

高等学校试用教材

# 热力学与统计物理学

龚昌德 编

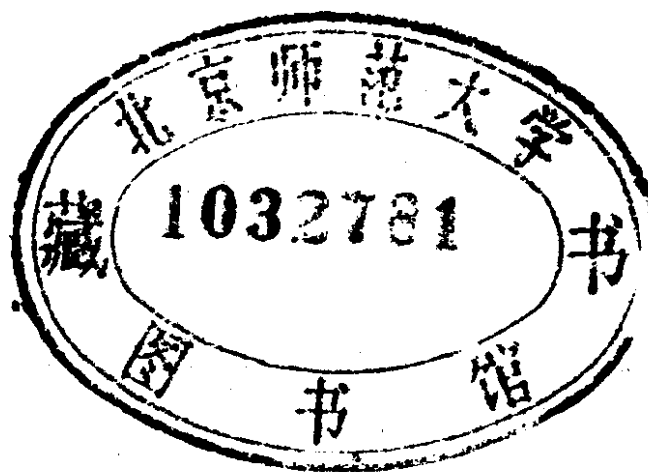
人民教育出版社

高等学校试用教材

# 热力学与统计物理学

龚昌德 编

JJK 1216/09



人民教育出版社

## 内 容 简 介

本书系作者根据他在南京大学物理系多年讲授《热力学与统计物理学》这门课程的讲稿改写的。内容共有十一章，包括热力学和统计物理学两个部分，每个部分皆涉及平衡态理论和非平衡态理论，并且用统一的观点叙述这些内容。

书中为避免与综合大学物理学专业普通物理学（热学）教学大纲内容不必要的重复，在热力学部分中删去了温度计、具体循环过程等内容。另外，在统计物理学中介绍了目前广泛应用的准粒子图象、相关函数和线性响应理论。

本书可作为综合大学物理系各专业和师范院校物理系的试用教材。

高等学校试用教材

### 热力学与统计物理学

龚昌德 编

\*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京新华印刷厂印装

\*

开本 850×1168 1/32 印张 13 字数 313,000

1982年4月第1版 1982年10月第1次印刷

印数 00,001—10,500

书号 13012·0754 定价 1.25 元

## 序

本书系作者根据在物理系多年讲授这门课程的讲稿改写的。在讲稿编写过程中,作者认为:(1)为了保证宏观的热力学方法的独立性,分开介绍统计物理学和热力学是有益的。但是,在说明热力学引入的一些物理量的意义时,不必拘泥于宏观和微观的划分,而应尽可能把两者的分工与联系充分表现出来。(2)为了统一地描述平衡态和非平衡态,或者使平衡态的描述能够自然地过渡到非平衡态去,内参量的引入是必要的,因为非平衡态常常和内部出现不均匀的,有时随时间变化的物性联系在一起。在给定外界条件下,这种随时间、空间变化的物性只能来自系统内部物理量偏离平衡的重新分布,所以必须引入比平衡态更多的参量——内参量,才能完全地描述非平衡态,并且可以重新定义。当这些内参量不是独立的量,同时它们本身仅被外界条件单一决定时,不论是均匀的或非均匀的状态都是平衡态。

在改写过程中,一些章节有所增补和删节。相关函数已从分散的各节合为一章,内容亦有添加,这是因为不论对于平衡性质或近平衡的非平衡输运性质,相关函数都是一个起重要作用的量。

鉴于作者学识有限,错误与不妥之处难免,恳请读者批评指出。改写的初稿完成于1979年10月,并印发北京大学、武汉大学等有关院校,征得他们的意见,在使用过程中得到欧阳容百、秦允豪、于正和赵永豫诸同志的协助、订正,在复稿整理过程中得到柯善哲、张玥明、邢定钰三位同志的帮助,在此一并表示致谢。

作者于南京大学

1980.11

# 目 录

## 绪言

<b>第一章 热力学的基本概念和规律</b> .....	3
§1. 状态的描述·温度·物态方程 .....	4
§2. 非平衡态的描述·内能函数 .....	12
§3. 准静态过程 .....	15
§4. 功·热量·热力学第一定律 .....	17
§5. 热容·绝热过程·卡诺循环 .....	22
§6. 热力学第二定律·卡诺定理 .....	27
§7. 熵及其性质 .....	35
§8. 粒子数可变情形的推广 .....	44
<b>第二章 平衡条件及热力学函数</b> .....	47
§1. 孤立系统的平衡条件 .....	47
§2. 非孤立系统的平衡条件·自由能和热力势的引入 .....	49
§3. 平衡的稳定性条件 .....	58
§4. 自由能和热力势的意义·最大功原理 .....	67
§5. 特征函数与勒让德变换 .....	74
<b>第三章 热力学关系</b> .....	78
§1. 基本热力学关系 .....	78
§2. 单项功系统的其他形式 .....	86
§3. 多种形式功及粒子数可变情形的推广 .....	88
§4. 非均匀系的推广 .....	93
<b>第四章 相平衡</b> .....	94
§1. 单元复相系的平衡 .....	94
§2. 克拉珀龙方程·蒸汽压公式 .....	103
§3. 表面效应对相平衡的影响 .....	106
§4. 二级相变及 $\lambda$ -相变 .....	111
§5. 朗道二级相变理论 .....	115

§6. 临界现象和临界指数 .....	126
§7. 多元多相系的平衡条件·相律 .....	132
§8. 稀溶液理论 .....	139
<b>第五章 化学热力学 .....</b>	<b>145</b>
§1. 反应平衡方程·化学亲和势 .....	146
§2. 质量作用定律 .....	147
§3. 反应热 .....	152
§4. 化学反应动力学 .....	154
<b>第六章 不可逆过程热力学 .....</b>	<b>157</b>
§1. 不可逆过程的基本方程·熵增率 .....	157
§2. 昂色格倒易关系 .....	164
§3. 温差电现象 .....	169
§4. 非平衡态的稳定性条件 .....	176
<b>第七章 独立粒子系的统计方法 .....</b>	<b>180</b>
§1. 最可几统计法·玻耳兹曼分布公式 .....	182
§2. 热力学量的统计表示式·熵的微观解释 .....	192
§3. 气体比热容 .....	201
§4. 固体比热容及物态方程 .....	208
§5. 玻色分布与费米分布 .....	216
§6. 量子气体的物态方程 .....	224
§7. 电子气体 .....	228
§8. 平衡辐射理论·光子气体的热力学性质 .....	236
§9. 简并玻色气体的凝聚 .....	240
§10. 准粒子 .....	246
<b>第八章 系综理论 .....</b>	<b>255</b>
§1. 微观状态的描述·等几率原理 .....	255
§2. 正则分布 .....	262
§3. 巨正则分布 .....	269
§4. $T$ - $p$ 分布和爱因斯坦公式 .....	276
§5. 实在气体物态方程 .....	282
§6. 铁磁性的统计理论 .....	292

<b>第九章 涨落理论</b> .....	302
§1. 能量涨落公式 .....	302
§2. 温度、体积和粒子数的涨落 .....	304
§3. 一般的涨落公式 .....	310
§4. 光的散射 .....	315
<b>第十章 相关函数</b> .....	318
§1. 空间相关函数(均匀系)·二粒子几率密度函数 .....	318
§2. 二粒子几率密度函数的确定 .....	325
§3. 非均匀系的空间相关函数 .....	328
§4. 临界态邻域的相关函数 .....	334
§5. 布朗运动·时间相关函数 .....	342
§6. 随机变量的谱密度 .....	350
§7. 昂色格倒易关系的证明 .....	356
§8. 几率密度函数的运动方程·响应函数 .....	360
<b>第十一章 非平衡态统计</b> .....	368
§1. 二元碰撞近似·局部细致平衡 .....	372
§2. 相空间内的描述·电子声子散射·玻耳兹曼输运方程 .....	379
§3. 熵定理·平衡分布的条件 .....	385
§4. 输运方程的求解 .....	390
§5. 非稳恒情形——时间相关函数 .....	400
<b>附录</b> .....	404
<b>参考书及文献</b> .....	408
<b>外国人名索引</b> .....	409

## 绪 言

热力学属于宏观的物理学，它以能量在转化过程中的两条基本定律为基础，结合具体现象中的经验规律来研究过程中各种物性变化之间的联系，这里不涉及物体的微观结构和粒子的运动，因而热力学所给出的结果具有确定值，由它得到的各种物性变化之间的关系常具有普遍的意义。虽然从十九世纪五十年代起，人们即已开始用分子运动论的观点来研究宏观的热现象，并且随着科学技术的发展，实验的手段不断得到改善，我们对微观结构的了解愈来愈深入，对物性测量的精度也愈来愈高，但热力学的一般结论不变，这是热力学研究方法的优点。

统计物理学从一开始就承认研究的对象是由许多微粒所组成，每个微粒又不断地在作热运动，系统对外所表现的物性是整个粒子系的集体行为。在这种研究方法中，粒子运动的差别是明显的，这种差别反映在用几率分布来描述的粒子系的各个状态，因而物性不具有确定值，具有确定值的仅仅是它的平均值，这种平均值在统计物理学中可以直接被计算，而在热力学里则是待测的量。随着对于微观粒子属性的了解的深入，以及它们的运动规律的差别的揭示，描述这些粒子的几率分布各不相同，计算的平均值也不相同，并且随着量子力学对于多体系统研究方法的不断改善，平均值的计算也不断地得到修正，所以统计物理所给出的平均值的结论也是不确定的，它是当时对微观规律了解的近似程度的反映。

热力学和统计物理学都需要最低数目的由实验测定的量，差别在于热力学里待测的量是整体宏观的物性，而在统计物理学中需要给定的量是微观的粒子属性，如粒子的自旋、质量和粒子间的



相互作用势等，所以统计物理学是较热力学更为深入一个层次的学科。但是，在获得这些最低数目的实测量以后，热力学可以通过各种热力学关系得到全部热力学的性质。相反，在统计物理学里，从粒子的属性要计算出宏观的性质，常常要遇到极大的困难，所以常常需要借助模型或发展适合于各种具体问题的近似方法，这是统计物理学研究方法上的特点。

对于宏观的、含有大量粒子的系统，由于涨落很小，统计物理学和热力学的结果是一致的。但是，当我们研究的现象涉及到小尺寸、粒子数较少的系统时，由于粒子的运动带来的涨落现象显著，热力学方法的局限性也显现出来。另一种情况是在一些临界点邻域，由于涨落较大，热力学理论是不成功的，本质上的原因是关联长度在临界点邻域变得很长，所以只有那些力程原来就很长的系统，热力学理论对其才能依然有效，一般情况下，热力学理论与实验结果之间有着显著的差别。因此，统计物理学不仅在研究方法上，在对物性的本质理解方面补充了热力学，而且它能应用于比热力学更为广泛的现象。近二十年来，临界现象引起人们的兴趣。将统计物理学用于这类现象时，发展了一些有关的理论方法。

## 第一章 热力学的基本概念和规律

热力学是一门研究和物质的冷热变化现象有关的学科，它把能量在转化过程中的一种形式——热量，以及与之相关的物质的热学性质纳入到自己的框架中来，从而使能量守恒定律的表述具有最普遍的形式。例如压缩一种气体或挤压一块固体，外界作的功除了改变气体分子的相互作用势能或固体的形变能以外，气体或固体会变热，变热的程度和体积的压缩量有关。同样地，增强作用于一个介质的外场，例如作用于磁介质的磁场，外界要消耗功，而磁介质除了其磁能增加以外，亦要变热，变热的程度和外场的增强量有关。已变热的气体、固体或磁介质将通过各种传热方式把部分能量传给周围，最终达到和周围冷热程度相同的状态。发热的现象充斥于自然界的各种宏观过程之中。事实上，任何有摩擦、电阻或其他耗散机制出现的现象中，都将发生冷热状态的变化，并且伴随有传热过程。

如果我们进一步要定量地研究在上述过程中以热的形式传出去的能量，则发现外界作的功不仅改变了系统的冷热状态，而且还会使其他形式的功伴随出现。例如，除了通常的热胀冷缩以外，电(磁)场的变化还会引起电(磁)介质体积的改变——电(磁)致伸缩。伴随这种体积的改变，介质和外界要交换机械功。反过来，对于处在电(磁)场中的介质进行压缩，不仅会变热，而且会引起电(磁)极化状态的改变——压电(磁)效应。也就是说，任何一种形式的能量输入物体以后，将导致这个物体状态变化，同时还伴随着发生和周围环境之间各种形式能量的转化过程。既然各种形式能量之间存在着相互转化的可能性，因而要定量地研究一个过程中

物体的各种物性的变化数量,就必须考虑现象的各个方面,如力学的,电磁学的和热学的等方面。热力学正是从这样一种广泛意义上的能量守恒定律出发来研究热现象和其他能量形式之间的联系,并且给这种联系以定量的描述,从而得出各种物性之间的重要关系。我们仍然以外场作用下的磁介质为例。当作用在顺磁介质上的磁场迅速从零增至某个值 $\vec{\mathcal{H}}$ ,外界作的功(在电磁学中已作过计算)和磁极化状态 $\vec{m}$ 有关,只要给定终态的 $\vec{m}$ ,这个功是确定的。对于顺磁介质,磁极化矢量和磁场强度 $\vec{\mathcal{H}}$ 成正比(在 $\vec{\mathcal{H}}$ 较弱的情形), $\vec{m} = V\vec{M} = V\chi\vec{\mathcal{H}}$ ,这里 $\vec{M}$ 是磁极化强度, $\chi$ 是磁极化率。所以,在电磁学中只要根据边值问题解出磁介质中的磁场 $\vec{\mathcal{H}}$ ,问题就完全确定了。但是,实验表明,在磁场迅速增加时,介质要变热,温度要升高,同时磁极化率 $\chi$ 将随温度变化,并满足居里定律 $\chi \sim T^{-1}$ , $T$ 是绝对温标中的温度。所以,随不同的温度变化,有不同的磁极化,所作的功亦不同。要确定温度的改变,还必须要另外的原则,这就是要根据磁介质的热学性质(如热容)以及能量守恒律(一般地要考虑热膨胀和磁致伸缩效应)来确定,这个问题的后半部分正是热力学所要解决的课题之一。通过这个例子我们看到,热力学不仅按能量守恒观点来综合宏观物理学科研究的现象,而且在热的特征方面也给予补充。

## § 1 状态的描述 · 温度 · 物态方程

为了能够明确地陈述热力学的方法,我们作某些规定;当我们说到一个系统时,它是指从相互作用着的物体系中划分出来的,我们需要研究的那一部分,并且在热力学里,它总是宏观的、有限的。所有其余的与系统相互作用的物体或物系称为系统的媒质或外界。例如气缸及其内部的气体,如果把气体作为所要研究的系统,则限制气体所占体积的缸壁、活塞以及通过缸壁和系统交换能量

的大气都构成系统的媒质。也可以把气体和活塞一起作为所研究的系统,其余的作为媒质,划分方法不同,系统的能量也不同。又如上面的处于磁场中的顺磁介质,我们可以把磁介质作为系统,而把磁场作为媒质的一部分,它是系统所处的条件。也可以把磁场本身包括进来作为系统的一部分,如内部充有磁介质的螺线管就属此例。

如果系统通过一个墙壁(它本身也是媒质的一部分)和媒质的其余部分相接触,只要墙壁的位置不变,不论媒质的其余部分处于什么状态,接触后都不会影响系统的状态,则这个墙壁称为绝热壁,反之称为导热壁。两个系统通过导热壁相接触称为热接触。

任何系统都是由微粒子构成的,因此系统的行为总是个别粒子行为的集体表现,例如压强是许多粒子和器壁交换动量的结果,磁极化是大数粒子的磁矩在外磁场中取向分布的结果,所以自然的想法是如果给出每个粒子的力学状态、电磁学状态,则系统的状态就可以完全确定下来。但是,用这样的办法来描述系统的宏观状态时,随着粒子数的增多,所需的变量数目将变得极大,同时描述过于仔细,实际上许多细节在宏观测量中是无法分辨的。可以想象,当粒子数较少时,由于粒子的运动,系统(如容器内的气体)内各个物理量如压强、能量等都是随时间不断变化的,在平均值左右不断地涨落,并且涨落很大。随着粒子数增多,涨落和平均值的比——相对涨落变小。当粒子数足够大时,相对涨落小得微不足道,平均值足以代表每一瞬时的真实值,也就是说,对于大数粒子系统,个别粒子的运动细节已退居极次要的地位,而平均值已上升成为决定性的量,这时从个别粒子运动状态出发来描述系统宏观状态的描述方法已无必要,也显得过于繁琐,实际上只要用少数宏观参量即可描述大数粒子系统的宏观行为。热力学研究的正是由大数粒子所组成的宏观系统,并且在研究系统的物理性质时,热力学只研

究它们的平均值,而完全略去涨落,所以可以从非常普遍的宏观原则出发研究平均值随外界条件变化的规律。

如果现象涉及到小尺度范围内的系统行为,例如光在透明介质中的散射,布朗粒子在溶液中的运动,都涉及到 $10^{-5}$ 厘米范围内的系统性质,那么,由于这里粒子数较少,涨落已不能忽略。在有些情况,如在临界态附近,涨落甚至变得很大。要说明这些问题,我们必须从统计物理方法着手。

经验表明,如果系统处于不变的外界条件下,则经过一定的时间后,系统必将达到一个宏观上看来不随时间变化的状态,以后系统将长久地保持着这样的状态,这种状态称为稳恒态。这里不变的外界条件是指恒定的电磁场、决定系统体积的外物位置(如活塞的位置)等。宏观上不随时间变化的状态是指系统的任何宏观性质都保持恒定。如果达到稳恒态以后,媒质的状态也不再变化,则这个稳恒态又叫做平衡态。处于平衡态的系统,在其内部允许出现某种不均匀性,但不能出现某些“流”,如粒子流、热流等,因为既然系统的宏观状态已不再变化,这些流必然给媒质带来影响,使媒质状态变化,于是按照定义,这个态应属于稳恒态。

根据稳恒态和平衡态的定义,处于这些态的系统,它的分子仍然作不停的热运动。如果用全部分子的某一运动状态代表系统的一个微观态,则即使在给定外界的条件下,微观态仍然不断地变化,相应地,系统的物理量也是不断地迅速改变着,但是宏观观测值即这些物理量的平均值不变。如果系统处于非平衡状态,则它的各个物理量的平均值也将随时间变化。在以后的讨论中,直到第六章,我们仅研究平衡态。

当改变系统的外界条件时,系统的平衡态遭到破坏。但是,经过一定时间后,系统又将达到新条件下的新的平衡态。一定的外界条件对应一个确定的平衡态这个事实表明,可以用一些代表外

界条件的宏观参量来描述系统的平衡态。宏观参量可分为两类：一类参量只决定于媒质本身的状态，例如器壁的位置、电磁场强度等。电场可以由电容器两端的电压决定，磁场可以由通过线圈的电流决定，这些都和系统本身的性质无关，这一类参量称为外参量，在热力学里，这些参量常作为外界条件给出，并不考虑这些量本身的微观结构。另一类参量，如气体的压强，就其实质来说，它来源于系统内部粒子的热运动和粒子间的相互作用，并且取决于空间各处的数密度。又如处于重力场中气体的质心位移（相对于重力场不存在时），其大小决定于全部粒子坐标的分布。再如，电介质的电极化强度和磁介质的磁极化强度决定于分子电矩和磁矩的大小以及它们的取向分布。所有这些量和系统内部分子的特征以及运动状态有关，这些量称为内参量。经验表明，在系统达到平衡态后，这些内参量依赖于外参量，例如气体的压强和体积有关，质心位移的大小和重力场强度有关，电或磁的极化状态和外场有关。那么，仅用外参量是否能够完全确定系统的平衡态，而内参量可以用外参量来表示？答案是否定的。今以容器中的气体为例加以说明。如果不改变器壁的位置，让它和另一个物体进行热接触，以改变气体的能量，一般地说，两个系统的状态都将变化，最后达到一个共同的新的平衡态，这种平衡称为热平衡。热平衡的建立是两个系统通过分子间杂乱的碰撞交换能量的结果。当分子的热运动强度（如平均能量）彼此相同，分子之间交换能量的平均效果不变的时候，即达到热平衡。如果用温度来代表热运动的强度，则具有不同温度的物体，并不处于热平衡，在进行热接触后，各自的能量、温度都要变化，直至达到新的、共同的温度为止，因而在固定体积的情形，气体的状态还可以由各个不同温度的值，或者由系统的不同能量值来加以区别。在相同的体积下，对应于不同的温度或不同的能量，气体的平衡压强也有不同的值。同样，在固定外场的情况下，

系统的平衡电极化或磁极化强度还决定于温度的高低。温度或系统的能量,就其实质来说是个内参量,因为它们决定于系统内部分子的热运动状态。所以,用外参量不能对一个系统的平衡态作完全的描述,还必须加上一个内参量,譬如说取温度(或者取系统的能量),才可以唯一地确定系统的平衡态,而描述系统其他物性的内参量,在平衡态时都可以用外参量和温度来表示。

例如气体,液体或简单的固体,我们可用温度  $T$ 、体积  $V$  和压强  $p$  来描述它的平衡态。实验表明,这三个参量并非独立,满足一定的关系

$$f(T, p, V) = 0 \quad (1.1.1)$$

这个关系称为物态方程。对于 1 摩尔理想气体,它的形式是

$$pV = RT \quad (1.1.2)$$

这里  $R$  是气体常数,它等于阿伏伽德罗常数  $N_0$  和玻耳兹曼(Boltzmann)常数  $k$  的乘积。

考虑到分子具有一定大小,并且分子间具有相互作用后,式(1.1.2)的一个修正形式是

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1.1.3)$$

这个物态方程称为范德瓦耳斯(Van der Waals)方程。这里  $a$  和  $b$  是两个常数,它们随不同气体而异,一般地  $b \ll V$ 。式(1.1.2)和(1.1.3)中的  $T$ ,以及下面所有公式中出现的  $T$ ,除特殊说明的以外,都代表绝对温标中的温度值。

实际上,可以把式(1.1.2)和(1.1.3)看作是  $p$  按  $V^{-1}$  的幂级数展开式,所以,作为更为一般的修正形式,可以把  $p$  写成如下幂级数

$$p = \frac{A}{V} + \frac{B}{V^2} + \frac{C}{V^3} + \dots \quad (1.1.4)$$

$A$ 、 $B$ 、 $C$  等等分别叫做第一、第二、第三等等维里系数,它们和温

度有关。根据实际的需要，可以从实验上确定到某一级项。在气体密度较低时，相当于 $V$ 很大的情形，式(1.1.4)只需保留第一项，若取 $A = RT$ ，就是理想气体物态方程。

对于磁介质系统，在忽略体积变化的条件下，可以用温度 $T$ 、磁场强度 $\mathcal{H}$ 和磁极化强度 $M$ 描述它的磁极化状态，这三个状态参量也满足物态方程

$$f(T, \mathcal{H}, M) = 0 \quad (1.1.5)$$

处于顺磁状态的系统，式(1.1.5)的形式是居里-外斯(Curie-Weiss)定律

$$M = C \frac{\mathcal{H}}{T - \theta} \quad (1.1.6)$$

这里 $C$ 和 $\theta$ 是两个常数。如果磁介质内部出现自发磁化时，式(1.1.5)可近似地用下式表示，

$$\mathcal{H} = \frac{kT}{\mu} \ln \frac{1 + M/M_\infty}{1 - M/M_\infty} - \lambda M \quad (1.1.7)$$

这里 $k$ 是玻耳兹曼常数， $\mu$ ， $M_\infty$ 和 $\lambda$ 是三个常数。

对于液体表面膜系统，表面积 $A$ 、表面张力 $\sigma$ 和温度是状态参量，它们之间也满足物态方程，只是当液体非常纯净时，实验表明，表面张力和表面积无关，它仅为温度的函数，

$$\sigma = \sigma(T) \quad (1.1.8)$$

如果系统是空腔内的电磁辐射场，则这样的系统可以看作是光子系，它的体积、压强和温度之间也满足物态方程式(1.1.1)。同样简单的是，辐射压强也只和温度有关，

$$p = \frac{u(T)}{3} \quad (1.1.9)$$

其中 $u(T)$ 是辐射场能量密度，它仅仅是温度的函数。

由经验知道，在平衡态时温度和其他参量之间存在某种联系，如物态方程。倘若要定量地给出这种联系，首先要给出温度的标



度。既然温度是互相处于热平衡系统的共同性质，那么可以任选一个系统，保持其余参量不变，只让它的一个参量随冷热状态单调地变化，于是可以用任意约定的方式进行标度，以后就可以把这个经过标度的系统作为温度计，去测量其他系统的温度，并由此确定其他系统的物态方程。例如通常的水银温度计，就是在定压的条件下，利用水银的体积随温度单调变化来进行标度的。显然，不同标度的温度计，对于同一温度会给出不同的数值，给出物态方程的形式也会不同。以后我们总是在绝对温标下给出物态方程。

温度就其本质说是个内参量，但是从热平衡的概念来看，它是系统与另一个系统达到热平衡后的共同性质，所以，如果另一个系统足够大，当它和所考虑的系统达到热平衡后，它的温度实际上没有什么变化，则我们把这个大系统称为恒温器或热源。如果一个系统时时和一个热源保持热接触并且和它处于热平衡，则可以说系统是处在定温条件下。如果系统和恒温器并非处于热平衡，那么系统内部将呈现出温度——热运动强度的逐点变化，恒温器的温度已不能代表系统的热学行为。

同样地，我们有时也谈到一个系统处于“定压的条件”下，并且在实验上，气体的压强可以用外界的机械力，如活塞上的砝码重力来度量，这和“定温的条件”所含的意义一样，只有在系统处于均匀的平衡态时才有意义。当系统处于非均匀和非平衡的状态时，系统内部的压强在空间逐点而异，并且每处的压强随时间在变化，这时，活塞上的砝码重力已不能代表系统的量。和  $T$ 、 $p$  相反，活塞的位置所决定的体积，对于一个系统不论是在平衡态还是在非平衡态总是有意义的。

以上所列举的系统都是些简单的均匀系统，或者说是在参量变化区间不大情形下的一种很好的近似。描述这些系统状态的宏观参量数目较少。例如对于固体，只有在各向同性的近似下，物态