

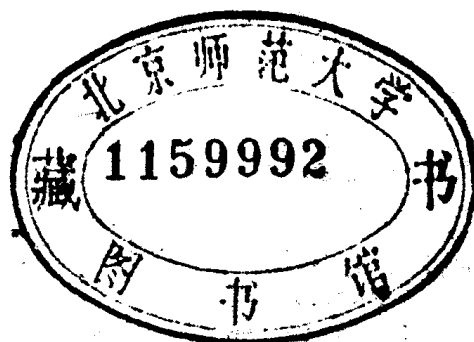
热 力 学

包括习题和解答的高级教程

〔日〕久保亮五 编

吴宝路 译 徐锡申 校

511.6/26



人民教育出版社

内 容 提 要

本书的目的是为学习热力学和统计力学以及熟练掌握相应的方法方面提供指导, 内容包含有基本课题、例题和相当数量的附完整解答的习题。基本课题写得相当精简, 包括了所有的基本要点。习题按由易到难的顺序分为A、B、C三组, 可供读者选作。

本书是根据 North-Holland Publishing Company-Amsterdam 出版、R. KuBo 等编的《THERMODYNAMICS—An Advanced Course With Problems and Solutions》一书1968年版译出的。可作为我国高等学校热力学与统计物理学课程教学及其他社会读者自学参考。

热 力 学

包括习题和解答的高级教程

(日) 久保亮五 编

吴宝路 译 徐锡申 校

人 民 出 版 社 出 版

新华书店北京发行所发行

陕 西 省 印 刷 厂 印 装

开本850×1168 1/32 印张 10.5 字数 254,000

1982年4月第1版 1983年10月第1次印刷

印数00,001—19,000

书号 K13012·0757 定价1.65元

英文版序

这一卷的原日文本是《热力学与统计力学习题及解答》一书的前四章。该书是裳华房出版社出版的《大学丛书》之一。原书的后一部分曾经首先译出，以《统计力学—包括习题及解答的高级教程》的书名先期出版（北荷兰出版公司，1965）。尽管如此，这一卷仍应视为全书的第一卷。

英译本书名与原书名略有不同，这似乎曾引起对作者编写本书意图的某些误解。本书不是一部通常类型的教科书，而其主要目的在于帮助学生通过自己思考和自己作题来学习这门课。当然，可按各种不同方式来使用题解。所以，标题为“基本课题”的部分，有意尽可能讲得简明扼要，以便于读者反复查阅。在例题和习题中往往隐含着通常在教科书中讲述的许多材料。就这一点来说，本书是自身完备的。尽管如此，建议学生们还是选一本标准教科书和本书一起使用。

.....

久保亮五

1966 年

日文版序

热力学和统计力学是研究物性学不可缺少的工具。统计力学又和量子力学一起为近代物理学奠定了基础，而近代物理学的目的在于从原子物理学的微观观点透彻地认识物理现象。因此，统计力学的基本知识和训练不仅对学习物性学的学生是极其重要的，而且对学习核物理学的学生，甚至对学习天体物理学的学生，也是极其重要的。在物理学领域之外，统计力学正在迅速地渗透到化学、生物学以及依靠近代物理学的进展而成长起来的广阔技术领域中，从而愈益显示出它的重要性。

热力学完全属于经典物理学，有时竟被过分忙于学习近代物理学误认为是不重要的。甚至对于学化学的学生，现在和几十年前也有所不同，那时的物理化学几乎仅仅是化学热力学。然而这里必须强调指出，热力学作为一门基础科学，它的效用和独特重要性在今天仍然象上世纪后半期那样具有根本意义。热力学告诉我们唯象方法的重要性。热力学避免明确使用原子、分子之类的物理图象或模型，而是研究例如能量、熵、自由能等等这样一些稍微抽象的量之间的关系。不可否认，热力学不象原子理论那样给出直观图象，这正是学生们感到难以充分理解热力学和难以熟练地把它应用于实际问题的原因之一。但是，热力学简明的逻辑推理，有时能使我们根据最普遍的原理更为透彻地理解给定问题的基本物理本质，这是唯象方法的巨大优点。

然而很明显，如果我们把注意力局限于热力学，那就不可能更加深入地探究给定物理现象中的基本原子过程。只有依靠量子力学和统计力学才能取得这种进展。统计力学给我们提供了一种把微观世界的物理定律与宏观世界的物理定律联系起来的方法。如果不与统计力学密切合作，量子力学本身就不能够描绘出现实世

界的物理性质。从这种意义上说，统计力学是近代物理学必不可少的基础之一。

对于统计力学，如同对于任何其它科学一样，只学一遍基本原理是不可能轻易掌握的。必须进行大量的独立思考，才能掌握运用统计方法思考问题以及把统计力学应用于实际物理问题的这种方式。在统计力学和热力学中，有某些方面与物理学的其它领域颇不相同。我们往往遇到这样一些学生，虽然他们懂得了原理，但对掌握热力学或统计力学仍感困难，在把热力学或统计力学应用于实际问题时仍缺乏信心。这些困难都是由于训练不充分和不得当。

本书的目的是为了给学生们在学习热力学和统计力学方面以及熟练掌握相应的方法方面提供指导。因而本书包含有基本课题、例题和数量相当可观的带有完整解答的习题。基本课题是相当精简的，但仍包括了所有基本要点。读者不必参考其它教科书就可阅读本书。只要通读这些基本课题，就可获得热力学和统计力学的基本知识。例题部分地用以补充基本课题，但主要是为了向读者表明如何把原理应用于物理问题。

习题按由易到难的顺序分为A、B、C三组。读者若有足够时间，可以作完每章的全部习题；否则，建议首先解答全书的A组习题，然后回过头来试作B组和C组习题。只要作完A组习题，读者将会发现自己对物理内容已经有了很好的了解。A组习题的数量是相当大的，所以甚至可以先选大约其中的一半来作，而后再回头作另一半。基本课题和例题中标有“*”号的内容，是解A组习题时所不需要的。

在本书¹⁾中，热力学和统计力学主要局限于平衡态问题。或许最好能把适用于非平衡态问题的动力学方法与热力学和统计力

1) 提醒读者注意，这是原日文版序的译文，在原日文版中，热力学和统计力学是编在一卷本中的。——英译者注。

学的推广也包括进来。然而，我们不得不满足于仅在最后一章(《统计力学》的第六章)有限范围内讨论这样的课题。这是因为全卷篇幅已大大超过原来计划，此外还因为这类非平衡态问题无疑要稍微深些。

正如本序言前面所提到的，量子力学是微观世界的基本动力学。从这种意义上说，统计力学本质上应该是量子统计学。但是因为本书致力于阐明统计力学方法的本质，所以在解答A组和B组习题时，仅需要初步的量子力学知识。所以，即使那些并非专攻物理学而仅有量子力学基础知识的学生，在开始学习本书时，也不会遇到太大的困难。

研究物理问题时，最重要的是要把它当作物理学中的一个问题去掌握。数学运算有时可能是冗长乏味的，有时可能需要专门技巧。数学方法的训练不应忽视，但若被数学弄得眼花缭乱而忘记了物理意义，那就会是一个严重错误。教师们往往会看到这样的学生作业，学生对其答案似乎毫不怀疑，但却差两三个数量级或量纲上不正确。长岗半太郎教授(日本先驱物理学家)有一次讲课时在黑板上进行运算，最后他改变答案的符号，并说：“它应该是正号而不是负号，对吗？”数学运算常会出错。具有物理学头脑是非常重要的，因为即使当你算错了时，它也能告诉你正确的符号。运算得出来的答案，在许多情况下是容易理解的，至少在定性的方面是如此。运算前不要猜想答案，但算出答案后不应忘记再仔细考虑一下，看一下是否能了解其中所包含的某些物理意义。我们没有在每个习题解答中都作这种说明，所以想在这里强调一下这种论点的重要性。

本书把一些短评¹⁾放在书中各处的“插话”这一标题下面。在让学生进行课堂讨论的时候，我们有时稍事休息，去喝杯茶和聊聊

1) 这些短评在英文版中作了修订。

天。我们希望读者在这些地方花费几分钟时间，去听听作者们喝着茶或咖啡，或者吸着烟时的闲谈。

基本课题主要是由久保亮五编写的；例题和习题是经全体作者反复讨论后选出的，久保亮五对解答作了最后校审。全书的设计是由桥爪夏树制定的。如果读者友好地指出我们所没有注意到的任何错误，作者们将表示感谢！

自从最初计划写这本书以来，五年时间过去了，从我们实际动手写作算起，也已过去两年了。这项任务经证明比我们预期的要困难得多。作者们特别感谢裳华房出版社的编辑远藤恭平先生所给予的持续的鼓励和帮助！

久保亮五

1961.1

目 录

第一章 热力学态和热力学第一定律	1
基本课题	1
§ 1.1 热力学的对象	1
§ 1.2 热动平衡的概念(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	9
§ 1.8 适用于无穷小过程的热力学第一定律	10
§ 1.9 温度	11
§ 1.10 热容量, 比热	12
§ 1.11 物态方程	13
§ 1.12 独立变量的变换	18
例题	19
习题	33
解答	40
第二章 热力学第二定律和熵	66
基本课题	66
§ 2.1 可逆过程和不可逆过程	66
§ 2.2 预备定理(卡诺循环)	67
§ 2.3 热力学第二定律	67
§ 2.4 一般卡诺循环的效率	69
§ 2.5 绝对温度	70
§ 2.6 任意循环的克劳修斯不等式	73
§ 2.7 熵	74
§ 2.8 熵的相加性	75

§ 2.9 第二定律的普遍表述	78
§ 2.10 实际变化的方向	79
§ 2.11 最大功和最小功	80
例题	82
习题	88
解答	97
第三章 热力学函数和平衡条件	138
基本课题	138
§ 3.1 热力学函数	138
§ 3.2 勒让德变换	141
§ 3.3 吉布斯-杜亨关系	142
§ 3.4 热力学量的定义和热力学关系	143
§ 3.5 热力学第三定律(能斯脱-普朗克定理)	145
§ 3.6 二系统之间的平衡	146
§ 3.7 给定环境下的平衡条件	147
§ 3.8 热力学不等式	149
§ 3.9 勒夏忒列-布劳恩原理	152
例题	154
习题	167
解答	173
第四章 相平衡和化学平衡	200
基本课题	200
§ 4.1 相	200
§ 4.2 单元系的复相平衡	200
§ 4.3 表面张力	203
§ 4.4 多元系的复相平衡	203
§ 4.5 吉布斯相律	206
§ 4.6 气体的化学势	207
§ 4.7 液体与固体的化学势和饱和蒸气压	210
§ 4.8 稀溶液	211

§ 4.9 理想溶液(理想固溶体)和正规溶液	212
§ 4.10 溶液浓度的表示法	213
*§ 4.11 活度和活度系数	214
*§ 4.12 强电解质溶液	215
§ 4.13 化学平衡	217
§ 4.14 化学电池的热力学	219
§ 4.15 热力学第三定律的应用	221
例题	222
习题	239
解答	254

插 话

第一章

1. 热力学第一定律的奠基者	7
2. 我们为什么冬季供暖?	12
3. 尼科拉斯·伦纳德·塞迪·卡诺	38

第二章

4. 绝对温度	70
5. 国际实用温标	(略)
6. 热力学的公理化基础	81
7. 卡皮查的氦液化器	134

第三章

8. 关于热力学函数的名称	(略)
9. 热力学记忆图	169

第四章

10. 复相系的平衡	205
11. 相变的分类	206
12. 热力学与生命	259

第一章 热力学态和

热力学第一定律

这一章讲述热力学态的概念, 以及与热力学第一定律有关的一些概念. 学习热力学的人对上述概念的物理意义必须有清楚的理解. 特别应该注意的是, 功和热量都不是态函数, 而是由规定变化过程所决定的量.

基本课题

§ 1.1 热力学的对象

这里列举热力学中所用的一些基本概念和术语, 并加以解释. 为了避免引起不必要的混乱, 这里给的定义并非都是严格的, 必要时以后再给比较严格的定义.

系统: 作为热力学研究对象的系统, 是其时空广延范围均为正常量度过程可及的宏观实体. 这样的系统可由巨大数量质粒 (例如分子、原子、电子等等) 所组成; 也可由场量 (例如电磁场) 所组成. 在这两种情况下, 它们都是含有极大数量自由度的动力学系统. 仅由小数量自由度组成的系统, 不是热力学的研究对象.

环境: 若把整个系统的一部分选作我们观察的对象, 则其余部分就是它的外界. 外界可抽象为环境, 由它决定加在所考虑的系统上的某些条件 (诸如恒定温度、恒定压强、恒定化学势等).

孤立系: 一个与其外界完全没有任何相互作用的独立系统, 为

孤立系。

闭系¹⁾：一个与其外界仅有能量交换但是没有物质交换的系统，为闭系。

开系²⁾：一个与其外界有物质交换也可以有能量交换的系统，为开系。

§ 1.2 热动平衡³⁾的概念(热力学第零定律)

孤立系的热动平衡态：若一孤立系(例如不透热壁包围着的气体)长期静置，则不论其初态如何复杂，最后都会达到不变的终态，这个终态就叫做热动平衡态。微观上，质粒仍在继续作复杂的运动，但宏观上，热动平衡态则是由诸如温度和压强等少数参量所确定的简单状态。

两系统的热动平衡：使二孤立系 A 与 B 彼此接触，总的系统 $A+B$ 最终将达到热动平衡，这时就说 A 与 B 互为热动平衡。两系统 A 和 B 本身也各自处于热动平衡。若使两系统脱离接触，经若干时间又恢复接触时，平衡不会因此而受干扰。所以，两系统 A 与 B 即使彼此没有接触，但一旦接触后都不变化，就可以说 A 与 B 之间互为热动平衡($A \sim B$)。

热力学第零定律(热动平衡传递律)：若 A 与 B 在上述意义下处于热动平衡， B 与 C 也处于热动平衡，则 A 与 C 就处于热动平衡：

$$A \sim B, \quad B \sim C \longrightarrow A \sim C. \quad (1.1)$$

这条经验定律称为热力学第零定律。

热力学态或态：狭义地说，这一术语与热动平衡态具有相同的涵义，但在普遍情况下，即使系统作为一个整体并不处于热动平衡

1), 2) 为了与闭系和开系的通用说法一致，我们作了一点补充。——校者注。

3) 原书所指热平衡实际是指热动平衡，即热学中的平衡，包括热平衡，力学平衡和化学平衡等，为了与国内通用的概念一致，这里译成热动平衡。——校者注。

态,但各个部分处于热动平衡,即局部平衡,那么整个系统就被认为处于热力学态。例如,在由 A 与 B 组成的系统中,若每一部分各处于不同温度 T_A 和 T_B ,就可以说整个系统处于由 (T_A, T_B) 所确定的热力学态。

§ 1.3 热力学接触

在热力学系统之间,能发生下列相互作用的接触,称为热力学接触。

1. 机械相互作用:当一个系统对另一系统通过机械力或电磁力作功时,这种相互作用称为机械相互作用。

2. 热相互作用:通过热传导和热辐射等传热形式引起能量交换的相互作用,称为热相互作用。隔绝热相互作用的壁,称为绝热壁。

3. 质量相互作用:在两系统之间包含物质交换的相互作用,称为质量相互作用。半透膜就是一例。

2 和 3 的理想情况是这样的相互作用:它们充分弱,不致改变各系统的内部性质;同时它们又相当强,以致在观测过程中能够产生有效的接触。

如果把环境看作按上述方式作用于所考虑系统上的外源,它们分别称为功源、热源(热浴)或粒子源(或粒子库)。源或库与系统相比,被认为是充分大的,以使它本身始终保持在给定的平衡态,而不必考虑它与系统接触中作用于系统所产生的影响。

§ 1.4 热力学量

态量:对应于系统的每个热动平衡态都具有确定值的物理量,为热力学量或态量。例如温度、压强、内能、焓和熵都是态量。

态变量或热力学变量:狭义地说,热力学变量就是上述的热力学量。就广义热力学态而言,热力学变量是指由局部平衡所确定

的物理量。假若为确定态而适当地选取了一组必要且充分的独立变量，其余态量就都是它们的函数。系统热动平衡态所需独立变量的个数由经验确定。

强度量和广延量：如果处于热动平衡态的系统被插入的隔板分隔成几部分，则每个部分仍保持平衡态。所以均匀系统的平衡态是一种内在性质，它是由与系统的广延范围或大小无关的态量确定的，这样的态量称为强度量。例如温度、压强、化学势都是强度量。另一方面，当系统被分隔开而平衡态不变时，与系统的广延范围或质量成比例变化的态量，称为广延量。例如组元的质量、能量、熵都是广延量。

内变量和外变量：在某些情况下，热力学变量分为两类：内变量和外变量。外变量确定外界的状态，例如，装有气体的气缸中活塞的位置和作用于系统的电场或磁场的强度，都可视为外变量。但若把活塞或场源都包括在系统中，这些量则可视为内变量。因此，二者的区别取决于系统和与它相接触的外界之间所划边界的位置。为了避免混淆，这一点应该弄清楚，特别在机械接触的情况下。

§ 1.5 变化过程

在讨论系统自发地或与其它系统相接触情况下所经历的变化时，热力学仅限于讨论初态和终态都是热力学态（不一定是热动平衡态）的变化。而系统所经历的中间态可以是热力学态，也可以不是。一般地说，这些中间态是非常复杂的状态。仅当过程进行极端缓慢时，中间态才是热力学态，从而可用充分数目的态量的变化来描述过程。

循环：系统的初态与终态相同的过程为循环过程。

无穷小过程：初态与终态差别为无穷小的变化，称为无穷小过程。

准静态过程：这是一种理想化的过程，在此过程中，可假定系统及其外界两者都保持热动平衡，使过程进行得充分缓慢，就可近似地实现这种过程。例如，压缩气体时，使外压强 $p(e)$ 保持无限接近而略大于气体压强 p ；气体膨胀时，使 $p(e)$ 保持无限接近而略小于 p （见图 1.1）。极限情况下，此二过程沿同一路径而方向相反，这种准静态过程是可逆的（参看 § 2.1）。以下为几种重要的准静态过程。

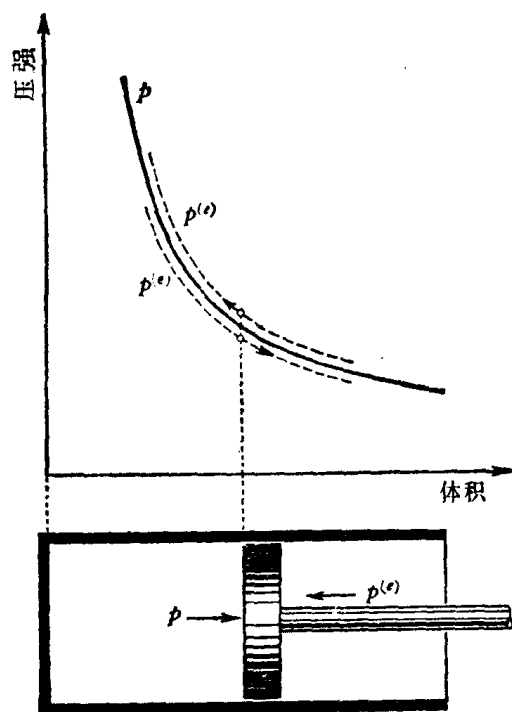


图 1.1

(i) 准静态等温过程：在此过程中，系统与恒定温度的环境（热源）相接触，过程在此温度下准静态地进行。

(ii) 准静态绝热过程：是这样一种准静态过程，在此过程中，系

统与其外界没有热接触(也没有质量接触),但外界对系统或系统对外界却作了功。

准静态绝热过程有时简称为绝热过程,但因还有不可逆绝热过程,最好把二者明确地区分开来(可逆过程与不可逆过程的区别见 § 2.1)。

§ 1.6 热力学第一定律

虽然热力学第一定律是普遍的能量守恒定律的特殊情况,但它蕴涵着内能这一热力学量的存在。

热力学第一定律: 当一系统由初态 1 变到终态 2 时,系统得自外界的功 A 、热量 Q 及质量作用量 Z 的总和取决于态 1 和态 2,而与中间过程无关。这意味着存在这样一个内在的量 U ,它在态 1 与态 2 之间的差可由下式表示

$$U_2 - U_1 = A + Q + Z. \quad (1.2)$$

函数 U 是系统的内能。若系统的性质还由机械能(如动能与势能)来表征时,方程(1.2)可换为

$$E_2 - E_1 = A + Q + Z, \quad (1.2')$$

式中 E 是包括机械能在内的系统总能量。

热力学第一定律是能量守恒定律,可表示为

$$E_{\text{总}} = \text{常数}$$

式中 $E_{\text{总}}$ 是包括参予所考虑变化过程的各个子系统在内的整个系统的能量。方程(1.2)或(1.2')是针对一个子系统而写的,该子系统的能量变化是因通过各种接触机制从总系统的其它部分(外界)给它传递能量而引起的。功 A 、热量 Q 和质量作用量 Z 分别是通过这些接触传递的能量。

读者至少从初等物理学中谅必熟悉了功和热量的概念,而可能对质量作用量 Z 不太熟悉。 Z 表示当一定数量的物质从外界传递给系统时,以不同于做功或热传递的形式传递给系统的能量。

在热力学教科书中，这一概念一般要推迟到讨论复相系时才引入。而这里引入它是为了使热力学第一定律的叙述更加完整。

第一类永动机：若系统经历一个循环，则

$$A + Q + Z = 0. \quad (1.3)$$

于是系统对外界做功 $-A$ ，而以取自外界的 $Q+Z$ 为代价。第一类永动机是这样一种机器，它在运转一个循环过程中会对外界做功而无需这项代价。所以，热力学第一定律也可称为第一类永动机不可能原理。

内能：内能是系统内部的能，通常不包括系统整体的动能和系统在外场中的势能（虽然某些情况下势能可被看作内能的一部分）。微观上，内能是分子动能与质点间相互作用能之和，但热力学通常不问其根源。热力学第一定律强调内能是态量。通过选择某一标准态的内能为内能的零值，就可确定内能的相加常数。图1.2表示出空气的内能是温度和压强的函数。点 C 为临界点（见例题8）。

功、热量、质量作用量与过程的依存关系：与 U 不同，方程(1.2)和(1.2')中的每个量 A 、 Q 及 Z 都与过程有关。例如，同一个变化 $1 \rightarrow 2$ 通过机械作用可以实现，通过热作用也可实现，或者说

$$\begin{aligned} U_2 - U_1 &= A \quad (\text{过程 I}) \\ &= Q \quad (\text{过程 II}). \end{aligned} \quad (1.4)$$

因而 A 、 Q 和 Z 都不是态量，也不能用态量之差表示。尽管如此，热力学第一定律的确切表述仍然是：和 $A+Q+Z$ 由态量之差确定。

插话 1

热力学第一定律的奠基者。如果无名科学家的墓碑建成于十九世纪五十年代，那么最合适的碑文就会是：“纪念为实现永动机而奋战的科学家的不幸和牺牲！”然而能量守恒定律或热力学第一定律主要是与迈耶、亥姆霍兹和