

# 热力学与统计物理学

● 陈良恒 编

吉林大学出版社

# 热力学与统计物理学

陈良恒 编

吉林大学出版社

## 内 容 简 介

本书主要介绍热力学与统计物理学的基础理论知识,全书共分热力学基本定律,均匀系的热力学函数,复相系热力学与化学热力学,不可逆过程热力学,由近独立粒子构成的系统的统计方法,系综理论,涨落理论和非平衡态统计理论等八章,并附有一定数量可供选做的习题,最后给出了大部分习题的答案。该书是作为吉林大学物理系《热力学与统计物理学》课程的教材而编写的,它也可以作其他综合大学、师范和工科院校有关专业同样课程的教学参考书。

## 热力学与统计物理学

陈良恒 编

---

责任编辑:张 延

封面设计:甘 莉

---

吉林大学出版社出版  
(长春市解放大路85号)

吉林省新华书店发行  
长春市第四印刷厂印刷

---

开本: 787×1092毫米1/32

1983年12月第1版

印张: 14.5

1983年12月第1次印刷

字数: 323千字

印数: 1-1 500册

---

ISBN 7-5601-0169-0/O·32

定价: 3.10元

## 编者的话

本书是作为吉林大学物理系基础理论课中《热力学与统计物理学》教材而编写的，编者希望它能成为初学者的入门书。为此，在概念与理论体系上采用较易被接受的方式，对较难掌握的地方做较详细的阐述，在内容与习题的取舍上则以最基本的为主，等等。虽然热力学的一些基本概念与第一、第二定律在普通物理《热学》中已讲过，但它是热力学的基础，因而这一部分的重复是不可避免的，在实际讲授中可做适当的精减。估计书中不打星号的基本内容在60—70学时内可以讲授完。带“\*”号的章节是相对次要的内容。

在编写过程中曾得到张呈祥与徐未铭同志的大力帮助，编者在此表示感谢。由于编者水平有限，各种错误在所难免，热诚地欢迎读者批评指正。

编者

1987年12月26日

# 目 录

结 论 .....	( 1 )
第一章 热力学基本定律 .....	( 3 )
§ 1.1 平衡态 .....	( 3 )
§ 1.2 温度 .....	( 6 )
§ 1.3 物态方程 .....	( 12 )
§ 1.4 有关的数学知识 .....	( 17 )
§ 1.5 准静态过程 功 .....	( 20 )
§ 1.6 内能 热量 热力学第一定律 .....	( 28 )
§ 1.7 热容量 焓 .....	( 34 )
§ 1.8 第一定律对理想气体的应用 .....	( 36 )
§ 1.9 可逆过程与不可逆过程 .....	( 42 )
§ 1.10 热力学第二定律 卡诺定理 .....	( 45 )
§ 1.11 绝对热力学温标 .....	( 53 )
§ 1.12 熵 热力学第二定律的数学表达式 .....	( 55 )
§ 1.13 熵增加原理 .....	( 64 )
习题 .....	( 70 )
第二章 均匀系的热力学函数 .....	( 80 )
§ 2.1 闭系的热力学函数 .....	( 80 )
§ 2.2 几个重要的热力学公式 .....	( 88 )
* § 2.3 导数的变换 .....	( 96 )
§ 2.4 节流过程 .....	( 100 )
§ 2.5 磁介质的热力学 .....	( 106 )
§ 2.6 辐射的热力学理论 .....	( 112 )
§ 2.7 开系的基本热力学方程与热力学函数 .....	( 116 )

习题	( 123 )
<b>第三章 复相系热力学与化学热力学</b>	( 134 )
§ 3.1 平衡判据 平衡及平衡稳定性条件	( 134 )
§ 3.2 单元系的复相平衡	( 142 )
* § 3.3 单元系的气液相变	( 153 )
§ 3.4 有曲界面的相平衡条件 液滴的形成	( 160 )
* § 3.5 二级相变	( 168 )
§ 3.6 多元系的复相平衡 相律	( 176 )
* § 3.7 二元系相图	( 181 )
§ 3.8 混合理想气体	( 188 )
§ 3.9 化学平衡 质量作用定律	( 193 )
§ 3.10 热力学第三定律	( 201 )
习题	( 207 )
<b>*第四章 不可逆过程热力学</b>	( 215 )
* § 4.1 熵产生率与倒易关系	( 215 )
* § 4.2 温差电效应	( 222 )
<b>第五章 由近独立粒子构成的系统的统计方法</b>	( 229 )
§ 5.1 几率 统计平均值	( 231 )
§ 5.2 最可几统计法	( 241 )
§ 5.3 麦克斯韦-玻耳兹曼分布	( 252 )
§ 5.4 玻耳兹曼关系式 熵的物理意义	( 260 )
§ 5.5 经典近似与单原子分子的热力学函数	( 266 )
* § 5.6 相体积不变定理	( 273 )
§ 5.7 多原子分子理想气体的配分函数与热容量	( 279 )
§ 5.8 麦克斯韦-玻耳兹曼分布的应用	( 291 )
§ 5.9 玻色-爱因斯坦与费密-狄拉克分布	( 298 )
* § 5.10 $\mu < 0$ 的玻色与费密气体的热力学函数	( 304 )
§ 5.11 麦克斯韦-玻耳兹曼分布适用条件	( 310 )
§ 5.12 辐射的统计理论	( 314 )
§ 5.13 固体的热容量	( 321 )
§ 5.14 金属中的自由电子	( 329 )

习题 .....	( 338 )
<b>第六章 系综理论</b> .....	( 353 )
§ 6.1 微正则系综 .....	( 353 )
* § 6.2 刘维定理与各态历经假说 .....	( 360 )
§ 6.3 正则分布 .....	( 365 )
§ 6.4 非理想气体的状态方程 .....	( 375 )
* § 6.5 巨正则分布 .....	( 380 )
* § 6.6 由巨正则分布推导近独立子系的三种分布 .....	( 388 )
习题 .....	( 392 )
<b>第七章 涨落理论</b> .....	( 396 )
* § 7.1 涨落的准热力学理论 .....	( 396 )
§ 7.2 布朗运动 .....	( 402 )
习题 .....	( 406 )
<b>第八章 非平衡态统计理论</b> .....	( 408 )
§ 8.1 玻耳兹曼积分微分方程 .....	( 409 )
§ 8.2 弛豫时间近似的输运理论 .....	( 419 )
§ 8.3 玻耳兹曼H定理 .....	( 425 )
习题 .....	( 436 )
<b>附录 积分公式</b> .....	( 437 )
<b>物理常数表</b> .....	( 443 )
<b>部分习题答案</b> .....	( 443 )

## 绪 论

温度变化时，宏观物体的力学、电磁学、光学与热学等性质，如体积、压强、比热、液体的表面张力、介质的极化强度或磁化强度及导体的电阻等都将随之变化，这种与温度变化有关的现象叫热现象。宏观物体是由大量不断做无规则运动的微观粒子构成的，微粒子的这种无规则运动叫物质的热运动，而宏观热现象正是由物质热运动所决定的。热力学与统计物理学就是研究物质热运动的规律以及它对宏观性质影响的理论。

热力学理论与统计物理理论研究的对象是同一个，都是宏观物体的热现象，但二者研究的出发点不同，热力学从宏观出发，而统计物理则从微观出发，前者称为宏观的热力学方法，后者为微观的统计方法。

热力学不考虑物体的微观结构，而是从实验总结出的定律出发，经过严密的逻辑推理得到物体宏观热性质间的联系，从而揭示出热现象的有关规律，它是唯象的理论。这里所说的实验定律是热力学三定律，主要是热力学第一定律与第二定律。热力学第一定律是能量守恒与转化定律，而热力学第二定律则表示热现象中能量转化方向的定律。正是从自然界普遍的能量转化规律出发，热力学才可以不考虑物体的微观结构而且结论具有高度的普遍性，又由于它是从无数实验总结出的定律出发，因而结论又具有高度的可靠性，计算也比较简便。但不问物体微观结构也使得热力学理论有两个缺点：一是对物理性质不能给予微观解释，如熵的微观实质和涨落现象等；二是只能得到热力学量间的一般关系式，当应用到具体物体时还需依靠实验数据。

统计物理认为热现象是微粒子热运动的宏观表现，而实际



观测到的宏观热力学量则是相应微观力学量的统计平均值。例如宏观热力学量内能是微粒子力学系统的动能、外场位能和粒子间相互作用能等总和的统计平均值。统计物理虽然能直接计算热力学量并揭示出它的微观实质，但由于微观结构的复杂性以及众多的未知因素，统计计算时不得不用模型来代替真实的物质。模型只是实际物质的某种近似，因此得到的结果具有一定的局限性。此外，一般说来统计方法计算都较繁杂。

在实际研究热现象时，热力学方法与统计物理方法是同时应用并互为补充的，因此把这一门课分成热力学与统计物理学两部分更多是出于教学的原因。对同一研究对象，有从实验规律出发的宏观唯象理论，也有从微观出发的微观理论，二者发展均较完善而又紧密结合，在理论物理中，热力学与统计物理学是一个好例子，学好它对掌握这两种方法是有帮助的。

# 第一章 热力学基本定律

## §1.1 平衡态

热力学与统计物理研究对象是有限的宏观物体或物体系，我们称之为热力学系统或体系，而把与它相互作用着的物体或环境称为外界。例如要研究封闭在气缸中气体的热现象，那么气体是热力学系统，而气缸、活塞、可对它做功的物体及可与它进行热交换的大气就是外界。又如把电场或磁场中的电或磁介质作为研究对象，那么电或磁介质是热力学系统，外加电场或磁场以及可与之交换热量的大气是外界。有时为研究方便，设想把物体的一部分划分出来作为热力学系统，而把物体的其余部分作为外界。若系统可透过器壁与外界交换热量，这样的器壁叫导热壁，而不能与外界交换热量的器壁叫绝热壁。为便于理论研究，可以把外界概括成加在系统上的外界条件，有时条件可以是理想化的，如恒定压强、恒定温度等。对恒定温度，可把外界设想成是一个热容量无限大的恒温热源，即使与系统有热交换，热源的温度也不改变。当然这种理想的外界是不存在的，自然界中只存在象包围较小系统的大气那样近似的恒温热源。

根据与外界相互作用的不同可把系统分为：（1）与外界没有任何作用的系统，称为孤立系。（2）与外界可以有能量交换但不能有物质交换的系统，称为封闭系统，简称闭系。如气缸中的气体，只能透过器壁以热交换的形式或通过活塞运动以做功的形式与外界交换能量，但不能进行物质交换。（3）与外界既可有物质交换也可有能量交换的系统，称为开系。如开口容器中的液体，不但可与外界交换能量也可通过蒸发、凝

结与外界交换物质。

热力学系统的宏观状态可分为平衡态与非平衡态，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热力学平衡态，否则为非平衡态。对这个定义应作如下理解：(1) 系统既要是受外界影响的孤立系，又要宏观性质不变才是平衡态。那么自然要问，在孤立系的条件下能否实现宏观性质不变的状态呢？实验表明，如果孤立系开始处于非平衡态，那么经过一定时间后，系统总要达到宏观性质不随时间变化的平衡态，而且平衡态一经达到将保持不变，只有在外界影响下，平衡才被破坏。从非平衡态过渡到平衡态的过程叫弛豫过程，所需时间叫弛豫时间，不同系统弛豫时间虽然不同，但都有确定的数值。不能把平衡态说成孤立系的状态，因为孤立系开始时可以是非平衡态；也不能把平衡态简单地说是系统宏观性质不随时间变化的状态，例如处于恒定温度的高温热源与低温热源之间的金属棒，沿棒方向上各点温度虽不同，但各点的温度也不随时间变化，但它不是平衡态，因为只要撤去热源再把它孤立起来，棒的温度将立即发生变化。(2) 系统处于热力学平衡态时，宏观性质虽不变，但微观上大量粒子还在不断地做无规则运动，因此这种平衡是一种特殊的平衡态，叫热动平衡。

(3) 对于非孤立系，可以把系统和与它有相互作用的外界在一起看成大孤立系，当大孤立系处于平衡时，系统也处于平衡态。

为了表征系统宏观性质，人们引进众多的物理量，如压强、温度、体积、质量、内能、定压热容量等来描述，这些物理量叫热力学量。对于确定的平衡态，以上所有的热力学量都有确定值，因此很自然地认为，可以通过这些热力学量取确定值来确定平衡态。那么，要多少个热力学量作独立变量才能完全确定一个平衡态呢？前面说过，只有在外界对系统有作用时才能改变系统的平衡态，作用有做功、热交换与物质交换三种

形式。若外界通过机械力或电磁力等做功使状态有一无穷小变化，则对应一种形式的无穷小功可通过一个变量的变化来表示，如机械力的无穷小功  $pdV$  就是用体积的改变来表示的。因此，对各向同性的均匀系，对应一种形式的功要引进一个独立变量来描述。若状态的可逆无穷小改变是系统与外界通过热交换或物质交换产生的，也要各自引入一个变量来描述，以后将说明前者可用一个新热力学量——熵来描述，后者可用质量的改变来表达。总之，对化学纯的均匀开系，若系统有  $\nu$  种形式的功，那么独立参量个数为  $\nu+2$  个，而对闭系则为  $\nu+1$  个。最简单的是外界只对系统做一种形式功的闭系，描述系统的状态参量只需要 2 个。实际问题有时要比上述复杂些，如液体需考虑表面时，由于多一项表面张力的功，故独立变量增加一个。各向异性的固体要用形变张量代替体积。若均匀系不是化学纯的，如两种不同气体的混合气体，还要引入表示每种气体质量的变量等等。我们称选为独立变量的热力学量为状态参量或热力学坐标。由于当状态参量取确定值时对应于一个平衡态，同时其他热力学量又随平衡态的确定而取确定值，因此其他热力学量都是状态参量的函数，叫状态函数，简称态函数。从数学关系来看，既然由平衡态确定的热力学量间存在着函数关系，因此对一个系统来说，重要的是状态参量即自变量的个数是确定的，至于选哪几个热力学量作状态参量则是任意的。例如气缸中的气体只要两个变量来描述，可选压强、体积为状态参量，那么其他热力学函数如内能、温度等就是它们的函数；但也可以选温度、体积为状态参量，那么压强、内能等就都是温度与体积的函数了。

状态参量可分为热学特有参量与非热学特有参量两类。非热学特有参量是指在其他领域中引进的但与系统的热力学状态有密切联系的物理量，它们包括：力学参量，如压强与表面张力；几何参量，如体积与表面积；电磁参量，如电场或磁场强

度和电极化或磁化强度；化学参量，如摩尔数或浓度等四类参量。这些量分别是在力学、几何学、电磁学和化学领域中引进并进行测量的。另一类是热学特有参量，如将要引进的温度与熵等等。实际上，只用非热学特有参量就够描述平衡态。有了它们描述的平衡态就可逐个地引入热学特有参量了。

对于非均匀系，若它可以分成若干个均匀部分，每一部分为一个相，这样的系统叫复相系。如水和水蒸气构成一个二相系，水与水蒸汽各为一个相，可分别用上述办法描述，只是相间还要满足一定的平衡条件。每个平衡条件都是态参量间应满足的方程式，因此一个平衡条件使独立变量个数减少一个，于是复相系状态参量数应是各相态参量数之和减去平衡条件的数目。

对于非平衡态，内部各处的宏观性质不同而且是随时间变化的，由于各处性质不同，必须把它分割成许多小块，直至每个小块可以看成局部平衡为止，然后每一小块按上述办法进行描述。

## §1.2 温 度

使处于各自平衡态的两个热力学系统进行热接触，那么一般说来它们的状态要发生变化。若二系统构成的复合系统是孤立系，由平衡态的定义可知，经一定时间后，复合系统将达到新的平衡态，我们称这两个系统达到了热平衡。实验表明，即使把它们分开或分开后再接触，它们都将保持平衡不变。设有  $A$ ,  $B$ ,  $C$  三个系统，相互绝热的  $B$  和  $C$  同时与  $A$  热接触，经一定时间后，则  $B$  与  $A$ ,  $C$  与  $A$  都达到热平衡。如果让  $B$  与  $C$  也进行热接触，实验发现， $B$  与  $C$  的状态不因热接触而改变，即  $B$  与  $C$  也处于热平衡，如图 1.1 所示。这说明若两个热力学系统与第三个热力学系统处于热平衡，那么这两个系统也必将处于热平衡，

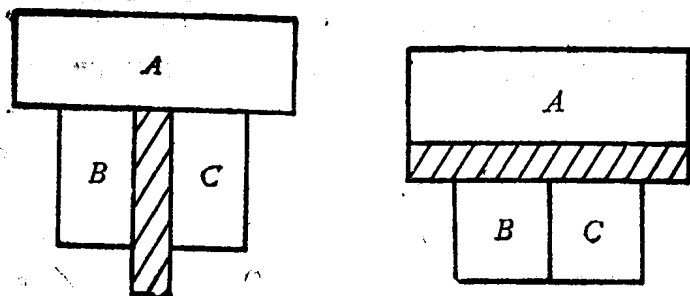


图 1.1

这个平衡互通性的结果叫热平衡定律。在它被公认为独立公理之前，第一、二定律已经确立，可是从逻辑上说，这一定律须先于第一、二定律阐明，故又叫热力学第零定律。

不论两个系统内部结构的差别有多大，只要进行热接触，经一定时间后总能达到共同的平衡态，这说明相互热平衡的系统必定有某种共同的、热学上特有的物理性质，引入表征这一性质的热力学量——温度。一种通俗的说法把这一性质叫做系统的冷热程度，互为热平衡的物体定义为冷热程度相同，因此温度是表征物体冷热程度的物理量。在统计物理中将看到，气体分子质心平均平动动能与温度成正比，温度升高，质心平均平动能增大，分子热运动加剧，因此温度是表征分子热运动剧烈程度的物理量，它是大量微粒子热运动的集体效应，少数粒子系统无温度可言。

上节讲过平衡态可用非热学特有的状态参量描述，如果平衡态有一个新的性质，由于平衡态确定，这个性质也随之确定，因此表征这个性质的热力学量应当是上述态参量的函数，即态函数。温度概念的引入实际上是认定如果两个系统处于热平衡，则一定有相等的态函数存在。以下从热平衡定律出发，证明在热平衡时存在着一个被称为温度的态函数。

为了简化证明，设系统只有两个状态参量 $x$ 与 $y$ ，若把 $A$ ,

$B$ 两系统进行热接触，达到热平衡时状态参量分别为  $x_A, y_A$  与  $x_B, y_B$ 。处于热平衡时两系统的状态不能是任意的，因而这四个态参量之间应满足某种函数关系，这个函数关系叫做热平衡条件，记为

$$\phi_{AB}(x_A, y_A; x_B, y_B) = 0 \quad (1.1)$$

如果系统  $C$  与  $A$  也处于热平衡，则有

$$\phi_{AC}(x_A, y_A; x_C, y_C) = 0 \quad (1.2)$$

$B, C$  分别与  $A$  处于热平衡，根据热平衡定律， $B$  与  $C$  也必处于热平衡，故有

$$\phi_{BC}(x_B, y_B; x_C, y_C) = 0 \quad (1.3)$$

从 (1.1) 与 (1.2) 式解出  $x_A$ ，有

$$x_A = F_{AB}(y_A; x_B, y_B)$$

$$x_A = F_{AC}(y_A; x_C, y_C)$$

于是得

$$F_{AB}(y_A; x_B, y_B) = F_{AC}(y_A; x_C, y_C) \quad (1.4)$$

(1.3) 与 (1.4) 式都是平衡时参量  $x_B, y_B, x_C, y_C$  应满足的关系式，它们应是等价的，因而 (1.4) 式中的  $y_A$  是可以消去的，另外热平衡定律成立与系统  $A$  的特性无关也说明了这一点。要消去  $y_A$  只有在

$$F_{AB}(y_A; x_B, y_B) = g(y_A)[h(y_A) + f_B(x_B, y_B)]$$

$$F_{AC}(y_A; x_C, y_C) = g(y_A)[h(y_A) + f_C(x_C, y_C)]$$

即变量  $y_A$  应以相加或相乘的函数形式在  $F$  中出现才能办到。以上二式代入 (1.4) 式得

$$f_B(x_B, y_B) = f_C(x_C, y_C)$$

同理，若系统  $B$  分别与  $A, C$  处于热平衡，则有

$$f_A(x_A, y_A) = f_C(x_C, y_C)$$

比较以上二式得

$$\begin{aligned} f_A(x_A, y_A) &= f_B(x_B, y_B) \\ &= f_C(x_C, y_C) \end{aligned}$$

这说明  $A, B, C$  三个系统存在着各自的态函数

$$\theta_A = f_A(x_A, y_A)$$

$$\theta_B = f_B(x_B, y_B)$$

$$\theta_C = f_C(x_C, y_C)$$

在热平衡时这三个态函数相等。我们把态函数

$$\theta = f(x, y) \quad (1.5)$$

定义为温度，从而由第零定律证明了温度这个态函数的存在。

从温度的定义只能判定两个系统的温度是否相等，但在实际应用中，只有等与不等的关系是不够的，还应当给它以数值表示，温度的数值表示法叫温标。下面讨论温标的建立。

第一，热平衡定律说明，要比较两个系统的温度，不必让它们直接接触，只要选一个热容量小的物体做测温质，让它分别与待测系统接触就行了，这个测温质就是制造温度计的材料。为简化讨论，设测温质只要用两个状态参量  $x$  与  $y$  描述，温度  $\theta$  可表示为

$$\theta = f(x, y)$$

接着要选一个能显著随温度变化的性质来标志温度，这种性质叫测温特性，它们可以是气体的压强、气体或液体的体积、合金的电阻等等。为便于测量，当选一个参量为测温特性时，总是固定另一参量，设  $x$  为测温特性参量， $y$  固定在  $y_0$ ，则

$$\theta_y = f(x, y_0)$$

这样，温度就只是  $x$  的函数了，相应的温标叫定  $y$  温标。

第二，对确定的平衡态，要从上式确定与  $x$  相应温度  $\theta_y$  的数值就需要知道函数  $f$  的具体形式，可是在温标制定之前，没有任何根据能确定  $f$  的具体形式，只能作人为的假定。最简单的是假定  $f$  是  $x$  的线性函数

$$\theta_y = ax \quad (1.6)$$

第三，选若干个公认可精确重现的状态作为固定点并规定固定点的温度值，从而定出函数  $f$  中的有关参数。(1.6) 式中



只有一个常数  $a$ ，经国际会议商定，以纯水的三相点为固定点，规定其温度数值为  $273.16 \equiv T_i$ ，若三相点测温参量为  $x_i$ ，由上式得  $a = T_i/x_i$ 。这样建立起来的温标叫开耳文温标，相应的温度叫开氏温度，记为  $T_y$ 。把上式中  $\theta_y$  改为  $T_y$  得

$$T_y = \frac{T_i}{x_i} x \quad (1.7)$$

开氏温度的单位叫开耳文，简记为 K。

由函数  $f$  的形式、固定点和固定点温度值的不同的选择可建立不同的温标，而不同的温标则是用不同的数值去表示同一温度。即使函数  $f$  与固定点选择是一样的，但由于不同测温质的测温特性对温度的依赖关系不可能一样，例如把不同测温质的函数关系都规定为线性关系，那么除了固定点外，对同一温度用不同测温质的温度计测得的结果就不一样。我们把选定某测温质的某一测温特性，加上根据某种确定温度数值的规律所制定的温标叫做经验温标。为了使测量的结果能统一起来，规定把温度与测温特性之间的线性关系只赋予理想气体，而由其他温度计测得的温度应由理想气体温度计校正。但是理想气体温标毕竟还依赖于理想气体的特性，还是一个经验温标，以后将看到，从热力学第二定律可引进一个不依赖于任何测温质的绝对热力学温标。温标不仅依赖于测温质，而且对同一测温质来说不同的测温特性测得的温度也不相等，但用玻义耳定律可以证明，用定容与定压温标制得的理想气体温度计测量同一物体的温度，所得的结果是一样的。实验发现稀薄气体压强与体积的乘积是一常数，即

$$pV = C \quad (1.8)$$

$C$  在不同温度下取不同的数值，上式就是只对高度稀薄的气体，即压强趋于零的气体才严格成立的玻义耳定律。我们把严格遵从玻义耳定律的气体叫理想气体。