年版,27~30页。

现假设另一个第三均匀系 C , 以 X_3, Y_3 描述, 使 C 与 A 成热平衡, 则根据热力学第零定律, B 与 A 为热平衡, A 又与 C 成热平衡, 因此, B 与 C 成热平衡。仿照式(1-2)可以写出:

对于系统 AC ,

$$f_{AC}(X_1, Y_1, X_3, Y_3) = 0; \quad (1-3)$$

对于系统 BC ,

$$f_{BC}(X_2, Y_2, X_3, Y_3) = 0. \quad (1-4)$$

此三个公式中有两个包括 X_1 , 可以把 X_1 解出:

$$X_1 = F_{AB}(X_2, Y_1, Y_2), \quad (1-5)$$

$$X_1 = F_{AC}(X_3, Y_1, Y_3), \quad (1-6)$$

即

$$F_{AB}(X_2, Y_1, Y_2) = F_{AC}(X_3, Y_1, Y_3). \quad (1-7)$$

从式(1-7)看出, 这实际是一个由 AB 、 AC 之间平衡条件推论出来的结果, 也就是 BC 之间平衡的结果。不难看出, 其中主要包括的性质是关于 B 和 C 的, 应与 A 的性质无关。也就是说, 从物理的角度来看, 其中的 Y_1 可以消去。如 Y_1 能消去, 则公式形式应为:

$$F_{AB}(Y_1, X_2, Y_2) = g(Y_1)[h(Y_1) + G_B(X_2, Y_2)],$$

$$F_{AC}(Y_1, X_3, Y_3) = g(Y_1)[h(Y_1) + G_C(X_3, Y_3)].$$

可见, Y_1 的形式, 或为一相乘因子, 或为一相加项。总之, 写成上述形式表示 Y_1 的项可以消去。于是,

$$G_B(X_2, Y_2) = G_C(X_3, Y_3). \quad (1-8)$$

如果把同样的推理用于 A 、 B 和 B 、 C 的平衡状态, 则有

$$G_A(X_1, Y_1) = G_C(X_3, Y_3).$$

总之, 最终可得

$$G_A(X_1, Y_1) = G_B(X_2, Y_2) = G_C(X_3, Y_3). \quad (1-9)$$

由热力学第零定律推论出来的这个结果表明, 对于达成热平衡的三个均匀系的 X 、 Y 之间, 存在着函数关系, 并且这三个函数具有同样的值。于是, 每一个函数可以取作一个性质(或叫参量), 这样, 达成热平衡条件就确定了一个量。这个量对于所有达成热平衡的系统来说, 都是一样的, 称之为温度 θ , 即

$$\theta = G_A(X_1, Y_1) = G_B(X_2, Y_2) = G_C(X_3, Y_3). \quad (1-10)$$

当然, 这个公式只是论证了有一“温度”存在, 但不能确定它的唯一值。

*3. 温标 温标也叫温度尺度, 也就是温度的数值表示方法。

(1) 经验温标 上面已引出公式(1-1), 即

$$f(X, Y) = \theta,$$

现在用它来讨论如何实现一个具体温度计的问题。为计量温度, 首先要选定某种物质的某个随温度而改变的性质, 选定的物质称为“测温物质”。经过这样的选定, 就等于选定了某物质的 $f(X, Y) = \theta$, 并且选定了 X 或 Y 性质中的一个来测温。如果选定了 X , 确认它为测温性质, 我们可以令 $Y = Y_0$, 即始终维持 Y 不变, 于是

$$\theta = f(X, Y_0), \quad Y_0 = \text{常数}. \quad (1-11)$$

该式就成为被测温度和选定的测温性质之间的关系式了。我们就是利用这个公式来测定温度的。既然此时温度还没有测定, 是没有根据来决定测温物质的性质 X 与温度之间的具体函数关系的。因此, 对这个关系必须作出假设, 然后根据这个关系定出温度的数值。一般设此关系为线性关系最为简单, 即设

$$\theta = a + bX, \quad (1-12)$$

其中 a 、 b 均为常量。

一般说来, 任何随温度而改变的物理性质, 都可以用作“测温性质”。但从实用上考虑, 当然以选择变化显著, 容易测量, 重复性好者为宜。例如固体、液体、气体都会受热而膨胀, 但固体膨胀较小, 且较难测量, 所以实用上就采用液体如水银温度计, 或采用气体如定容和定压气体温度计。表 1-1 列出了常用的几种温度计的测温性质。

在选定了测温物质的测温性质, 并决定了此性质与待定的温度关系为线性之后, 为建立起一种实际可用的温标, 我们必须确定式(1-12)中的 a 及 b , 即选定两个标准温度(称固定点), 也就是选定两个可以精确重现的状态, 并对这两个状态给予任意选定的温度值。我们比较熟悉的是选取水的冰点和沸点作为固定点