



清华大学出版社“十三五”重点规划教材

高继华 谷坤明 谢玲玲 编

材料物理基础

清华大学出版社

材料物理基础

高继华 谷坤明 谢玲玲 编

清华大学出版社
北京

内 容 简 介

本教材是应工科专业物理基础理论教学的要求,整理当前国内高校普遍使用的相关专业教材,并结合编者多年的教学实践编撰而成。全书共分12章。第1章简述热力学基本规律与基础应用;第2章到第4章介绍统计物理,建立起宏观物理量与微观状态的桥梁,并主要介绍近独立粒子系统的统计规律及其应用;第5章到第8章介绍微观粒子的性质和运动规律,包括薛定谔方程、力学量的算符理论、定态问题的近似方法;第9章到第12章在量子力学基础上应用热力学统计物理方法从微观或宏观角度分析研究固体材料微观结构与其性质的联系。为配合教学需要,每章附有若干习题。

本教材可供材料科学及相关的工科专业学生学习使用,也可供相关教学和科研人员参考。

版权所有,侵权必究。侵权举报电话:010-62782989 13701121933

图书在版编目(CIP)数据

材料物理基础/高继华,谷坤明,谢玲玲编. —北京:清华大学出版社,2019
ISBN 978-7-302-53479-2

I. ①材… II. ①高… ②谷… ③谢… III. ①材料科学—物理学 IV. ①TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 172249 号

责任编辑:鲁永芳

封面设计:常雪影

责任校对:赵丽敏

责任印制:杨 艳

出版发行:清华大学出版社

网 址: <http://www.tup.com.cn>, <http://www.wqbook.com>

地 址:北京清华大学学研大厦 A 座

邮 编:100084

社 总 机:010-62770175

邮 购:010-62786544

投稿与读者服务:010-62776969, c-service@tup.tsinghua.edu.cn

质量反馈:010-62772015, zhiliang@tup.tsinghua.edu.cn

印 装 者:清华大学印刷厂

经 销:全国新华书店

开 本:185mm×260mm 印 张:18.5

字 数:435 千字

版 次:2019 年 11 月第 1 版

印 次:2019 年 11 月第 1 次印刷

定 价:69.00 元

产品编号:081545-01

物理学是研究物质运动最一般规律和物质基本结构的学科,是其他自然科学学科的研究基础,也是几乎所有工程技术的理论基础,在科技发展和进步的过程中具有举足轻重的作用。从中小学的自然常识和基础物理教学,到高等院校的物理课程设置,有关物理学的教学活动贯穿了我们目前的整个理工科教学体系。在这些物理学课程教学中,材料物理基础方面的课程则提供了从物理学的基本原理出发来探讨材料结构与性能的基本理论和方法,是材料科学与工程本科专业的必修课程,同时也是相关理工学科在完成高等数学和大学物理学习之后的物理学进阶内容。

在目前的工科专业课程设置中,材料物理基础作为一门必修课程,其所包含的内容大致可分为以下三个方面:对于大量微观粒子所组成热力学系统的宏观性质进行理论解释,是为统计物理;关于微观粒子运动规律的内容,是为量子力学;固体微观结构与物理性能之间的联系,是为固体物理。材料物理基础课程是上述三个部分的有机组成。从科学发展的历史过程来看,材料物理基础三部分内容的发展与突破是相互交叉、相辅相成的。例如:经典统计物理中对空腔电磁辐射能量分布的研究困难,导致科学家们对微观世界所遵循的物理规律重新进行理解,并直接促成了量子力学的诞生;固体热容实验定律的理论解释,则同时得益于经典和量子统计物理的发展;量子力学中定态薛定谔方程在中心力场体系的计算,则对固体分子之间相互作用模式的理论突破打下了基础;等等。

本教材编者自2000年起在深圳大学理学院材料科学与工程系(2006年成立深圳大学材料学院)进行统计与量子力学方面的本科教学工作,根据学校及学院对于工程类物理必修课程的学分要求,经过多次课程改革,针对工科专业的课程设置特点对所讲授的内容进行梳理,并与固体物理课程进行合并,在多年的教学实践中逐步形成了较为完备的工程类材料物理基础课程体系,最终将课程的名称确定为“材料物理基础”,并使之成为深圳大学材料科学与工程专业的必修课程。我们在讲授这门课程的过程中,考虑到课程内容是材料工程类物理基础知识中的经典内容,先后采用了许崇桂、余加莉的《统计与量子力学基础》、汪志诚的《热力学·统计物理》、马本堃等的《热力学与统计物理学》、周世勋的《量子力学教程》、曾谨言的《量子力学》、陈长乐的《固体物理学》等优秀教科书,并根据课程的内容要求突出重点、有所侧重,在编排上符合工科专业对于物理基础知识体系的需求。同时,根据教学要求编写了相关的学生课程讲义、教师参考资料,并在实际教学和使用的过程中不断进行修改,使之日臻完善。近年来,深圳大学不断对各理工学科的主干课程提出要求,大力建设符合现代教学要求和高科技发展趋势的课程体系。我们之前所用的“材料物理基础”讲义和教材的来源较多,所使用教材的版本较为陈旧,其中有些教材虽然内容经典、编写严谨,但已长期没有出

修订版本。随着新的课程建设计划要求,需要我们将现有的教材进行梳理和合并,并根据新的学分要求对相关章节重新进行编排和修改,选编适合学生水平和学习要求的课后练习题,并整理出版新的“材料物理基础”教材。因此,本教材能够顺利出版,不仅满足了本教材编者长期以来希望将教学讲义进行正式出版的愿望,而且是编者对本课程所使用经典教材作者们的最好致敬。本教材的出版得到深圳大学本科教材出版资助项目的支持,在此表示感谢。

针对材料类学生的材料物理基础教学,从课程设置而言,分配的总课时是 72 学时,由于学时的限制,课程的特点是注重梳理各知识点间的逻辑关系与连贯性,以及对概念的初步理解,使学生真正掌握统计力学、量子力学与固体物理的基本理论和方法,应用到后续的学习和使用中自然水到渠成,不至于出现理解上的障碍。对这几部分内容更加深入的学习需要留待后续课程进行。

虽然本教材名为《材料物理基础》,但是从所涉及的内容上看,针对的是理工本科学生在学习高等数学和大学物理之后的物理类提高课程,因此不仅限于材料科学与工程本科专业的学生使用,也可以作为相关工科专业的物理基础课程教材和参考书。由于编者的水平所限,书中难免存在不足之处,敬请读者批评指正。

编 者

2019 年 4 月

CONTENTS

目 录

第 1 章 热力学基础知识	1
1.1 热平衡定律与温度	1
1.1.1 热力学基本概念	1
1.1.2 热平衡定律,温度的定义	5
1.2 热力学第一定律	6
1.2.1 热力学第一定律的表述	6
1.2.2 功的表达式	6
1.2.3 热量的表示式	8
1.3 热力学第二定律	8
1.3.1 热力学第二定律的两种表述	9
1.3.2 熵	9
1.3.3 热力学基本方程	9
1.3.4 理想气体的熵	9
1.4 热力学函数与特性函数	10
1.4.1 热力学函数	10
1.4.2 特性函数	10
1.4.3 其他简单系统的情形	11
1.5 麦克斯韦关系及其应用	11
1.5.1 麦克斯韦关系	11
1.5.2 麦克斯韦关系的应用举例	12
1.6 磁介质的热力学性质	14
1.6.1 简单磁介质系统的热力学性质	15
1.6.2 复杂磁介质系统	15
1.7 热力学第三定律	16
1.7.1 热力学第三定律的表述	16
1.7.2 绝热去磁降温	16
1.7.3 绝对熵	17
1.8 开放系统的热力学基本方程及化学势	17
1.8.1 开放系统的热力学基本方程	17

1.8.2 化学势	17
1.8.3 相平衡	18
本章思维导图	18
思考题	19
习题	19
第2章 近独立粒子的最概然分布	20
2.1 粒子运动状态的经典描述	20
2.1.1 相空间(μ 空间)	20
2.1.2 自由粒子在相空间的运动状态	21
2.1.3 线性谐振子在相空间的运动状态	22
2.2 粒子运动状态的量子描述	23
2.2.1 线性谐振子	23
2.2.2 外磁场中的电子自旋	24
2.2.3 转子	24
2.2.4 经典描述与量子描述的差别	25
2.3 粒子运动状态的半经典近似	25
2.3.1 半经典近似	25
2.3.2 自由粒子的量子态	26
2.3.3 自由粒子的态密度	27
2.4 系统微观运动状态的描述	28
2.4.1 近独立的全同粒子系统	29
2.4.2 费米子和玻色子	29
2.4.3 全同性原理与定域系统	30
2.4.4 定域系统、玻色系统和费米系统量子态的区别	30
2.5 等概率原理	32
2.6 能级的分布与系统的微观状态	32
2.6.1 能级的分布	32
2.6.2 分布对应的系统微观状态	33
2.6.3 玻尔兹曼系统(定域系情形)的微观状态数	34
2.6.4 玻色系统的微观状态数	35
2.6.5 费米系统的微观状态数	35
2.6.6 非简并性条件	35
2.7 玻尔兹曼分布	37
2.7.1 玻尔兹曼分布的导出	37
2.7.2 单粒子量子态上的平均粒子数	38
2.7.3 平衡状态下的分布	38
2.8 玻色分布与费米分布	39
2.8.1 玻色分布	39

2.8.2 费米分布	40
2.9 三种最概然分布的关系	41
本章思维导图	42
思考题	42
习题	42
第3章 玻尔兹曼统计	44
3.1 热力学量的统计表达式	44
3.1.1 配分函数 Z	44
3.1.2 β 的物理意义	45
3.1.3 热力学公式	45
3.1.4 其他简单系统	47
3.2 单原子分子理想气体的状态方程	48
3.2.1 配分函数	49
3.2.2 内能	50
3.2.3 压强	50
3.3 麦克斯韦速度分布律	51
3.3.1 速度分布	51
3.3.2 速率分布	53
3.4 能量均分定理	54
3.4.1 能量均分定理的导出	54
3.4.2 能量均分定理的应用	55
3.5 理想气体的混合熵	59
3.5.1 两种气体的混合	59
3.5.2 吉布斯佯谬	59
3.5.3 对熵公式的修正	60
3.6 顺磁性固体	60
3.6.1 顺磁固体模型	61
3.6.2 磁偶极子的分布	61
3.6.3 总磁矩	62
3.6.4 内能	63
3.6.5 熵	63
本章思维导图	64
思考题	64
习题	64
第4章 玻色统计与费米统计	66
4.1 热力学量的统计表达式	66
4.1.1 巨配分函数 Ξ 与内能 U	66

4.1.2	平均粒子数 $\bar{N}$ 和广义力 Y	67
4.1.3	熵和玻尔兹曼因子	67
4.2	弱简并的玻色气体和费米气体	67
4.3	光子气体	69
4.3.1	光子气体的分布函数, 普朗克公式	69
4.3.2	光子气体的热力学量	71
4.4	玻色-爱因斯坦凝聚	72
4.4.1	玻色-爱因斯坦凝聚理论描述	73
4.4.2	玻色-爱因斯坦凝聚的实验研究	75
4.5	强简并费米理想气体	77
4.5.1	$T=0$ K 时的基态	77
4.5.2	$T>0$ K 时的情形	78
4.5.3	费米气体的热力学量	79
4.5.4	金属中的自由电子模型	79
4.5.5	自由电子气体的费米能与费米温度	80
4.5.6	金属中自由电子的热容	80
	本章思维导图	81
	思考题	81
	习题	81
第 5 章	量子力学基本概念	83
5.1	简述量子力学的建立	83
5.2	光的波粒二象性	84
5.2.1	黑体辐射	85
5.2.2	光电效应	85
5.2.3	康普顿散射	86
5.3	原子结构的玻尔理论	88
5.4	德布罗意波	90
	本章思维导图	91
	思考题	91
	习题	91
第 6 章	波函数和薛定谔方程	93
6.1	波函数与算符	93
6.2	波函数的统计解释	95
6.2.1	概率波	95
6.2.2	波函数的归一化	96
6.2.3	对波函数的说明	97
6.3	态的叠加原理	97

6.4 薛定谔方程	98
6.4.1 不同体系的薛定谔方程	99
6.4.2 薛定谔方程的讨论	101
6.5 定态薛定谔方程	103
6.5.1 定态薛定谔方程的形式	103
6.5.2 能量本征值与能量本征方程	104
6.6 一维无限深势阱	105
6.7 线性谐振子	107
本章思维导图	111
思考题	111
习题	112
第7章 力学量与粒子运动	114
7.1 力学量的算符理论	114
7.1.1 表示力学量的算符	114
7.1.2 算符的运算规则	116
7.2 厄米算符	117
7.2.1 厄米算符与本征值	117
7.2.2 厄米算符本征函数的正交性	117
7.3 动量算符和角动量算符的本征方程	118
7.3.1 动量算符	118
7.3.2 角动量算符	119
7.4 单个电子在库仑场中的运动	121
7.5 氢原子	123
7.5.1 能级	123
7.5.2 电子的空间概率分布	124
7.5.3 径向概率分布	125
7.6 自旋	126
7.6.1 电子自旋算符与自旋波函数	127
7.6.2 总角动量	128
7.7 算符与力学量的关系	129
7.7.1 力学量与算符关系的假定	129
7.7.2 平均值	130
7.8 力学量的对易关系与测不准关系	131
7.8.1 坐标与动量算符的对易关系	132
7.8.2 角动量算符的对易关系	132
7.8.3 两力学量算符同时具有确定值的条件	133
7.8.4 测不准关系(不对易的情形)	133
本章思维导图	135

思考题	135
习题	136
第 8 章 定态问题的近似方法	137
8.1 非简并定态微扰理论	137
8.2 简并情况的定态微扰理论	140
8.3 变分法	142
本章思维导图	145
思考题	145
习题	146
第 9 章 晶体结构	147
9.1 固体、晶体和非晶体	147
9.2 晶体的周期性结构及描述	149
9.2.1 基元、格点	149
9.2.2 格点和空间点阵理论	150
9.2.3 晶格结构的代表单元——原胞和晶胞	150
9.2.4 简单格子与复式格子	154
9.2.5 晶向、晶面和指数	154
9.3 晶体结合与常见的实际晶体结构	156
9.3.1 原子的负电性	156
9.3.2 晶体的结合能	159
9.3.3 晶体的结合类型与常见的实际晶体结构	160
9.4 晶体结构的对称性与晶系	163
9.4.1 晶体对称性定律	164
9.4.2 晶体的宏观对称性与基本的点对称操作	165
9.4.3 晶体宏观对称性的描述与点群	166
9.4.4 晶体微观对称性的描述与空间群	167
9.4.5 晶系与布拉维晶胞	167
9.5 倒格子与布里渊区	169
9.5.1 倒格子概念的引入	169
9.5.2 倒格子的基本性质与倒易空间	171
9.5.3 布里渊区	174
9.6 晶体 X 射线衍射初步	175
9.6.1 衍射极大条件	176
9.6.2 X 射线衍射强度	178
9.6.3 X 射线的主要实验方法	181
本章思维导图	182
思考题	182

习题	183
第 10 章 晶格振动与固体的热学性质	184
10.1 原子间作用力与原子振动	184
10.1.1 原子间相互作用力的一般性描述	184
10.1.2 原子在平衡位置附近的振动与简谐近似	185
10.2 一维单原子链的振动	186
10.2.1 模型与动力学方程	186
10.2.2 周期性边界条件	186
10.2.3 格波	187
10.3 一维双原子链的振动	190
10.3.1 模型与动力学方程	191
10.3.2 色散关系	191
10.3.3 色散关系分析	192
10.3.4 格波波矢 q 的个数、振动模式及模式数	192
10.3.5 推广至三维晶格振动	193
10.3.6 声学波与光学波的深入分析	193
10.4 正则坐标与声子	194
10.4.1 正则坐标	195
10.4.2 从经典力学到量子力学	196
10.4.3 声子	197
10.5 晶格振动谱的实验测定	197
10.6 固体的热性质及热容	199
10.6.1 固体热容的经典模型	199
10.6.2 晶格振动的热力学函数	200
10.6.3 模式密度	201
10.6.4 固体热容的量子模型	203
10.7 晶格振动的非谐效应	206
10.7.1 晶体的自由能和状态方程	207
10.7.2 晶体的热膨胀与非谐效应	207
10.7.3 晶体的热传导与非谐效应	208
本章思维导图	208
思考题	209
习题	209
第 11 章 固体能带理论	211
11.1 固体能带理论的基本假设	211
11.2 周期场中单电子状态的一般属性	213
11.2.1 布洛赫定理	214

11.2.2	布洛赫定理的证明	214
11.2.3	波矢 k 的意义及取值	216
11.2.4	能带	217
11.2.5	晶体电子能带结构的一般特征	219
11.2.6	晶体电子的能带图像及表示法	220
11.3	能带的计算	221
11.3.1	近自由电子近似	221
11.3.2	紧束缚近似	228
11.4	晶体中电子的准经典运动	231
11.4.1	晶体中电子的准经典运动与平均速度	232
11.4.2	准经典运动的基本方程	232
11.4.3	晶体电子的有效质量	233
11.5	固体导电性能的能带论解释	234
11.5.1	电子填充情况与导电性	234
11.5.2	导体、绝缘体和半导体	235
11.5.3	空穴	237
11.6	能态密度	237
11.6.1	能态密度的定义	238
11.6.2	能态密度的实验测定	239
11.7	金属电子的统计分布与电子热容	239
11.7.1	金属电子论的经典模型	240
11.7.2	金属电子论的量子模型	240
11.7.3	金属电子的费米分布	241
11.7.4	费米面的确定	242
11.7.5	金属电子的热容	244
	本章思维导图	245
	思考题	246
	习题	246
第 12 章	半导体	248
12.1	半导体的能带结构与类型	248
12.1.1	本征半导体与杂质半导体	250
12.1.2	n 型半导体与 p 型半导体	251
12.1.3	直接带隙半导体与间接带隙半导体	253
12.1.4	带边有效质量及测量	254
12.2	半导体中载流子的统计分布	255
12.2.1	半导体载流子近似玻尔兹曼统计	255
12.2.2	载流子浓度与费米能	256
12.2.3	杂质激发	257

12.2.4 本征激发	258
12.3 半导体的电导率、迁移率与霍尔效应	258
12.3.1 迁移率与电导率	258
12.3.2 霍尔效应	259
12.4 非平衡载流子	260
12.4.1 非平衡载流子的复合和寿命	261
12.4.2 非平衡载流子的扩散	261
12.4.3 太阳能电池中的光生非平衡载流子	262
本章思维导图	263
思考题	263
习题	264
参考文献	265
附录	266
附录 A 常用的基本物理常数	266
附录 B 证明达到热平衡的两系统 β 相同	267
附录 C 斯特林近似公式	268
附录 D 统计物理学常用的几个积分公式	269
附录 E 球谐函数 $Y_{lm}(\theta\varphi)$	271
附录 F 拉盖尔多项式	274
附录 G 约化质量	275
附录 H 量子力学的五个基本假设	276
附录 I 晶体中电子平均速度的推导	277
附录 J 本书主要符号	279

热力学基础知识

热力学是热运动的宏观理论。物质的热运动是指构成宏观物体的大量微观粒子作无规则运动。物质的宏观性质如力学性质、电磁性质、热学性质等都与物质的热运动状态有关。人们通过对大量热现象的观测、实验、分析,总结出热力学基本定律,包括热力学第一定律、热力学第二定律、热力学第三定律,同时引进了系统的宏观热力学量,如温度、压强、内能、熵等,通过逻辑推理和演绎,得到物质的各种宏观性质以及这些性质之间的相互关系,也可以给出宏观运动过程进行的方向和限度,具有高度的可靠性和普遍性。但热力学方法不涉及物质的微观结构。

统计物理学是热运动的微观理论,认为物质的宏观性质是大量微观粒子的集体表现。单个微观粒子的运动服从力学规律,大量粒子组成的微观状态以一定的概率出现,遵从统计规律。运用概率论和力学规律可求出各个微观量的统计平均值。这个平均值便是微观量相应的宏观量。通过统计物理学方法我们可以了解微观世界与宏观世界的联系。在热现象的研究过程中,热力学方法与统计物理学方法既有区别又相辅相成。介绍热力学,则是提供统计物理一个描述宏观世界的方法。

本章目的是回顾和熟悉在统计物理课程学习过程中所需要用到的热力学有关概念。因此部分问题未详细展开,如不可逆过程热力学以及非平衡系统的热力学。请有兴趣的读者参考其他书籍。以下回顾热力学的基本概念。

1.1 热平衡定律与温度

1.1.1 热力学基本概念

1. 热力学系统

大量微观粒子的集合构成的宏观物体(如气体、液体、固体)称为热力学系统,简称系统(system)。与系统相互作用的其他物体称为外界或环境(surroundings)。根据系统与外界相互作用的情况,将系统分为三类(图 1.1.1):

(1) 孤立系统(isolated system): 与外界无任何作用,没有物质与能量的交换。这是一

个理想模型,当实际系统中相互作用小到可忽略时可按孤立系统来处理。

(2) 闭合系统(close system): 也称封闭系统,与外界无物质交换但有能量交换。其中不通过热传递交换能量,即无热量交换称为绝热系统。

(3) 开放系统(open system): 与外界既有物质又有能量交换。这一类系统是广泛存在的。

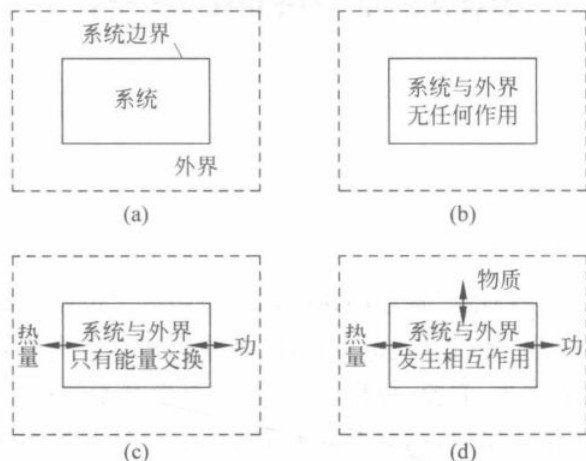


图 1.1.1 热力学系统

(a) 系统与外界; (b) 孤立系统; (c) 闭合系统; (d) 开放系统

根据系统内所含化学组元的情况,可将系统分为单元系和多元系。单元系指只含有一种化学组元的系统,如纯铜、纯氧气等;多元系是含有两种及以上化学组分的系统,如空气、盐水、金属合金等。

根据系统中物理性质是否均匀,可将系统分为单相系和多相系。如果系统中各部分性质都相同,称为单相系(或均匀系);若系统存在若干个均匀部分,则称为多相系或复相系。例如水和水蒸气是单元二相系,盐水是二元单相系。

本章主要讨论的模型是单相系。对简单系统而言,常用的有 pVT 系统和 XYT 系统。假定系统只涉及一种广义力 Y 、相应的广义坐标 X 和温度 T 三个宏观量,这种系统我们称之为 XYT 简单系统,如理想气体与磁介质。磁介质具有磁场强度 H 、总磁矩 M 和温度 T 三个宏观量。 pVT 系统也是一种简单系统,其压强 p 相当于 Y ,体积 V 相当于 X 。本章主要以 pVT 系统与磁介质为例进行讨论。

2. 状态与状态参量

热力学系统宏观性质的一些物理量可以用来描述系统的状态。经验告诉我们,一个孤立系统经过足够长的时间,其各种宏观性质在长时间内不发生变化,这样的状态称之为热平衡状态(thermodynamic equilibrium state)。若孤立系统初始状态为非平衡态,经过一段时间后自动趋于平衡态,这个过程称为弛豫过程,所需时间为弛豫时间。有时虽然整个系统未达到平衡态,但将系统分为若干个子系统,忽略子系统间的相互作用,各子系统分别处于平衡态,这种情况称为局域平衡。需要注意的是,热平衡是一种热动平衡(thermal equilibrium),属于动态的平衡。在热平衡状态下,系统的各部分温度相等,因为热力学系统都是由大量粒子构成的宏观系统。平衡态时,大量粒子仍在不停地运动,只是粒子运动的平

均效果不变,从而没有宏观物理过程发生。由于粒子的无规则运动,系统的宏观参量值发生微小的变化,偏离统计平均值,这种情况称为涨落(fluctuation),可以用微观量对统计平均值偏离的平方平均来表示。在通常情况下,涨落是非常小的,不易观察到,只有在某些特定的条件下才可以观察到,涨落的存在充分证明了统计理论的正确性。

系统在平衡状态下,各种宏观物理量都具有确定值。那么热力学系统所处的平衡状态就由其宏观物理量的数值来确定。在给定的系统中,各宏观物理量之间往往存在一定的内在联系,可以选择几个独立变化的宏观物理量作为自变量,这些自变量称为状态参量。其他的宏观量可表示为状态参量的函数,称为状态函数(状态函数表示的物理量往往与过程无关)。例如简单系统中的 XYT 系统,其平衡态可由宏观量 X 、 Y 确定,称 X 、 Y 为系统的状态参量。也就是说状态参量是指在平衡状态下可以独立改变且具有确定数值可确定系统状态的宏观物理量。常用的状态参量有压强、体积、温度、内能、熵等。理想气体的状态参量为温度 T 、压强 p 和体积 V ,质点运动的状态参量为它的位置和速度。

3. 状态方程

系统在平衡态时,可用其状态参量描述系统的宏观性质与状态。对于 XYT 系统,温度作为态函数可以写成状态参量 X 、 Y 的函数:

$$T = T(X, Y)$$

或者隐函数形式

$$f(X, Y, T) = 0 \quad (1.1.1)$$

称为简单系统的状态方程,用来描述热力学平衡态时系统温度与状态参量之间的函数关系。在热力学中,各种物质的状态方程无法从热力学理论导出,只能通过实验确定。根据物质的微观结构,原则上可以根据统计物理理论推导出状态方程,这一问题将在统计力学章节中讨论。

对于气体、液体和各向同性的固体等的 pVT 系统,可以用压强和体积来描述系统的热平衡状态,其状态方程为

$$f(p, V, T) = 0 \quad (1.1.2)$$

根据一些物理定律可以推导出理想气体的状态方程(推导过程参见参考文献[2]第13~14页)

$$pV = nRT \quad (1.1.3)$$

式中, n 为系统所含气体摩尔数, R 为摩尔气体常数,由实验确定。常温常压下的气体可以看作是理想气体。而实际气体的状态方程可以用范德瓦尔斯方程表示,形式如下:

$$\left(p + \frac{a}{V_{\text{mol}}^2}\right)(V_{\text{mol}} - b) = RT \quad (1.1.4)$$

式中, V_{mol} 为摩尔体积, a 与 b 为实验常数。 b 为对体积的修正, $\frac{a}{V_{\text{mol}}^2}$ 为对压力的修正,这是由于分子间相互作用引起的。范德瓦尔斯方程是对理想气体状态方程进行修改,并对气体结果作一些简单假设而得到的。

顺磁固体的状态方程为

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

式中, $\mathcal{H}$ 为磁场强度, M 为总磁矩,实验测得某些顺磁性固体满足居里定律