



# 热力学

〔日〕久保亮五 著

全国师专物理研究会 译

# 热 力 学

〔日〕 久保亮五 著

李 湘 如 校

|     |     |     |     |   |
|-----|-----|-----|-----|---|
| 白崇礼 | 朱有胜 | 万世坪 | 王式让 | 译 |
| 李文博 | 李光惠 | 李若由 | 李淑敏 |   |

全国师专物理研究会

## 译者前言

热力学和统计力学一起构成热现象理论，都是研究由大量客体组成的物理系统。固体、液体、气体和等离子体理论等的基础之一就是热力学和统计力学。它们既是物理学理论，又有方法论问题。热力学和统计力学的概念、原理和方法，正在日益广泛地渗透到化学、生物学、天文学和气象学等方面去。

要把热力学和统计力学的基本原理应用于解决范围极其广泛的实际问题，仍需有一个演算习题的训练过程。有鉴于此，全国师专物理研究会，组织翻译了由日本东京大学教授、理学博士久保亮五主编的《热学·统计力学习题集》一书的英文版本，即《热力学》和《统计力学》高级习题集（附解答）二书。

久保亮五是日本著名的理论物理学家，在热力学和统计力学方面有很高的造诣。由他主编的这一套高级习题集，选题广泛，自成体系。包括基本概念题，综合性题，新的研究成果题和较深的难题，是一本不可多得的参考书。该书的日文版自1961年问世至1978年，已经连续发行22版。由此可见，这是一套很受读者欢迎的好书。

中译本分成《热力学》和《统计力学》两册。可供理工、师范院校物理专业及其它有关专业师生参考使用，对科技工作者以及有志报考研究生的广大学生也是一本非常有益的参考书。

《热力学》分册的第一、三章由荆州师专白崇礼翻译，第二章由丹东师专朱有胜翻译，第四章由万县师专万世坪翻译。《统计力学》分册的第一章由台州师专王式让翻译，第四、五章由佳木斯师专李文博翻译，第三章由襄阳师专李光惠翻译，第五章由温州师专李若由翻译，第六章由天津师专李淑敏翻译。白崇礼组织了全书的翻译和出版工作。江西师院李湘如先生参照原日文版本作了全面的校阅和定正，对于李先生的辛勤劳动以及近几年来对我们各项工作的关注和指导，表示衷心的感谢和敬意。

荆州师专物理科、教材设备科、电教室和印刷厂为本书的校版、印发作了大量工作，在此一并致谢。

全国师专物理研究会

一九八三年三月

## 英文版序言

本书的原文是《热力学与统计力学的习题和解答》一书的一部分，该书是裳华房（Shokabo）出版公司出版的“大学丛书”之一。现应发行人的要求，英文译本分两册出版，一是热力学，另一是统计力学。考虑到大学学生对统计力学的要求更为迫切，本分册——统计力学先行翻译和出版。热力学分册可望在一年之内出版。

本书由原作者们同几位合作者一起译自日文版本。作为原日文版本和英文版本的主编，我衷心感谢Masaji Kubo, Toshihiko Tsunefo和Saforu Miyake 诸位博士，他们同作者们一起完成了翻译工作。我特别感谢东京 International Christian大学的Donald C. Worth 教授，他热情地、不厌其烦地帮助我们解决了语文上的一些困难。作者们也感谢N Tokuda小姐协助整理手稿。

久保亮五      1964年

## 日 文 版 序 言

热力学和统计力学是研究物理学不可缺少的工具。统计力学加上量子力学，构成现代物理的基础，而现代物理旨在从原子物理的微观角度来彻底认识物理现象。因此，统计力学的基础知识和基本训练，不仅对从事研究物性物理学工作者，而且对研究核物理，甚至天体物理学工作者，都是极其重要的。在物理学领域之外，它的重要性迅速地渗透到化学，生物学以及那些由于现代物理学的进步而发展起来的广阔技术领域。

热力学纯属经典物理，它往往被勤奋学习现代物理的物理系学生所轻视。甚至对于化学系的学生，现在的情况也不同于数十年前了，当时物理化学的内容，除了化学热力学之外是一无所有的。可是，这里必须强调：如同在上一世纪后半叶一样，作为一门基础科学的热力学，其用处和独特的意义至今仍然是基本的。热力学使我们懂得唯象方法的价值。它避免了明确使用象原子和分子之类的物理图象和模型。它所研究的反而是一些关系，诸如能量，熵和自由能等等多少带些抽象性的物理量之间存在的关系。诚然，热力学并不象原子理论那样给我们一些直观的图象，这就是一个理由使学生们对于在实际问题中使用热力学这一层上，觉得难以获得透彻的理解而又难以熟练。但是，热力学逻辑的简洁性，往往使我们能够从非常普遍的原理，来更清楚地洞察指定问题的基本物理性质。这是唯象方法的一大优点。

然而，如果把我们的注意力局限于热力学，想要更深入

地研究指定物理现象中的微观原子过程,则显然是不可能的。只有应用量子力学和统计力学,这样的进展才成为可能。统计力学为我们提供了一种手段,把微观世界和宏观世界的物理规律连接起来。没有统计力学的紧密合作,量子力学本身就不能阐述真实世界的物理学。在这个意义上,作为现代物理的关键学科之一,统计力学是不可缺少的。

象任何其他科学一样,只学一遍它的一般原理是不能轻易掌握统计力学的。在知道怎样使用统计方法进行思维,并怎样把统计力学应用于实际物理问题之前,初学者不得不进行大量的思考。在统计力学和热力学中,存在着某些情形与物理的其他场合极其不同。常常遇到这样的学生,他们虽然懂得基本原理,但将之应用于实际问题时就缺乏信心,在掌握热力学或统计力学时碰到困难。这些困难是由于训练不够长久和训练不够完备而造成的。

本书的目的是为学生学习和熟练掌握热力学和统计力学而提供一个指南。这样,本书包括基本知识,例题和相当大量的习题,并附有完整的解答。基本知识颇为浓缩,但仍包含全部基本要点。用意在于使读者不参考其他教材也能读懂本书。只要读完这一部分,读者就能获得有关热力学和统计力学的主要知识。例题是局部用来补充基本知识的,但它们的主要作用是告诉读者怎样把诸原理应用于物理问题。

习题按先易后难的顺序分成A, B和C三组。读者若有充裕的时间,可做完各章的全部习题。但若时间较紧,建议先做全书的A组习题,然后回过头来做B和C组的。一旦做完A组的习题,读者就会发现自己对物理的理解能力已大有增强。A组习题数量甚大,故而甚至可以挑选其中的一半先做,然后回头再做余下的一半。基本知识和例题里标有

“十”号的，其内容在解答A组习题时是不需要的。

在本书中<sup>(注)</sup>，热力学和统计力学的习题，大多不超过平衡态的范围。如果能够包括动力学方法以及热力学和统计力学对非平衡问题的推广应用，也许会更合乎要求。然而，我们满足于只把非平衡问题的研究放在最后一章（“统计力学”的第六章）。这是因为整套书的篇幅已比原定计划增大了许多，还因为这样的非平衡问题肯定是更高深了一些。

正如本序言前面说过的，量子力学是微观世界的基础物理学。从这个意义来讲，统计力学应当主要是量子统计。然而本书致力于使读者明白领会以统计处理问题这种过程的性质。在解答A组和B组习题时，只需初步的量子力学知识。所以，甚至对于不专门研究物理学而对量子力学只有初步基本知识的学生，学习本书也不会遇到重大困难。

研究物理问题时最重要之点，在于把它作为物理上的问题来领会。数学演算有时是冗长乏味的，而且往往需要特殊技巧。数学方法上的训练显然是不可忽视的，但是，如果被数学弄昏了头脑而忘掉物理，则将是一个严重的错误。教师经常见到学生这样的作业：他对答案的数值好象没有什么怀疑，可是他们确实错了二三个数量级，或者量纲上是错的。日本物理界的先驱者长冈半太郎（H. Nagaoi）教授，在他授课的班上作板演计算时，曾改变答数的正负号，说道：“这是正而不是负。难道不是吗？”数学计算往往会有差错。物理学的脑子是至关重要的，它能甚至在计算陷入错误时告诉你正确的符号。通过计算所得的答案，在许多场合

---

（注）请读者记住，这是日文原版序言的译文。在原版中，热力学和统计力学是合为一册的。

下，至少在定性上是容易理解的。在作计算之前答案可能猜不出来，但是，我们不应该忘记把它重新思考一遍，籍以看看能否在其中找出一些物理意义来。正文里并不在每道题的解答中重申这一点，故特在此处强调这种论证的重要性。

本书有若干处在“漫谈”的标题下插入某些解说。<sup>〔注〕</sup>在课堂讨论时，我们有时休息一会儿，喝杯茶和闲谈一下。希望读者在这些地方匀出几分钟时间，听一听作者们在喝茶或咖啡或仅仅抽烟时谈些什么。

基本知识大部分是久保亮五 (R. Kubo) 写成的。例题和习题是在所有作者反复讨论之后精选出来的。全部解答的最后校对是久保亮五完成的，而本书的总体设计是桥爪夏树 (N. Hashitsume) 负责的。作者们衷心表示感谢如果读者指出我们所疏忽的任何错误。

最初设计此书已过五年，在两年之前我们才动手写。写作过程中的困难比预计的要大得多。作者们特别感激裳华房 (Shokabo) 出版公司编辑远藤恭平 (K. Endo 先生)，他给予我们持续不断的鼓励和帮助。

久保亮五      1961年1月

---

〔注〕在英文版本中，这些被修改了。

# 目 录

## 第一章 热力学状态和热力学第一定律

### 基本知识

|        |                   |        |
|--------|-------------------|--------|
| § 1.1  | 热力学的对象            | ( 1 )  |
| § 1.2  | 热平衡概念 ( 热力学第零定律 ) | ( 2 )  |
| § 1.3  | 热力学接触             | ( 3 )  |
| § 1.4  | 热力学量              | ( 3 )  |
| § 1.5  | 变化过程              | ( 4 )  |
| § 1.6  | 热力学第一定律           | ( 6 )  |
| § 1.7  | 热量和焓              | ( 10 ) |
| § 1.8  | 热力学第一定律对无穷小过程的应用  | ( 11 ) |
| § 1.9  | 温度                | ( 13 ) |
| § 1.10 | 热容量、比热            | ( 14 ) |
| § 1.11 | 状态方程              | ( 16 ) |
| § 1.12 | 独立变量的改变           | ( 22 ) |
| 例题     |                   | ( 23 ) |
| 习题     |                   | ( 39 ) |
| 解答     |                   | ( 48 ) |

## 第二章 热力学第二定律和熵

### 基本知识

|       |             |        |
|-------|-------------|--------|
| § 2.1 | 可逆与不可逆过程    | ( 81 ) |
| § 2.2 | 引理 ( 卡诺循环 ) | ( 82 ) |

|        |              |         |
|--------|--------------|---------|
| § 2.3  | 热力学第二定律      | ( 84 )  |
| § 2.4  | 普通卡诺循环的效率    | ( 84 )  |
| § 2.5  | 绝对温度         | ( 86 )  |
| § 2.6  | 任意循环的克劳修斯不等式 | ( 93 )  |
| § 2.7  | 熵            | ( 94 )  |
| § 2.8  | 熵的可加性        | ( 98 )  |
| § 2.9  | 第二定律的一般表达    | ( 98 )  |
| § 2.10 | 实际变化的方向      | ( 100 ) |
| § 2.11 | 最大功和最小功      | ( 102 ) |
| 例题     |              | ( 104 ) |
| 习题     |              | ( 112 ) |
| 解答     |              | ( 123 ) |

### 第三章 热力学函数和平衡条件

#### 基本知识

|       |                            |         |
|-------|----------------------------|---------|
| § 3.1 | 热力学函数                      | ( 174 ) |
| § 3.2 | 勒让德变换                      | ( 179 ) |
| § 3.3 | 吉布斯——杜享关系                  | ( 179 ) |
| § 3.4 | 热力学量的定义和热力学关系              | ( 180 ) |
| § 3.5 | 热力学第三定律 ( 能斯脱——普朗克<br>定理 ) | ( 183 ) |
| § 3.6 | 两个系统之间的平衡                  | ( 184 ) |
| § 3.7 | 给定外界的平衡条件                  | ( 185 ) |
| § 3.8 | 热力学不等式                     | ( 187 ) |
| § 3.9 | 勒夏忒列——勃劳恩原理                | ( 191 ) |
| 例题    |                            | ( 194 ) |
| 习题    |                            | ( 210 ) |
| 解答    |                            | ( 218 ) |

## 第四章 相平衡和化学平衡基本知识

|                     |                       |         |
|---------------------|-----------------------|---------|
| § 4.1               | 相·····                | ( 253 ) |
| § 4.2               | 纯物质不同相之间的平衡·····      | ( 253 ) |
| § 4.3               | 表面张力·····             | ( 256 ) |
| § 4.4               | 多元复相系的平衡·····         | ( 257 ) |
| § 4.5               | 吉布斯相律·····            | ( 260 ) |
| § 4.6               | 气体的化学势·····           | ( 262 ) |
| § 4.7               | 液体和固体的化学势及饱和蒸汽压·····  | ( 265 ) |
| § 4.8               | 稀溶液·····              | ( 266 ) |
| § 4.9               | 理想溶液(理想固溶体)和正规溶体····· | ( 268 ) |
| § 4.10              | 溶液浓度的表达式·····         | ( 269 ) |
| § 4.11 <sup>+</sup> | 活度和活度系数·····          | ( 270 ) |
| § 4.12              | 强电解溶液·····            | ( 272 ) |
| § 4.13              | 化学平衡·····             | ( 274 ) |
| § 4.14              | 化学电池的热力学·····         | ( 277 ) |
| § 4.15              | 热力学第三定律的应用·····       | ( 280 ) |
| 例题                  | ·····                 | ( 281 ) |
| 习题                  | ·····                 | ( 307 ) |
| 解答                  | ·····                 | ( 326 ) |

# 第一章 热力学状态和热力学

## 第一定律

本章讨论热力学状态的概念与同这一些概念相联系的热力学第一定律。学习热力学必须清楚地理解这些概念的物理意义。尤其是必须注意功和热量不是态函数，它们是由特定变化过程所确定的量。

### 基本知识

#### § 1.1 热力学的对象

热力学中使用的一些基本概念和术语按条目加以说明。为了避免不必要的混乱，在这里，并非所有的定义都严格给出。若有必要，将在以后给出更严格的定义。

**系统：**系统是热力学的对象。被称为系统的宏观客体在空间和时间中具有广延性，并且有可能正常进行测量。这样的系统可以是由大量的质点（即分子、原子、电子等等）组成的，或者是由场例如电磁场所组成。在任何一种情形中，它们都是包含极大数目自由度的动力学系统。仅仅由很小数目自由度组成的系统不是热力学的对象。

**外界或环境：**如果整个系统的一部份被选作直接考察对象，剩余的部份就是它的外界。外界可以抽象为环境，而环境规定施影响于所研究系统上的某些条件（例如恒温、压强，化学势等等。）

**孤立系统：**与周围环境完全没有相互作用的独立系统是

## 孤立系统。

封闭系统：与周围环境没有物质交换的系统是封闭系统。

开放系统：与周围环境有物质交换的系统是开放系统。

### § 1.2 热平衡概念（热力学第零定律）

孤立系统的热平衡态：如果一个孤立系统（例如被绝热壁包围的气体）被搁置起来，那末，不管其初始状态如何复杂，最终将达到一个不再改变的终态。这个终态称为热平衡态。微观上，质点仍然继续着它们的复杂运动。但在宏观上，热平衡态只是由若干个参量例如温度和压强所确定。

两个系统的热平衡：当两个孤立系统A和B发生热接触时，组合系统A+B最终到达热平衡。那末，我们就说A和B彼此处于热平衡。两个系统A和B本身也分别处于热平衡。将这两个系统分开一段时间之后再行接触，平衡态不会遭到破坏。因此，两个系统A和B即使彼此间不发生热接触，我们也可以说它们彼此（ $A \sim B$ ）处于热平衡。这里指的是当两个系统热接触时，它们的状态都不发生变化。

热力学第零定律（热平衡传递定律）：如果A和B根据上述意义处于热平衡，B和C也处于热平衡，那末A和C必定处于热平衡，

$$A \sim B, B \sim C \rightarrow A \sim C. (1.1)$$

这个经验规律称为热力学第零定律。

热力学状态或状态：在狭义上，这个名词与热平衡态有相同的意义。而在广义上，如果系统的不同部份处于热平衡，即局域平衡，甚至当系统作为一个整体并不处在热平衡时，被研究的整个系统仍然处于热力学状态。例如，在由两

一个物体A和B构成的系统中，如果每一部份处在不同的温度 $T_A$ 和 $T_B$ ，那末可以说整个系统处在由 $(T_A, T_B)$ 所确定的状态中。

### § 1.3 热力学接触

热力学系统之间按照下列相互作用进行的接触称为热力学接触。

1、力学相互作用：当一个系统对另一个系统以机械力或电磁力作功时，这种相互作用称为力学相互作用。

2、热相互作用：一种相互作用以热传递的形式导致能量改变，热传递是借助于热传导和热辐射进行的，这种相互作用称为热相互作用。能够隔绝热相互作用的壁称为绝热壁。

3、物质相互作用：包含两个系统之间发生物质交换的相互作用称为物质的相互作用。半透膜就是一个例子。

2和3的理想化是这样一种相互作用，它既是弱的，弱到不足以改变系统的性质；但又是强的，强到足以在观测过程中导致有效的接触。

如果把环境看作是以上述三种方式作用在系统上的源，则分别称之为功源，热源（热浴）或粒子源（或粒子库）。源或库与系统比较起来应是足够的大，以至于源本身保持在给定的平衡态，而不管它通过与系统接触而施加在系统上的影响如何。

### § 1.4 热力学量

状态量：对于系统的每一个热力学平衡态都有一个确定值的物理量称为热力学量或状态量。例如温度、压强、内能、焓和熵。

**状态参量或热力学参量：**在狭义上，这些量就是上面描述的热力学量。在广义的热力学状态意义上，状态参量或热力学量代表由局域平衡所确定的物理量。如果适当选择一组为确定热力学状态所必需而又充分的独立变量，则其余的状态量就是它们的函数。一个系统的热平衡态的独立变量的数目是由实验决定的。

**强度量和广延量：**如果一个处在热平衡态的系统被插入的间壁分割成几个部份，每一部份保持在平衡态。因此一个均匀系统的平衡态是系统的内禀性质，它由态参量决定。这些态参量与系统的扩展或系统的大小无关，这样的量称为强度量。例如温度、压强、化学势。另一方面，当系统被分开而平衡态没有变化时，与系统的扩展范围或质量成正比的状态参量称为广延量。例如组元的质量，能量，熵。

**内参量和外参量：**有时，热力学量被分成两类，内参量和外参量。外参量规定环境的状态。例如，在一个盛有气体的气缸中活塞的位置，作用在系统上的电场或磁场的强度，都可以看作外参量。但是，如果活塞或者场源包含在系统之中，这些量也可当作内参量。所以，内参量和外参量的区分取决于我们把研究的系统和与它相接触的周围环境的界限划在什么地方。为了避免混乱，这些必须搞清楚，特别是在力学接触的情况下。

## § 1.5 变化过程

在讨论系统自身所经历的或在与其它系统相接触中所经历的变化时，热力学把它自己限制在初态和终态都是热力学状态(不需要热平衡态)的那样一些变化。然而，系统所经过的中间状态可能是也可能不是热力学状态。通常它们是极其复

杂的状态。仅仅当过程足够缓慢时，中间状态将是热力学状态，于是过程方能够根据足够数目的热力学量的变化来描述。

循环：系统的初态和终态是全同状态的过程称为循环过程。

无限小过程：初态和终态之间的差别是无限小的变化称为无限小过程。

准静态过程：在过程进行中，系统和它的环境二者保持热平衡的理想过程称为准静态过程。这个过程可由无限缓慢的变化来近似实现。例如，压缩气体的外加压强 $P^{(e)}$ 保持比气体的压强 $P$ 大一无限小量。保持 $P^{(e)}$ 比 $P$ 小一无限小量而使气体膨胀（见图 1.1）。在极限情况下，这两个过程允许在相反的方向上沿同一路径进行。所以准静态过程是可逆的（参看§2.1）。以下是一些重要的准静态过程：

i) 准静态等温过程：在这个过程中，系统与具有恒定温度的外界（热浴）相接触。过程在这个温度下准静态地发生。

ii) 准静态绝热过程：这是系统与它的外界没有热交换（也没有物质交换）的准静态过程，但外界可以对系统作功或者系统对外界作功。

准静态绝热过程有时简称为绝热过程。但由于存在不可逆的绝热过程，所以最好还是清楚地区分这两种绝热过程（见§2.1 可逆与不可逆过程的区别）。