

基础性、拓展性通识课程系列教材

顾问 ◎ 刘沛林 总主编 ◎ 张登玉 副总主编 ◎ 罗文 刘余香

# 热学与统计物理学

主 编 ◎ 王文炜 方见树 陈银花

非外借



华东师范大学出版社


基础性、拓展性通识课程系列教材

顾问 ◎ 刘沛林 总主编 ◎ 张登玉 副总主编 ◎ 罗文 刘余香

# 热学与统计物理学

主 编 ◎ 王文炜 方见树 陈银花



 华东师范大学出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

热学与统计物理学/王文炜,方见树,陈银花主编. —上海:华东师范大学出版社,2017  
ISBN 978-7-5675-6756-6

I. ①热… II. ①王…②方…③陈… III. ①热学②统计物理学 IV. ①O551②O414.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 192253 号

## 热学与统计物理学

主 编 王文炜 方见树 陈银花  
项目编辑 皮瑞光  
特约审读 季智鸿 孙 文  
装帧设计 俞 越

出版发行 华东师范大学出版社  
社 址 上海市中山北路 3663 号 邮编 200062  
网 址 [www.ecnupress.com.cn](http://www.ecnupress.com.cn)  
电 话 021-60821666 行政传真 021-62572105  
客服电话 021-62865537 门市(邮购)电话 021-62869887  
地 址 上海市中山北路 3663 号华东师范大学校内先锋路口  
网 店 <http://hdsdcbs.tmall.com>

印 刷 者 当纳利(上海)信息技术有限公司  
开 本 787×1092 16 开  
印 张 23.75  
字 数 537 千字  
版 次 2017 年 8 月第 1 版  
印 次 2017 年 8 月第 1 次  
书 号 ISBN 978-7-5675-6756-6/O·281  
定 价 49.80 元

出 版 人 王 焰

(如发现本版图书有印订质量问题,请寄回本社客服中心调换或电话 021-62865537 联系)

# 前 言

20世纪50年代以来,物理本科专业的专业课程体系一直以普通物理和理论物理两个板块为基本框架。课程门数多,内容重复,所占课时过多,需要以它们为基础的现代科技有关课程没办法开,也没时间开,实验实训的时间也很紧张。面对世界高新技术的迅猛发展,为推进物理专业课程整体现代化改革的进行,有利于21世纪创新人才的培养,我们从2000年开始进行物理本科专业的专业基础理论课程的综合改革,探索打破五十年一贯制的旧格局,尝试将普通物理和相应的理论物理综合成一门课程,教学融合,发现教学效果很好。在多年综合课程教学实践经验的基础上,在教育部、财政部第四批高等学校特色专业(物理学)建设点(2009年,项目编号:TS11635)资金资助下,我们编写了符合教育部物理学、应用物理、核物理三个专业大纲的系列综合教材:《力学与理论力学》、《电磁学与电动力学》、《热学与统计物理学》、《量子物理学》,为进一步推广物理专业综合课程的教学提供方便。

本教材包含了上述三个物理专业符合教育部大纲的热学和热力学与统计物理的全部内容,其中包括:温度与物态方程、分子动理学理论基础、热力学第一定律和内能、热力学第二定律和熵、分子动理论的非平衡态初级理论、均匀物质的热力学性质、物态与相变、近独立粒子的统计理论、玻耳兹曼统计理论及其应用、量子统计理论及其应用、系综理论及其应用,它们分别安排在第1到第11章。

教材中把普通物理的“热学”与理论物理的“热力学与统计物理”有机地融合在一起,使内容做到了循序渐进,避免了重复。如在第1章“温度和物态方程”中加入简单固体与液体的物态方程等热力学基本知识的讨论;将气体分子的平均自由程和碰撞频率提前到第2章“分子动理学理论基础”中;在第3章的“热力学第一定律和内能”中

加入热力学中各种形式的广义功,焓改为必修;在第4章的“热力学第二定律”中加入熵、第二定律的数学表达式、熵差的计算、熵增加原理与熵的统计解释等内容,加深讨论,强化熵的教学;气体动理论里的气体分子速率和能量统计分布并入统计物理中,作为第9章“玻耳兹曼统计理论”的应用出现;等等。

本书在集体讨论的基础上由王文炜编写出教材大纲。王文炜负责全书的统稿,并编写第1、2、5、6、7、8、9章及附录,方见树编写第10、11章及绪论,陈银花编写第3、4章。在编写的过程中得到了不少师生的帮助和支持,在此对他们及参考文献中的编者一并表示衷心的感谢。

由于编写时间仓促,限于我们的水平,书中一定存在不少缺点、遗漏及错误,恳请读者不吝指正。

# 目录

绪论 .....	1
0.1 热学与统计物理学的研究对象与研究方法 .....	1
0.2 热学与统计物理学的发展简史 .....	1
0.3 热力学与统计物理学的局限性 .....	4
第1章 温度 物态方程 .....	5
1.1 热力学系统的平衡态 状态参量 .....	5
1.2 温度 .....	10
1.3 物态方程 .....	19
第2章 分子动理学理论基础 .....	38
2.1 物质的微观模型 .....	38
2.2 气体分子的平均自由程和碰撞频率 .....	46
2.3 理想气体的压强 .....	53
2.4 温度的微观解释 .....	58
2.5 真实气体的物态方程 .....	61
第3章 热力学第一定律 内能 .....	73
3.1 热力学过程 准静态过程 .....	73
3.2 功 热量 .....	76
3.3 热力学第一定律 内能 .....	83
3.4 热容与焓 .....	87
3.5 理想气体的热容 内能和焓 .....	90
3.6 热力学第一定律的应用 .....	96
3.7 循环过程 卡诺循环 .....	109
第4章 热力学第二定律 熵 .....	122
4.1 热力学第二定律的经典表述及实质 .....	122
4.2 卡诺定理 热力学温标 .....	126
4.3 克劳修斯等式与不等式 .....	129
4.4 熵 熵增加原理 .....	131
第5章 分子动理论的非平衡态初级理论 .....	145
5.1 输运现象的宏观规律 .....	145
5.2 输运现象的微观解释 .....	159

* 5.3 稀薄气体中的输运过程	169
<b>第 6 章 均匀物质的热力学性质</b>	174
6.1 自由能与吉布斯函数	174
6.2 麦克斯韦关系及其应用	178
6.3 气体的节流过程和绝热膨胀过程	186
6.4 基本热力学函数的确定	190
6.5 特性函数	194
6.6 热辐射的热力学理论	198
<b>第 7 章 物态与相变</b>	205
7.1 物态和相	205
7.2 液体的表面现象	207
7.3 热动平衡判据和热动平衡条件	216
7.4 开系的热力学基本微分方程	221
7.5 单元系的复相平衡	223
7.6 临界点和气液两相的转变	228
* 7.7 表面相对相变的影响	231
7.8 相变的分类	235
7.9 热力学第三定律	237
<b>第 8 章 近独立粒子的统计理论</b>	244
8.1 粒子微观运动状态的描述	245
8.2 系统微观运动状态的描述	255
8.3 分布与系统的微观状态数	261
8.4 玻耳兹曼分布	269
8.5 玻色分布和费米分布	273
8.6 三种分布的关系	275
<b>第 9 章 玻耳兹曼统计理论及应用</b>	278
9.1 热力学量的统计表达式	278
9.2 理想气体的物态方程	284
9.3 麦克斯韦速度分布律	286
9.4 能量均分定理及其应用	294
9.5 理想气体内能和热容的量子理论	300

9.6	理想气体的熵 .....	306
9.7	固体热容的爱因斯坦理论 .....	308
<b>第 10 章</b>	<b>量子统计理论及应用 .....</b>	<b>313</b>
10.1	热力学量的统计表达式 .....	313
10.2	玻色—爱因斯坦凝聚 .....	316
10.3	光子气体 .....	318
* 10.4	声子气体 .....	322
10.5	金属中的自由电子气体 .....	324
<b>第 11 章</b>	<b>系综理论及应用 .....</b>	<b>332</b>
11.1	系综理论的基本概念 .....	332
11.2	微正则分布及其热力学公式 .....	336
11.3	正则分布及其热力学公式 .....	341
11.4	巨正则分布及其热力学公式 .....	345
* 11.5	涨落的准热力学理论 .....	350
<b>附录 A</b>	<b>.....</b>	<b>358</b>
<b>附录 B</b>	<b>.....</b>	<b>371</b>



# 绪 论

## 0.1 热学与统计物理学的研究对象与研究方法

在自然界发生的多种现象中,有一些现象如物质的热膨胀、物质的状态变化、气体被压缩温度升高、摩擦生热、蒸汽在汽缸中推动活塞做功等等,它们宏观上都是和温度有关的物质性质的变化,这些变化叫热现象。热现象在微观上都是由于构成物质的大量分子的无规则运动发生的,任何现象的发生都是由于物质的运动,我们把与热现象有关的一类物质运动叫做热运动。

研究热运动有两种方法:一种是直接通过观察和实验去总结热运动的规律性,这种方法叫热力学方法,用热力学方法得到的理论是热运动的宏观理论。用宏观理论和方法研究热运动性质和规律的科学叫热力学。另一种方法是从物质的微观结构出发,即从分子运动和分子间相互作用出发,去研究热运动的规律,这要用到统计方法。用这种方法研究大量分子的行为得到的理论叫统计物理学。宏观方法可测定物质系统的参量并可表达它们之间的关系和它们变化的规律,但不涉及系统的内部结构。微观方法从系统微观结构的原子—分子论出发,探讨大量各自依照力学规律运动着和相互作用着的个体(原子、分子)的集体行为,并确认宏观参量和宏观规律根源于这种集体行为。

综上所述,热力学与统计物理学的研究对象相同,都是热现象,但研究的方法却不同,一种是宏观方法,另一种是微观方法。

## 0.2 热学与统计物理学的发展简史

热现象是人类生活中最早接触到的现象之一。我国远古时代就有燧人氏钻木取火的传说,此表明人们在很久以前就已经知道了摩擦生热的现象。有史以来,人类在日常生活中几乎天天都碰到热现象,但在以前,由于社会生产力水平很低,人们在生产和生活中对热的利用,只限于取暖,煮熟食物,最多也不过利用了热来制造一些简单的金属工具。由于生产上没有对热学提出进一步的要求,所以人们也就没有对热现象进行深入的探讨。因此,一直到18世纪,人类对热现象还只有粗略的了解。

18世纪初,正是西方工业革命的初期,社会生产已有很大的发展,随着生产中遇到的热现象的增多,因而提供了不少的关于热现象的知识。当时,由于生产上需要动力,则产生了利用热来获得机械功的想法,从而开始了对热现象的比较广泛的研究。1714年,德

国的华伦海特(Fahrenheit, 1686—1736)改良了水银温度计并制定了华氏温标,热学的研究从此走上实验科学的道路。到18世纪中期,英国发明家瓦特(James Watt, 1736—1819)制成了蒸汽机,人们多年来想利用热来获得机械功的愿望实现了。随着蒸汽机在生产上的广泛应用,如何提高蒸汽机的效率便成了一个迫切的问题。这不仅使得有关蒸汽机的技术问题的研究加强了,而且还促使人们对热的本质进行深入的研究。

关于热的本质问题,在古希腊时代就已出现两种对立的学说:一种认为热是一种元素,另一种则认为热是物质运动的一种表现。由于当时人们对热现象的了解甚少,因而不能科学地判断这两种学说的正确与否。当热现象的科学实验发展以后,一些学者根据片面的实验事实,将热为元素的学说发展成为热质说,其主要内容是:热是一种无重的流体,名为热质,它可透入一切物体中,不生不灭,较热的物体含有较多的热质,较冷体含有较少的热质。冷热不同的两个物体接触时,一部分热质便从较热的物体流入较冷的物体。后来发现热质说是一种错误的学说,它不能解释大家所熟悉的摩擦生热现象,它把热现象与机械运动、电磁运动之间的联系以及各种自然现象之间的相互联系分割开来,所以热质说本质上是形而上学的。

与热质说相对立的学说认为热是物质运动的一种表现。英国的培根(Francis Bacon, 1561—1626)很早就根据摩擦生热的事实提出了这种学说。但是在很长一段时间内,一直是热质说占统治地位,培根等人的学说没有受到重视。1798年,英国的伦福德(Rumford, 1753—1814)发现制造枪炮时所切下的碎屑有很高的温度,而且在持续不断工作之下这种高温碎屑不断产生。1799年,英国化学家戴维(Davy, 1778—1829)将两块冰互相摩擦而使之完全熔化。这些事实使热质说受到重大的打击,但热质说还没有因此而被粉碎。1842年,德国医生、物理学家迈尔(J. R. Meyer, 1814—1878)发表了一篇论文,提出能量守恒的学说,他认为热是一种能量,能够与机械能互相转化,并从空气的定压比热与定容比热之差算出了热和机械功的当量。在此前后,英国物理学家焦耳(Joule, 1818—1889)进行了许多实验来测定热功当量,虽然所做的实验是多种多样,但得到的结果都是一样的。焦耳的实验最后确立了能量守恒与转化定律,即热力学第一定律,它是自然现象所遵循的最普遍的规律之一。焦耳的实验彻底粉碎了热质说,并为以后分子动理论的飞速发展打下了坚实的基础。

热力学第一定律确立了热和机械功相互转化的数量关系,但对如何提高热机效率的问题仍未解决。在热力学第一定律最后确立以前,法国青年工程师卡诺(Carnat, 1796—1832)就发表了关于热机效率的定理,但由于卡诺持热质说的观点,所以卡诺定理本身虽是正确的,但卡诺的证明方法却是错误的。1848年英国物理学家开尔文(Lord Kelvin, 1824—1907)根据卡诺定理制定了绝对温标,1850年和1851年,德国物理学家和数学家克劳修斯(Clausius, 1822—1888)和开尔文又对卡诺定理进行了分析,他们得出结论,要论证卡诺定理,必须依据一个新的原理,这个原理就是热力学第二定律。按照克劳修斯的说法,热力学第二定律是:热量不能自动地从低温物体传到高温物体。热力学第一定律和第二定律是热力学理论的基本定律,这两个定律都是从研究热和机械功的相互转化问题中总结出来的。然而,热力学理论的应用远远地超出了这一问题的范围。我们知道,热

力学理论不仅被广泛地应用于物理学各领域,而且也被广泛地应用在化学中。1906年,德国化学家和物理学家能斯特(Nernst, 1864—1941)根据低温下化学反应的许多实验事实总结出一个新定律,即热力学第三定律:绝对零度是不能达到的。这个定律的建立,使热力学理论更趋完善。

平衡态热力学理论已很完美,并有了广泛的应用。但是,在自然界中处于非平衡态的热力学系统(包括物理的、化学的、生物的系统)和不可逆的热力学过程是大量存在的。因此,关于非平衡态热力学问题的研究工作显得十分重要。目前,研究非平衡态热力学问题的一种理论是:在一定条件下,把非平衡态看成是数目众多的局域平衡态的叠加,借助原有的平衡态概念来描述非平衡态热力学系统,并且根据“流”与“力”的函数关系,将非平衡态热力学划分为近平衡区(线性区)和远离平衡区(非线性区)热力学,这种理论称为广义热力学;另一种研究非平衡态热力学的理论叫理性热力学。它是以热力学第二定律为前提,从一些公理出发,在连续介质力学中加进热力学概念而建立起来的理论。非平衡态热力学领域提供了对不可逆过程宏观描述的一般纲要,涉及到广泛存在于自然界中的许多重要现象,是目前和今后都必须探究的一个研究领域。

统计物理学是作为基本科学理论发展起来的,它服务于科学实验,但又与工业生产没有直接的关系。在关于热现象的实验资料积累到相当多之后,要进一步掌握热现象的规律就必须从物质的结构来研究热现象的本质,这样就产生了热现象的微观理论——统计物理学。19世纪中期,分子动理论开始飞速地发展。为了改进热机的设计,对热机的工作物质——气体的性质进行了广泛的研究,分子动理论便是围绕着气体性质的研究发展起来的。克劳修斯首先从分子动理论的观点导出了玻意耳定律。英国物理学家、数学家麦克斯韦(Maxwell, 1831—1879)最初应用统计概念研究分子的运动,得到了分子运动的速度分布定律。奥地利物理学家和哲学家玻耳兹曼(Boltzmann, 1844—1906)认识到统计概念有原则性的意义,他给出了热力学第二定律的统计解释,用H定理证明了速度分布律,并给熵以统计意义。1902年,美国物理化学家、数学物理学家吉布斯(Gibbs, 1839—1903)把玻耳兹曼和麦克斯韦所创立的统计理论加以推广而建立了统计系综理论,至此,统计物理学已发展成为一门比较完整的学科了。

20世纪初,随着量子力学的建立,统计物理学进入了量子统计时代。1924年印度物理学家玻色(Bose, 1894—1974)和德国物理学家爱因斯坦(Einstein, 1879—1955)发现了第一种量子统计方法,创立了玻色统计理论;1926年美籍意大利著名物理学家费米(Fermi, 1901—1954)和英国理论物理学家狄喇克(Dirac, 1902—1984,量子力学的奠基者之一)发现第二种量子统计方法,又建立了费米统计理论。量子统计与经典统计的研究对象相同,但在量子统计理论中,微观粒子的运动遵循量子力学规律而不是经典力学规律,系统的微观运动状态具有不连续性,需要用量子态来描述。

20世纪50年代以后,统计物理学又有了很大的发展,这主要是在分子间有较强的相互作用下的平衡态和非平衡态的问题方面。在平衡态统计理论中,对于能量和粒子数固定的孤立系统,采用微正则系综;对于可以和大热源交换能量但粒子数固定的系统,采用正则系综;对于可以和大热源交换能量和粒子数的系统,则采用巨正则系综。这是三种常

用的系综,各系综在相宇中的分布密度函数均已得出。

非平衡态分布函数及其演化方程的建立,不仅成为输运过程微观统计理论的基础,而且由它定义的 H 函数和其遵循的 H 定理,对于理解宏观过程的不可逆性及趋于平衡态的过程起着重要作用。熵增加原理的微观统计解释表明,统计物理理论已从平衡态向非平衡态发展,已经从对某些宏观概念和宏观规律的微观统计解释发展到对热力学第二定律这样的普遍规律作出微观统计解释。非平衡态统计物理内容广泛,是尚在迅速发展远未成熟的学科。对处于平衡态附近的非平衡态系统,主要研究其趋于平衡的弛豫时间以及及与温度的依赖关系;对离平衡不太远,维持温度差、浓度差、电势差等而经历各种输运过程的系统,主要研究其各种线性输运系数,并研究其涨落现象。弛豫、输运和涨落是平衡态附近的主要非平衡过程。20 世纪 60 年代以来,对远离平衡态的物理现象进行了广泛的研究,其中最重要的是远离平衡的突变,有序结构的出现建立了耗散结构理论,但目前尚未形成完整的理论体系,有待进一步发展和完善。

### 0.3 热力学与统计物理学的局限性

热力学和统计物理学的任务虽然相同,即都是研究热运动的规律,研究与热运动有关的物性及宏观物质系统的演化,但由于研究的方法不同,导致它们具有一定的局限性。

热力学是关于热运动的宏观理论。通过对热现象的观测、实验和分析,人们总结出热现象的基本规律,这就是热力学第一定律、第二定律和第三定律。这几个基本规律是无数经验的总结,适用于一切宏观物质系统。也就是说,它们具有高度的可靠性和普遍性。热力学以这几个基本规律为基础,应用数学方法,通过逻辑演绎可以得出物质各种宏观性质之间的关系、宏观过程进行的方向和限度等结论,只要其中不加上其他假设,这些结论就具有同样的可靠性和普遍性。普遍性是热力学的优点,我们可以应用热力学理论研究一切宏观物质系统。但是,由于从热力学理论得到的结论与物质的具体结构无关,根据热力学理论不可能导出具体物质的特性,在实际应用上必须结合实验观测的数据,才能得到具体的结果。此外,热力学理论不考虑物质的微观结构,把物质看作连续体,用连续函数表达物质的性质,因而不能解释系统的涨落现象。

统计物理学是关于热运动的微观理论。统计物理学从宏观物质系统是由大量微观粒子所构成这一事实出发,认为物质的宏观性质是大量微观粒子性质的集体表现,宏观物理量是微观物理量的统计平均值。由于统计物理学深入到热运动的本质,它就能够把热力学中三个相互独立的基本规律归结于一个基本的统计原理,阐明这三个定律的统计意义,还可以解释涨落现象。不仅如此,在对物质的微观结构作出某些假设之后,应用统计物理学理论还可以求得具体物质的特性,并阐明产生这些特性的微观机理。统计物理学也有它的局限性,由于统计物理学对物质的微观结构所作的往往只是简化的模型假设,所得的理论结果也就往往是近似的。当然,随着对物质结构认识的深入和理论方法的发展,统计物理学的理论结果也更加接近于实际。

# 第1章 温度 物态方程

## 1.1 热力学系统的平衡态 状态参量

### 1.1.1 热力学系统

#### 1. 系统与外界

热物理研究的对象是由大量微观粒子(分子、原子或其他粒子)组成的宏观物质系统,称为**热力学系统**,简称**系统**。热力学系统的范围极其广泛,如气体、液体、各种固体、热辐射场等。与系统发生相互作用的其他物体称为**外界**。

#### 2. 孤立系、闭系与开系

根据系统与外界相互作用的情况,可以作以下的区分:与其他物体既没有物质交换也没有能量交换的系统称为**孤立系**;与外界没有物质交换,但有能量交换的系统称为**闭系**;与外界既有物质交换,又有能量交换的系统称为**开系**。当然,由于物质的普遍联系和相互作用,孤立系统的概念实际上只是一个理想的极限概念。实际情况是,当系统与外界的相互作用十分微弱,交换的粒子数远小于系统本身的粒子数、相互作用的能量远小于系统本身的能量,在讨论中可以忽略不计时,我们就把系统看作孤立系统。以后我们会看到,这一概念在热力学和统计物理中是十分重要和有用的。

### 1.1.2 平衡态与非平衡态

#### 1. 热力学平衡态

经验指出,一个不与外界进行物质和能量交换的孤立系统,不论其初始时状态如何复杂,宏观性质怎样,经过足够长的时间后,将会到达这样的状态,系统的各种宏观性质将不再随时间变化,这样的状态称为**热力学平衡态**。

例如,设有一封闭容器,用隔板分成A和B两部分,A部分贮有气体,B部分为真空(见图1.1)。当把隔板抽去后,气体就自发地从A部分流入到B部分真空容器中(这一现象称为**气体向真空的自由膨胀**,所谓“自由”是指气体向真空膨胀时不受阻碍)。在这个过程中,气体内各处的压强是不均匀的,而且随时间改变。我们称这样的系统处于**非平衡态**。只要不受到外界的影响,经过足够长时间后,气体的压强必将趋于均匀一致且不再随时间变化。在这以后,如果没有

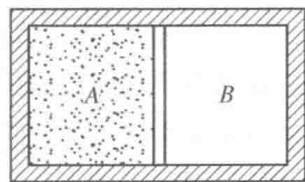


图 1.1

外界影响,则容器中的气体将始终保持这一状态,不再发生宏观变化。系统已处于平衡态了。

又如,当两个冷热程度不同的物体互相接触时,热的物体变冷,冷的物体变热,直到最后两物体达到各处冷热程度均匀一致的状态为止。这时,如果没有外界影响,则两物体将始终保持这一状态,不再发生宏观变化。这时系统已处于平衡态了。

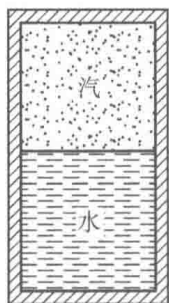


图 1.2

再如,将水装在开口的容器中,则水将不断蒸发。但如果把容器封闭(见图 1.2),则经过一段时间,蒸发现象将停止,即水蒸气达到饱和状态。这时,如果没有外界影响,也不再发生宏观变化,系统已处于平衡态了。

类似的现象还可举出许多。以上各例虽然热现象不同,但都有一个共同的特征,即处在没有外界影响条件下的热力学系统,经过一定时间后,必将达到一个确定的状态,而不再有任何宏观变化。从这类现象中我们可以总结出平衡态的定义如下:

在不受外界影响的条件下,系统宏观性质不随时间变化的状态叫做热力学平衡态,简称平衡态。

应注意:

① 这里所说的不受外界影响,是指外界对系统既不做功又不传热。如果系统通过做功或传热的方式与外界交换能量,则它就不可能达到并保持在平衡态。例如,将一根均匀的金属棒的两端分别与冰水混合物及沸水相接触,这时有热流从沸水端流向冰水端,经足够长时间后,热流将达到某一稳定不变的数值,这时金属棒不同位置处的温度虽然是不同的,但也不随时间变化。整个系统(金属棒)没有均匀一致的温度,系统仍然处于非平衡态而不是平衡态。

② 上例的金属棒中各处的温度虽然不随时间变化,但不处于平衡态,这是因为金属棒中存在着热流,此时金属棒中的平衡是受外界影响形成的稳恒态,而不是系统自身的平衡态。只要把热流切断以排除外界影响,例如使金属棒不与沸水接触,金属棒各处温度就要变化。我们把在有热流或粒子流情况下,各处宏观状态不随时间变化的状态称为稳恒态,也称稳态或定(常)态。它是非平衡态中最简单的例子。那么是否空间各处压强、粒子数密度(单位体积内的粒子数)等不均匀的状态就一定非平衡态呢?未必。例如密闭容器内水与其饱和蒸汽组成的系统,处于平衡态时,水与蒸汽的性质显然有很大的差别。有的系统,当它处处均匀时反而不是平衡态,例如在重力场中的等温大气,在达到平衡态时,不同高度处压强不等,低处的压强和粒子数密度要比高处的大。但对任一平行于地面的薄层气体而言,只要从上面对薄层气体的作用力加上这一层气体的重力等于从下面对薄层气体的作用力,气体就处于力学平衡状态,这时将看不到气体的流动。又如在静电场中的带电粒子气体,只有当带电粒子受到的静电力与外力数值相等、方向相反时,带电粒子才可能不移动,系统才处于平衡态,这时系统中带电粒子的空间分布可能已不均匀,因而气体压强也不均匀分布。从以上分析可知,不能单纯地把“宏观状态是否不随时间变化”或“处处是否均匀一致”看作平衡态与非平衡态的判别标准,正确的判别方法应该是看系

统是否存在热流与粒子流。因为热流和粒子流都是由系统的状态变化或系统受到的外界影响引起的。

③ 系统由其初始状态达到平衡态所经历的时间称为弛豫时间(详见 3.1.2 节)。弛豫时间的长短由趋向平衡的过程的性质确定,可能很长也可能很短。例如,在气体中压强趋于均匀是气体分子通过碰撞交换动量的结果,大约需要  $1 \times 10^{-6}$  s。在扩散现象中,要求分子作宏观距离的位移,浓度的均匀化在气体中仅需几分钟,而在固体中则可能需要几小时、几星期甚至更长的时间。平衡态要求系统的各种宏观性质不随时间而变化,这里所说的时间长短是相对于弛豫时间的,因此应取其中最长的弛豫时间作为系统的弛豫时间。

④ 当系统处于平衡态时,虽然它的宏观性质不随时间变化,但在微观上,组成系统的大量分子仍在不停地热运动,只是这些大量微观粒子热运动的统计平均效果不随时间变化。因此热力学平衡态是一种动态平衡,常称为热动平衡。

⑤ 在平衡状态之下,系统宏观物理量的数值仍会发生或大或小的涨落,这种涨落在适当的条件下可以观察到。不过,对于宏观的物质系统(大数粒子),在一般情况下涨落是极其微小可以忽略的。在热力学中我们将不考虑涨落,而认为平衡状态下系统的宏观物理量具有确定的数值。

⑥ 当然,在实际中并不存在完全不受外界影响,而且宏观性质绝对保持不变的系统,所以平衡态只是一个理想概念,它是在一定条件下对实际情况的概括和抽象。但当一实际系统所受到的外界影响很弱,系统本身状态又处于相对稳定或接近于相对稳定时,就可以近似地当作平衡态处理。以后将看到,在许多实际问题中,可以把实际状态近似地当作平衡态来处理。

需要说明的是,在自然界中平衡是相对的、特殊的、局部的与暂时的,不平衡才是绝对的、普遍的、全局的和经常的。虽然非平衡现象千姿百态、丰富多彩,但也复杂得多,无法精确地予以描述或解析,平衡态才是最简单的、最基本的,故在本教程中主要讨论平衡态及接近达到平衡态时的非平衡过程。

## 2. 热力学平衡条件

热流是由系统内部温度不均匀而产生的,故可把温度处处相等看做是热学平衡建立的标准。因此,系统处于平衡态的一个必要条件是要满足热学平衡条件,即系统内部温度处处相等,否则会在系统内部出现热流,导致系统内各处热状态发生变化;其次看粒子流。粒子流有两种,一种是宏观上能察觉到的成群粒子定向移动的粒子流。例如气体向真空的自由膨胀实验中,就有成群粒子的定向运动。这是由气体内部存在压强差异而使粒子群受力不平衡所致。故气体不发生宏观流动的一个条件是系统内部各部分的受力应平衡。对于一般的系统,其内部压强应处处相等。可是,对于等温大气,虽然不同高度处压强不等,但对任一平行于地面的薄层气体而言,只要从上面对薄层气体的作用力加上这一层气体的重力等于从下面对薄层气体的作用力,气体就处于力学平衡状态,这时将看不到气体的流动。所以系统处于平衡态的第二个条件是应满足力学平衡条件,即系统内部各部分之间、系统与外界之间应达到力学平衡。在通常情况(例如在没有外场等)下,力学平衡反映为压强处处相等。至于第二种粒子流,它不存在由于成群粒子定向运动所导致的

粒子宏观迁移。例如,有一隔板将容器分隔为左右两部分,左边充有氧气,右边充有氮气,两边压强、温度都相等。若将隔板抽除,由于氧分子、氮分子的杂乱无章运动,氧气渐渐分散到氮气中,氮气也渐渐分散到氧气中,最后将达到氧、氮均匀混合的状态,这样的过程称之为扩散。在扩散的整个过程中,混合气体的压强处处相等,因而力学平衡条件始终满足,但是我们却看到了氧、氮之间的相互混合,即粒子的宏观“流动”。看来,对于非化学纯物质,仅有温度、压强这两个参量不能全部反映系统的宏观特征,还应加上化学组成这一热力学参量,扩散就是因为空间各处化学组成不均匀所致(另外,若混合气体有化学反应,化学组成也要变化)。所以,系统达到热力学平衡的第三个条件是化学平衡条件,即在外场作用下系统各部分的化学组成也应是处处相同的。

此外,对于复相(“相”是指物理性质均匀的部分,如气相、液相、固相等)系统,除满足以上条件外,还必须满足相平衡条件。我们将在 7.5 节详细讨论这个问题。

总之,只有在外界条件不变的情况下同时满足力学平衡条件、热学平衡条件和化学平衡条件的系统,才不会存在热流与粒子流,才能处于平衡态。或者说,判断系统是否处于平衡态的简单方法就是看系统中是否存在热流与粒子流。

### 1.1.3 状态参量

#### 1. 状态参量与状态函数

如何描述一个热力学系统的平衡态呢?前面已经指出,在平衡状态下,系统宏观性质不随时间变化,则描述系统各种宏观性质的物理量都具有确定的值。热力学系统所处的平衡态就是由其宏观物理量的数值确定的。一般地,要描述热力学系统的一个状态,不需要指明系统的所有这些宏观量,因为这些量并不是完全独立的。由于系统的各宏观量之间有一定的内在联系,表现为数学上存在一定的函数关系,则这些宏观量不可能全部独立地改变。我们可以根据问题的性质和考虑的方便选择其中几个相互独立的宏观量作为自变量,系统的其他宏观量又都可以表达为它们的函数。用这些自变量就足以确定系统的平衡状态,我们称这些用来描述系统平衡态的相互独立的物理量为状态参量。其他的宏观物理量既然可以表达为状态参量的函数,便称为状态函数。至于选择多少个状态参量才能把系统的平衡态完全确定下来,要根据系统的复杂程度而定。下面通过一个例子来加以说明。

我们研究一个储存在气缸中的一定质量的化学纯气体系统,如果在等压下对气体加热,气体的体积会膨胀;若使气体的体积不变,加热时气体的压强会增大。由此可见,气体系统的压强和体积是相互独立的两个物理量。实验表明,一定质量的化学纯气体系统,当它的压强  $p$  和体积  $V$  一旦确定后,系统的其他宏观物理量也就都确定了,系统的状态也就完全确定了。因此,一定质量的化学纯气体系统,可以用压强和体积两个状态参量来描述系统的状态。体积是描述系统的几何性质的量,称为几何参量;而压强是描述系统力学性质的物理量,称为力学参量。液体和各向同性固体也可以用压强和体积两个状态参量来描述他们的状态。

对于较复杂的系统,只用几何参量和力学参量是不能把系统的状态完全确定下来的。



假如所研究的是混合气体,例如气体含有氢、氧和水蒸气三种化学组分,则仅用体积和压强这两个参量便不足以完全描述该混合气体的状态。因为在给定的总质量和体积、压强情况下,三种气体所含的百分比不同,混合气体的某些性质便不相同,其状态也就不同。因此要确定系统的状态,还必须知道各种化学组分的数量,例如各组分的质量  $M_i$  或物质的量  $\nu_i$ <sup>①</sup>。这些参量称为**化学参量**。

假如物质系统是处在电场或磁场中的电介质或磁介质,还必须引进**电磁参量**来描述系统的状态,例如电场强度  $E$ 、电极化强度  $P$ 、磁场强度  $H$ 、磁化强度  $M$ 。

总体来说,在一般情况下,我们需用几何参量、力学参量、化学参量和电磁参量等四类参量来描述热力学系统的平衡态。这四类参量都不是热力学所特有的参量,它们的测量分别属于力学、电磁学和化学的范围。我们将会看到,热力学所研究的全部宏观物理量都可以表达为这四类参量的函数。究竟用哪几个参量才能对系统的状态描述完全,是由系统本身的性质决定的。以后我们将结合实例具体说明。

## 2. 简单系统与复杂系统

只要用两个状态参量就能完全确定的系统称为**简单系统**。简单系统的平衡态可以用  $p-V$  图上的一个点表示它的状态。

## 3. 单相系与复相系

如果一个系统各部分的性质是完全一样的,该系统称为**均匀系**。一个均匀的部分称为一个**相**,因此**均匀系也称为单相系**。均匀系就是一个简单系统。如果整个系统不是均匀的,但可以分为若干个均匀的部分,该系统称为**复相系**。例如水和水蒸气构成一个两相系,水为一个相,水蒸气为另一个相。前面关于平衡状态的描述是对均匀系而言的。对于复相系,每一个相都要用上述四类参量来描述。不过整个复相系统要达到平衡,还要满足一定的平衡条件,各个相的参量不完全是独立的。这类问题将在第7章中讨论。

## 4. 非平衡态的描述

当系统处在非平衡状态时,要描述它就更为复杂了。我们限于讨论下述情况:整个系统虽然没有达到平衡状态,但将系统划分为若干个小部分,使每个小部分仍然是含有大量微观粒子的宏观系统,由于各小部分的弛豫时间比整个系统的弛豫时间要短得多,在各个小部分相互之间作用足够微弱的情形下,它们能够分别近似地处在**局域的平衡状态**。对于这样的系统,每个小部分可以用上述四类参量进行描述。

## 5. 强度量和广延量

对状态参量的另一种分类方法是把状态参量分为强度量和广延量。将一个处于平衡态的系统划分为几个子系统,原系统和子系统的值相同的宏观量称为**强度量**;原系统的值等于各子系统值之和的宏观量称为**广延量**。例如,压强  $p$ 、密度  $\rho$ 、比热  $c$  和温度  $T$  等是强

① 物质的量的单位叫摩尔(mol)。一物系中所包含的结构粒子数,例如分子、原子、离子、电子或其他粒子与  $12 \times 10^{-3}$  kg 碳-12( $^{12}\text{C}$ )的原子数相同,则称该物质的量为 1 mol。例如,已知氢的相对分子质量为 2.02,即  $2.02 \times 10^{-3}$  kg 氢所含的分子数与  $12 \times 10^{-3}$  kg  $^{12}\text{C}$  的原子数相同,所以  $2.02 \times 10^{-3}$  kg 氢为 1 mol;  $4.04 \times 10^{-3}$  kg 氢为 2 mol。而  $M_m = 2.02 \times 10^{-3}$  kg/mol 则称为氢的摩尔质量。