内容提要

本书是教育部‘高等教育面向21世纪教学内容和课程体系改革计划’的研究成果，是面向21世纪课程教材和普通高等教育‘十五’国家级规划教材. 本书是在原第一版的基础上修订而成的. 本书系统地描述统计物理学和热力学的基本概念、原理以及讨论多粒子体系的各种常用方法. 第一章阐述热力学基本原理；第二、三章讨论玻耳兹曼和吉布斯的经典统计理论；第四章讨论量子统计理论和它的应用；第五章讨论相变理论，并对超流、超导、铁磁理论作了简明的阐述；第六章研究涨落理论、关联函数；第七章讲述临界现象和重正化群；第八章阐述不可逆过程热力学和非平衡态统计理论；第九章介绍温度场论基础；第十章介绍统计物理的理论基础以及在这方面的争论. 为配合教学需要，每章后面都附有一定数量的习题.

本书可作为高等院校物理专业、应用物理专业、固体物理和微电子物理专业以及相近的物理类各专业的教材和参考书，也可供研究生、教师和科研工作者参考.

图书在版编目(CIP)数据

统计物理学/苏汝铿编著. —2版. —北京：高等教育出版社，2003.12

ISBN 7-04-012968-X

Ⅰ.统… Ⅱ.苏… Ⅲ.统计物理学-高等学校-教材 Ⅳ.O414.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2003)第075073号

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-64054588
社　　址	北京市西城区德外大街4号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网　　址	http://www.hep.edu.cn
总　　机	010-82028899		http://www.hep.com.cn
经　　销	新华书店北京发行所		
印　　刷			
		版　　次	1990年6月第1版
开　　本	787×960　1/16		年　月第2版
印　　张	34.25	印　　次	年　月第　次印刷
字　　数	640 000	定　　价	38.80元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换.

版权所有　侵权必究

需要全本请访问 www.ertongbook.com

第二版前言

本书自 1990 年面世后，承蒙读者厚爱，很快即告售罄. 由于技术上的原因，一直未能重印. 虽然有不少读者来函商购，一直未能满足. 这是作者十分抱歉的.

十多年来，统计物理，特别是它在各个不同领域的应用，有了长足的进步. 它已经大大超出了凝聚态物理领域. 从宇宙早期到粒子物理、夸克物质、核物质，从相对论重离子碰撞、高温高密度体系到极低温、激光制冷、玻色凝结等等，都离不开统计物理学. 作者历来认为，一本好的教材，不仅应该是一本好的教学用书，而且应该是一本内容丰富、涵盖面广，有利于开阔学生眼界，引导学生走向科学前沿的好的参考书. 作为一本“面向 21 世纪课程教材”，更应对一些科学前沿课题有所反映.

在第二版中，相对于第一版，增加了两章：第七章临界现象和重正化群，以及第九章温度场论基础. 对其它各章也作了适当的增补，如激光制冷、玻色凝结的实验证明、分数统计和任意子、久保的线性响应理论等. 另外，对第一版中的一些印刷上的错漏，也作了较仔细的校正.

限于教学时数，打“ * ”号的章节或许可以留在高等统计物理或量子统计等课程中讲授，或者仅供读者参考. 各章的习题也不一定都要全做. 做习题的目的，无非是加深对教学内容的理解，只要适当选做一些习题即可. 特别是第九章的习题，许多是从作者的一些学术论文中抽取出来的，更是不必全做.

限于作者水平，书中错漏或不妥之处在所难免，诚恳希望读者批评指正.

感谢在本书修订过程中给过我许多帮助的同事、学生和朋友，但愿本书不至于让他们失望.

苏汝铿

2002 年 10 月于复旦大学

第一版前言

本书是根据作者从 1961 年起在复旦大学物理系讲授本门课程的讲义修改补充而成的.

20 世纪 60 年代,热力学和统计物理学是分别在两个学期讲授的两门课程. 目前,热力学和统计物理学是在一个学期内讲授的一门课程. 因此,在教学内容的安排上就得根据目前情况作相应的取舍. 特别是,鉴于热力学和统计物理学两者虽然在研究方法、研究角度上有所不同,但却有相同的研究对象和目的,而且方法相辅相成,互相取长补短,虽然各有特色但又融会贯通. 由于人们对客观世界的认识总是由浅入深,由表及里,从宏观到微观,从唯象理论到更深入的微观理论,因此热力学比统计物理学出现得早一些. 但是,作为一门课程,不一定必须按照历史的顺序,而应该按照容易为学生接受并更接近于目前水平的方式来加以处理和讲授. 因此本书将不拘泥于热力学和统计物理学的分类,而是力图把两者有机地结合在一起. 在内容的处理上,除第一章是包括热力学第一、第二定律在内的基础知识外,其它各章均以统计物理学为主线,再结合相应的热力学内容. 比如热力学函数和马休定理,就在第二、三章中结合统计物理学里求热力学量可归结为求配分函数时讨论 热力学第三定律,则在第四章量子统计中阐述,因为它本身就是一个量子统计规律 粒子数可变体系的热力学,结合在第三章巨正则系综中阐述 平衡判据、平衡条件、超导、超流热力学、化学热力学、相律等均结合相变理论在第五章中阐述 不可逆过程热力学、熵产生率、温差电现象等结合非平衡态统计理论在第七章中阐述……我们希望这种结合比较自然和合理,能有利于学生在较短时间内对本门课程的理解和掌握.

另外,作为一本教材,除了需要阐述一些本门课程的基础知识外,还应该介绍一些与本门课程有关的现代物理题材,以便引导学生逐步走向物理学的前沿. 但是统计物理理论是目前飞速发展的课题,我们只能选择在物理学上比较有兴趣的一部分内容作些讨论. 目的在于为以后各种专业课程提供必要的基础并让学生扩大知识面. 在这方面,本书介绍了朗道超流理论和有序相变理论、伊辛铁磁模型、超导的二流体模型和金兹堡 – 朗道理论、李政道 – 杨振宁相变理论、临界指数和标度定律、密度矩阵、负温度、响应函数和相关函数、时间相关函数、涨落 – 耗散定理、玻耳兹曼方程的守恒量及考普曼 – 恩斯霍格方法、主方程、霍克 – 普朗克方程、昂色格关系等内容,在最后一章我们还对统计物理学的理论基础,一些迄今尚悬而未决的问题,如时间箭头、可逆佯谬、各态历经等作了一些简

单的介绍.

一本教材的成功与否必须经受教学实践的检验. 本书所作的把统计物理学和热力学结合起来的努力,对各种现代统计物理课题的选择和阐述,只是一种尝试. 另外,限于作者水平,书中错漏或不妥之处在所难免,诚恳地希望读者批评指正.

感谢历年来在复旦大学参加过本门课程教学的同志和学习过本门课程的学生,他们的讨论、质疑以及对许多问题的精彩回答使作者得益不少.

苏汝铿

1988 年 3 月于复旦大学

目　　录

第一章　热力学基础

§1.1　热力学平衡状态及其描述 …… 1
§1.2　热力学第零定律、温度和温标 …… 4
§1.3　热力学过程 …… 11
§1.4　热力学第一定律 …… 13
§1.5　理想气体的多方过程 …… 19
§1.6　理想气体的卡诺循环过程 …… 22
§1.7　热力学第二定律 …… 24
§1.8　卡诺定理和热力学温标 …… 27
§1.9　熵和热力学第二定律的数学表述 …… 30
§1.10　熵的计算 …… 36
* §1.11　渗透压 …… 42
本章小结 …… 45
习题 …… 46

第二章　玻耳兹曼最概然分布

§2.1　力学规律性和统计规律性 …… 51
§2.2　体系和粒子运动状态的微观描述　μ空间 …… 55
§2.3　玻耳兹曼最概然分布 …… 59
§2.4　热力学公式和熵 …… 69
§2.5　热力学函数和马休定理 …… 74
§2.6　玻耳兹曼分布的几种特殊情况 …… 83
附录Ⅰ　概率论初步 …… 87
附录Ⅱ　雅可比行列式 …… 88
附录Ⅲ　统计物理中常用的积分及误差函数 …… 89
本章小结 …… 91
习题 …… 92

第三章　吉布斯系综理论

§3.1　体系运动状态的微观描述　Γ空间 …… 96
§3.2　统计系综 …… 98
§3.3　刘维尔定理 …… 101

需要全本请访问 www.ertongbook.com

§3.4 微正则系综 …… 102
§3.5 正则系综 …… 107
§3.6 正则系综的热力学公式和熵 …… 112
§3.7 能量均分定理 …… 117
§3.8 比热容的经典统计理论 …… 121
* §3.9 非理想气体的状态方程 梅逸集团展式 位力法 …… 126
§3.10 巨正则系综 …… 136
* §3.11 粒子数可变体系的热力学公式 …… 140
* §3.12 混合理想气体的性质 …… 144
本章小结 …… 148
习题 …… 149

第四章 量子统计理论

§4.1 热辐射的经典统计理论 …… 153
§4.2 普朗克黑体辐射公式 …… 161
§4.3 吉布斯统计法的量子过渡 …… 165
* §4.4 密度矩阵 …… 175
§4.5 气体比热容的量子统计理论 …… 178
§4.6 固体热容的量子统计理论 德拜理论 …… 182
§4.7 最概然统计法的量子过渡 …… 188
§4.8 系综理论和玻色 – 爱因斯坦分布及费米 – 狄拉克分布 …… 193
* §4.9 达尔文 – 否勒方法 …… 196
§4.10 量子统计分布的经典极限 退化温度 …… 201
§4.11 量子气体的熵和状态方程 …… 203
§4.12 理想玻色气体的性质 玻色 – 爱因斯坦凝结 …… 208
§4.13 光子气体的热力学性质和黑体辐射 …… 213
§4.14 理想费米气体的性质 费米球 …… 216
§4.15 焦耳 – 汤姆孙效应 绝热去磁 激光冷却 …… 222
§4.16 热力学第三定律 …… 230
* §4.17 负温度 …… 234
* §4.18 吉布斯佯谬 …… 238
* §4.19 分数统计 任意子 …… 240
附录Ⅰ 积分 $I=\int_0^\infty \frac{z^{x-1}}{e^z \pm 1}dz$ …… 246
附录Ⅱ 费米积分的低温展式 …… 247
附录Ⅲ 几个常用的费米积分和玻色积分 …… 248
本章小结 …… 248
习题 …… 250

第五章　相变理论

§5.1　平衡判据和平衡条件 …… 254
§5.2　单元系复相平衡　克劳修斯－克拉珀龙方程 …… 260
* §5.3　二级相变和朗道有序相变理论 …… 266
* §5.4　液氦的超流理论 …… 274
* §5.5　超导相变　金兹堡－朗道理论 …… 283
* §5.6　伊辛模型 …… 292
§5.7　平衡的稳定性条件　热力学不等式 …… 302
§5.8　范德瓦尔斯方程和对应态定律 …… 307
* §5.9　李政道－杨振宁的相变理论 …… 311
§5.10　多元系的复相平衡　化学平衡条件 …… 314
§5.11　吉布斯相律 …… 318
本章小结 …… 320
习题 …… 320

第六章　涨落理论

§6.1　热力学量的涨落公式 …… 324
* §6.2　斯莫路绰夫斯基－爱因斯坦方法 …… 329
* §6.3　光的散射 …… 335
§6.4　高斯分布和泊松分布 …… 338
* §6.5　响应函数和关联函数 …… 344
* §6.6　关联函数和热力学量 …… 348
* §6.7　量子理想气体的统计关联 …… 353
§6.8　布朗运动 …… 355
* §6.9　时间关联函数　涨落－耗散定理 …… 359
* §6.10　热噪声 …… 364
* §6.11　主方程和霍克－普朗克方程 …… 369
本章小结 …… 376
习题 …… 377

第七章　临界现象和重正化群

§7.1　物质在临界点附近的性质　临界现象 …… 380
* §7.2　临界指数 …… 385
* §7.3　一维伊辛链 …… 391
* §7.4　标度理论和标度变换 …… 394
* §7.5　坐标空间重正化群 …… 401
* §7.6　二维三角形晶格伊辛模型 …… 404

本章小结 …… 409
习题 …… 410

第八章 非平衡态统计理论

§8.1 碰壁数 平均碰撞频率 平均自由程 …… 411
§8.2 玻耳兹曼微分积分方程 …… 418
* §8.3 *H* 定理 …… 427
* §8.4 玻耳兹曼方程的守恒定律 …… 432
§8.5 输运过程的初级理论 …… 438
* §8.6 输运过程的一般理论 考普曼－恩斯霍格方法 …… 444
* §8.7 不可逆过程的熵产生率 …… 450
* §8.8 昂色格关系 …… 457
* §8.9 熵产生极小定理 …… 467
§8.10 金属中自由电子的电导和热导 …… 468
* §8.11 久保线性响应理论 …… 473
本章小结 …… 476
习题 …… 477

* 第九章 温度场论基础

§9.1 有限温度量子场论概论 …… 480
§9.2 松原虚时格林函数 …… 481
§9.3 热场动力学 热真空态 …… 487
§9.4 热希尔伯特空间 …… 489
§9.5 热场动力学中的传播子矩阵 …… 494
§9.6 闭路格林函数 时间复平面 …… 497
§9.7 闭路格林函数的传播子 …… 500
§9.8 双时格林函数 …… 506
本章小结 …… 513
习题 …… 513

* 第十章 统计物理学的理论基础

§10.1 *H* 定理的推广和粗粒近似 …… 515
§10.2 麦克斯韦妖和可逆佯谬 …… 518
§10.3 各态历经假说和再现佯谬 …… 520
§10.4 物理学中的时间箭头 …… 524
本章小结 …… 529
习题 …… 530

习题答案 …… 531

第一章　热力学基础

§1.1　热力学平衡状态及其描述

物理学中常把研究的对象称为体系. 但热力学和统计物理学中被选为研究对象的体系必须满足一定的条件. 由于热现象是由构成宏观物体的大量微观粒子的无规则运动引起,是一种宏观现象,因此,热力学和统计物理学中所研究的体系必须由大量微观粒子组成. 这种体系称为热力学体系. 只有对这种由大量微观粒子,比如由大量分子或分子集团,或大量原子,或大量电子等等组成的体系,才能谈论其宏观性质,并用统计的方法进行讨论. 在一般情况下. 热力学体系必须由大量微观粒子组成的要求易被满足. 比方说在标准状态下,1 cm^3 的气体中就含有 $2.677\ 90 \times 10^{19}$ 个分子[洛施密特(Loschmidt)数].

热力学体系的一切宏观性质的总和称为这个体系的宏观状态. 这些宏观性质既包含力学性质、电学性质、磁学性质,也包含热学性质、化学性质以及其它物理性质.

热力学体系以外对体系起主要影响的物体统称为这个体系的外界. 通常,热力学体系(以下简称体系)和外界之间可以交换物质,并存在着相互作用. 就其性质而言,这种相互作用大致可分为力学(包括电磁学)的和热学的两大类. 前者常伴有广义的宏观位移,可通过体系对外界作功的方式来表示.

一个体系,如果它和外界仅限于以力学的方式相互作用,不存在热学方式的相互作用,则称这个体系为绝热隔离体系(简称绝热体系). 一个体系,如果它和外界之间既不交换物质,又无相互作用,则称这个体系为孤立系. 显然,孤立系必然是绝热隔离的,因为它和外界之间既不存在力学,也不存在热学相互作用. 反之,绝热体系却不一定是孤立系,因为它并未对体系和外界之间的力学相互作用加以限制.

必须指出,绝对意义下的孤立系是不存在的. 体系和外界不可能绝对没有相互影响. 和外界绝对隔绝的体系是不可测量、在物理学中无法认识的. 物理学离不开实验. 不作实验观测,就无法了解体系和外界是否存在相互作用,就无法判别它是否孤立. 而要进行观测,就要给体系以信号并取得从体系反馈回来的信息,这实际上就是对体系施加了影响,破坏了“绝对孤立”. 把任何在一定条件下成立的物理概念推到了极端,就变成不可理解的了. 孤立系的概念从根本上来说

只是告诉我们:对于这种体系,体系和外界的相互作用比起体系内部各部分之间的相互作用,比起体系内部的能量来小得很多,可以忽略.在讨论过程中可以近似地把体系和外界之间的相互作用、相互影响作为零来处理.

还应该指出,即使对于非孤立系,虽然体系和外界之间的相互作用不可忽略,但如果我们把体系和外界合在一起考虑,很显然,由体系和外界合起来组成的总体系可视为孤立系,因为它已把体系和外界的相互作用作为总体系内部的作用加以考虑.

在热力学中常讨论体系的一种特殊的宏观状态:热力学平衡态(简称平衡态).大量实验事实表明,对于孤立系或处在恒定外力场(如重力场、静电场等等)中的热力学体系,经过足够长时间后,总要自发地趋于热力学平衡态.这个平衡态具有如下特征:体系中的一切宏观变化停止,体系的一切宏观性质都不随时间而变化,而且,已达到平衡态的体系,将一直停留在这个状态上,要破坏这个平衡状态,必须有外来作用.

体系自发地趋于平衡态的过程称为弛豫过程.在上述关于平衡态的说明中,并未涉及弛豫过程的久暂.它只表明,任何孤立系或处在恒定外力场中的体系,无论其初态为何,只要经过足够时间,最后总要达到平衡态.至于达到平衡态所需时间的长短,实际上是视不同体系以及体系初态偏离平衡态的大小而不同的.例如气体的扩散只需要很短的时间,而固体的扩散则往往需要较长的时间.

另外,体系达到平衡态后,固然宏观性质不再随时间而变化,但体系内部的分子却仍在不停地作无规则热运动,不过它们的平均效果不变,也就是说,各种宏观性质与时间无关.这种平衡,仅是一种宏观上的动态平衡.微观上分子还是在不停地运动.因此,体系即使已达到平衡态,仍然可能存在偏离平衡态的微小偏差,即涨落.实际上,惟有分子运动最无规则、最混乱时,才有可能出现在体系内部的任一小区域内,平均说来有多少分子进来,就有多少分子出去;有多少分子对它施加影响,就有多少分子抵消这些影响,使得宏观性质不随时间而改变.因此平衡态从微观上看来,是分子运动最混乱、最无序的状态.

利用平衡态的概念,可以定性地判别体系是否处在平衡态.对于孤立系,可视其宏观性质是否随时间而改变而加以判别;对于非孤立系,可以把体系和外界合在一起,构成总体系,由于总体系可视为孤立系.因而可通过总体系的宏观性质是否随时间变化,来判别总体系是否处在平衡态,进而推断体系是否处于平衡态.

由于处在平衡态下的体系,其宏观性质不随时间而变化,因而可以引进一些描述体系宏观性质的参量来描写体系的状态.通常把描述体系宏观状态的独立参量的数目称为体系的自由度.显然,独立参量的选择原则上是任意的,既可以选压强 p、体积 V 为独立参量,也可以选温度 T、体积 V 为独立参量或其它.实际

上,参量的函数也可以看成是参量.

参量可以按不同的方式分类. 例如既可以按参量的性质分类,把参量分为力学参量(如压强 p)、几何参量(如体积 V)、热学参量(如温度 T)、化学参量(如浓度 n,化学势 μ)、电磁参量(如电场强度 E、磁感应强度 B);也可以按参量和体系的关系分类. 由于体系的状态取决于外界条件和体系内部的热运动情况,因而可以把描述体系宏观状态的参量分为描述外界条件的外参量和描述体系内部热运动情况的内参量. 这里应该指出:内参量和外参量的划分是视体系和外界的不同而各异的. 例如,以一个垂直的活塞,将气体封闭在体积为 V 的气缸内,如果选气体为热力学体系,则体积 V 为外参量,因为它描述气体的外界条件;压强 p 为内参量,因为它描写体系内部的热运动状态. 气体分子热运动越激烈,气体分子和器壁的碰撞越频繁,交换的动量越大,压强 p 也越大. 但是如果改变体系选择的方案,若选气体和气缸的活塞合在一起为体系,则压强 p 将是描述体系外界条件的外参量,因为它反映了外界加于体系(例如通过放在活塞上的砝码)的压力,描述的是外部的条件. 这时,描述体系内部热运动状态的内参量将是体积 V,因为当加热时,分子热运动激烈,就反映为体积向外膨胀,V 增大,所以这时的 V 是内参量. 同是力学参量 p,在前者是内参量,在后者则是外参量;几何参量 V 则相反,在前者是外参量,在后者是内参量. 这种对参量的分类不过是一种形式上的归类,并不带来太多的新的物理内容,因而在物理上并没有太大的重要性.

在热力学和统计物理学中,比较重要的是另外一种对参量的分类法. 我们可以按参量和体系的质量 m 之间的关系来分类,把和体系的质量 m 成正比的参量,比方说能量等,称为广延量(或外延量);而把另外一类和体系的质量 m 无关的参量,比方说压强等,称为强度量(或内含量). 广延量最大的特点是:体系的任何广延量均可视为由体系中各部分相应的量相加而得来. 比如体系的能量可看成是体系各部分能量之和.

应该指出,严格说来,这种对体系状态的宏观描述只适用于平衡态. 当体系处在非平衡态时,一般说来,体系内各部分可以具有各不相同的性质,而且各部分的宏观性质可以随时间不断变化,因而一般不能用一个统一的参量来描述. 比如,处在非平衡态下的气体一般没有统一的压强. 不能简单地用少数几个参量描述体系的非平衡态. 但是,如果体系偏离平衡态不远,一般可以近似地把体系分成许多小的分体系,每个分体系都是宏观小而微观大的,虽然整个体系没有达到平衡,但由于它偏离平衡不远,只要分体系选得适当,使得可近似地认为每个分体系都分别处在各自的局部平衡态,这样,对每个分体系,都可以用参量来描述它的状态. 再利用广延量的性质,把各个分体系相应的量相加,就可得出体系相应的广延量. 这样,就可以用参量描述偏离平衡态不远的非平衡态.

既然平衡态只需要少数几个宏观参量来描写,因而,为形象化地表示体系的

需要全本请访问 www.ertongbook.com

平衡态,可以引入状态空间的概念. 设 $X_1, X_2, \cdots, X_n$ 为确定体系宏观状态的一组独立参量,若体系处在某一个确定的平衡态,则这些参量必有确定的不随时间而改变的数值,记为 $X_1^i, X_2^i, \cdots, X_n^i$. 现在以参量 $X_1, X_2, \cdots, X_n$ 为基底,构成一个 n 维空间,称为状态空间. 一组确定值 $(X_1^i, X_2^i, \cdots, X_n^i)$ 在 n 维状态空间中对应一个点,也就是说,体系的一个平衡态在 n 维空间中用一个点来表示. 例如,一种化学纯的气体,比如氧气,描述其状态的宏观参量可取为压强 p 和体积 V. 以 p 和 V 为基底所画出的 $p-V$ 图,就是一个状态空间. 氧气的任何一个平衡态,在 $p-V$ 图中用一点表示.

§1.2 热力学第零定律、温度和温标

热力学平衡概念以概括的方式反映了热力学体系在长时间内所表现的宏观性质,它是热力学统计物理学中的根本概念之一. 由于体系处在平衡态时,所有宏观性质均不随时间而改变,因而它的各种性质,比如热学性质、力学性质、化学性质等等都必须满足一定的条件 达到热学平衡、力学平衡、化学平衡以及以后在讨论相变时必须满足的相平衡. 本节将讨论热平衡.

要决定物体的冷热性质,首要问题是必须给物体的冷热程度以一个科学的量度. 人的冷热感觉并不能科学地定义物体的冷热程度. 因为人的感觉器官只能分辨出加于它上面的作用的相对强弱,而不能分辨出作用的绝对的强弱. 一个同样冷热的物体,我们既可能感觉到它是冷的,也可能感觉到它是热的,这取决于在和这个物体接触之前,接触过的是比它更冷还是更热的物体. 同样一盆温水,如果我们先把手放在冰上,再把手放在温水中,会感觉到它较热 ;但如果先把手放在热水中,再把它放在温水里,又会感觉到它比较冷. 非但如此,即使是同样冷热的物体,假如一个的热导率较大、热传导较快,我们会觉得它比较冷,反之则觉得比较热. 以手接触同是在室温下的铁和木头,会觉得铁更冷些. 这些都说明,只凭感觉来衡量物体的冷热程度是不可靠的. 因而必须从热力学平衡概念出发,找出冷热程度科学的量度.

为叙述方便起见,先引入热均匀体系的定义. 显然,若用一绝热隔板将体系分隔成两部分,这两部分的热性质可以一样,可以一部分热些,另一部分冷一些. 在热力学中常把体系内部用无绝热隔板隔开,因而热性质一致的体系称为热均匀体系. 考察 A、B、C 三个热均匀体系,令 A 和 C 热接触,B 和 C 也热接触,互相交换热量,但 A 和 B 本身并不直接热接触(如图 1.2.1). 根据热动平衡概念. 由 A、B、C 三个体系合在一起组成的总体系,经过足够长时间后,必将处在共同的平衡态. 在达到平衡后,如果把 C 轻轻地移去,



图 1.2.1

再让 A 和 B 热接触，使它们之间可以进行热交换. 实验发现，这时 A、B 两个体系不改变它们原来的平衡态.

这个实验结果表明：两个互不接触的热均匀体系，当它们“同时”和第三个热均匀体系接触并达到热平衡时，这两个体系之间也必然达到热平衡. 这种热平衡的互通性称为热力学第零定律. 用公式来表达是：若

$$A \approx C \approx B,$$

则

$$A \approx B, A \approx C, B \approx C, \tag{1.2.1}$$

现在对热力学第零定律作一些讨论：首先，热力学第零定律是大量实验事实的总结. 在上述实验中，必须特别强调 A 和 C、B 和 C 是“同时”达到热平衡的. 所谓“同时”，就是指 C 的运动状态没有发生变化. 否则，若不是“同时”发生的，在 A 和 C 热平衡后，把 A 和 C 分开，再利用外来作用，改变 C 的运动状态，使它达到另一个新的平衡态. 在 C 的运动状态改变后，这时即使 C 和 B 达到热平衡，A 和 B 也不热平衡. 正因为如此，在(1.2.1)式中不用等号，而用“$\approx$”，因为它不是一个 $A = C, B = C$，从而 $A = B$ 的数学等式. 它是一个实验规律.

其次，由第零定律看出，两个体系是否热平衡，并不依赖于两个体系是否在热接触. 热接触只为热平衡的来临创造条件，而体系是否热平衡则完全由体系内部的热运动情况决定. 它依赖于体系本身的固有属性. 两个并不热接触的体系，也完全有可能是热平衡的，只不过没有表现出来. 通过热接触后，由它们的热学性质不变可以说明它们原来处在热平衡态. 因此，处在同一个热平衡状态下的物体，必然具有一个共同的表征它的热平衡状态的物理性质. 我们把表征这种物理性质的物理量称为温度，并认为：处于同一热平衡状态下的热均匀体系具有相同的温度. 温度相等是热均匀体系达到热平衡的充分必要条件，也是达到平衡的必要条件. 因为平衡不仅包括热平衡，也包括力学平衡、相平衡和化学平衡.

热平衡的互通性也提供了测量温度的可能性. 因为它告诉我们，不一定需要将各个物体直接热接触，而可以通过一个媒介物和不同物体依次接触来比较它们的热平衡状态，这种作为媒介物的标准物体，就是温度计. 当然温度计必须足够小，以便可以忽略因为温度计和体系的热接触，而导致体系热运动状态的变化.

在进一步研究温度计的原理之前，先来考察一下温度的概念以及由第零定律带来的一些必然推论. 鉴于温度是通过热平衡互通性引进的，因此从原则上说来，温度应当只对处于热平衡的体系才有意义. 不在热平衡的物体，由于没有热平衡互通性，严格说来也没有温度的概念. 不过，对于偏离平衡态不远的体系，可以把温度概念作些推广. 如前所述，这时可将体系分成许多小的分体系，使各分体系处于局部平衡态，再分别对不同的分体系引进温度概念，而认为整个体系各

处温度不同.

容易看出,温度是个内含量. 因为对于处在热平衡状态下的体系,按第零定律,整个体系有同一个温度. 想象把体系分成许多分体系,则各分体系的温度必然相等,且等于整个体系的温度. 因此,温度与体系的质量无关.

热力学第零定律的一个最重要的推论是:热均匀体系必存在状态方程. 因为既然处在热平衡状态下的热均匀体系有同一个温度,因此温度是状态的函数,与达到这一平衡态的历史无关. 另外,由 §1.1,处在平衡态时,体系的宏观性质可由一些宏观参量($X_1, X_2, \cdots, X_n$)描述,因而,对于确定的平衡态,温度 T 和其它宏观参量($X_1, X_2, \cdots, X_n$)之间必然存在确定的函数关系,这一函数关系

$$f(T, X_1, X_2, \cdots, X_n) = 0 \tag{1.2.2}$$

称为状态方程. 在热力学中,状态方程只能依赖实验事实给出. 在热力学意义下讨论问题,只需要把所要讨论的问题归结为与状态方程有关的能从实验测得的物理量就够了. 但在统计物理学内,状态方程原则上可借助于一些模型,用统计方法推得.

下面将列举出一些常用的状态方程:

(1) 气体

(i) 在温度不太低、但压强很低,气体足够稀薄的情况下,气体分子之间的相互作用可以略去,气体可视为理想气体,它的状态方程称为克拉珀龙(Clapeyron)方程. 1 mol 理想气体的状态方程是

$$pV = RT, \tag{1.2.3}$$

其中 R 是普适气体常数,数值上等于

$$\begin{aligned} R &= 8.314\ 41\ \text{J/(mol·K)} = 1.986\ \text{cal/(mol·K)} \\ &= 8\ 318.78\ \text{Pa·l/(mol·K)}. \end{aligned} \tag{1.2.4}$$

(ii) 在压力较高时,气体分子间的相互作用不能完全忽略. 在这种情况下,常采用范德瓦尔斯(Van der Waals)方程. 1 mol 实际气体的范德瓦尔斯方程是

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT, \tag{1.2.5}$$

a、b 是两个常数. 这个方程在定性上能反映实际气体的许多实验事实:比如气液相变、临界点的存在、对应态定律等,但在定量上与实验事实的符合并不十分理想.

(iii) 在低温下,用得较多的实际气体的状态方程是狄特里奇(Dieterici)方程

$$p = \frac{RT}{(V - b)} e^{-\frac{a}{RT^s V}}, \tag{1.2.6}$$

其中 a、b、s 是由实验测定的常数. s 的值约为 3/2 左右.

(iv) 卡末林 – 昂尼斯(Kamerlingh-Onnes)提出,由于一般说来气体的压强不太高,事实上实际气体的状态方程可视为将 pV 按 p 展开

$$pV = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \cdots, \tag{1.2.7}$$

其中 A、B、C、D、…等都是温度的函数,分别称为第一、第二、第三、第四位力(virial)系数,当 p 趋于零时,(1.2.7)式回到理想气体的状态方程. 在通常情况下,这些位力系数的相对比值约是

$$A:\ B:\ C:\ D \approx 1:\ 10^{-3}:\ 10^{-6}:\ 10^{-9}.$$

考虑到在相同温度下,压强越大,体积越小,(1.2.7)式也可写成按 $\frac{1}{V}$ 展开的形式

$$pV = A + \frac{B'}{V} + \frac{C'}{V^2} + \frac{D'}{V^3} + \cdots, \tag{1.2.8}$$

A、B'、C'、D' 是相应的位力系数. 不难看出,范德瓦尔斯方程(1.2.5)可纳入(1.2.8)式的形式. 为此,改写(1.2.5)式为

$$\begin{aligned} pV &= \frac{RT}{1 - b/V} - \frac{a}{V} \\ &= RT\left(1 + \frac{b - \frac{a}{RT}}{V} + \frac{b^2}{V^2} + \frac{b^3}{V^3} + \cdots\right). \end{aligned} \tag{1.2.9}$$

比较(1.2.8)和(1.2.9)式,可得范德瓦尔斯方程对应的位力系数是

$$A = RT;\ B' = RT\left(b - \frac{a}{RT}\right);$$

$$C' = RTb^2;\ D' = RTb^3, \cdots.$$

(2) 液体表面膜

液体表面薄膜的性质可由表面张力 σ、表面积 A 及温度 θ 三个量描述,在液体和蒸气平衡时,有

$$\sigma = \sigma_0\left(1 - \frac{\theta}{\theta'}\right)^n, \tag{1.2.10}$$

其中 n 约在 1 和 2 之间,θ' 是某一特定的温度.

(3) 顺磁性固体

顺磁性固体的状态方程是

$$I = C\frac{H}{T}, \tag{1.2.11}$$

其中 I 是磁化强度,H 是磁场强度,C 是个常数. (1.2.11)式称为居里(Curie)方程.

在热力学中,还可定义一些与状态方程有关的物理量:

(1) 定压膨胀系数 α

$$\alpha \equiv \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \tag{1.2.12}$$

表示在等压过程中,温度升高 1 K 所膨胀的体积与原来体积之比. 对理想气体,由(1.2.3)式及(1.2.12)式,可得 $\alpha = \frac{1}{T}$.

(2) 定容压强系数 β

$$\beta \equiv \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{1.2.13}$$

表示在等容过程中,温度升高 1 K 压强的增加与原来压强之比. 对理想气体,$\beta = \frac{1}{T}$.

(3) 等温压缩系数 κ

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{1.2.14}$$

表示在等温过程中. 压强增加 1 单位时,体积的变化与原来体积之比. 注意在等温过移中,在压强增加时,体积一般总是减小的,即 $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0$. 为保证 κ 是正值,在它的定义式(1.2.14)中,右端加了一个负号. 对于理想气体,$\kappa = \frac{1}{p}$.

应该强调指出,只对均匀系,才能有统一的状态方程. 状态方程表示的是平衡态中各参量和温度之间的函数关系. 在状态空间中,平衡态用一个点表示. 状态方程表示这个点的相应的坐标和温度的函数关系.

在微观上,从分子运动的角度来看,温度实际上是分子无规则热运动激烈程度的标志. 温度越高,平均说来,分子无规则运动的能量越大,运动越激烈.

为了把温度定量地表示出来,必须讨论温度的测量. 为此,需要建立温标,即温度的数值表示法. 要造一个温度计,就需要

(i) 选择测温物质:即选择用以测量温度的物质,常用的有水银、酒精、金属、气体等.

(ii) 选择测温物质的某种随温度变化而变化的物理性质:通过测量受热后这种物理性质的变化来测量温度. 通常把这种用以测量温度的物理性质称为测温性质. 常用的测温性质有:水银或酒精的体积,金属的电阻,气体的压强或体积等. 原则上,只要这种物理性质随温度的变化比较敏感,都可选为测温性质.

(iii) 选定测温性质和温度之间的函数关系:在还未具体规定温度的数值之前,测温性质和温度之间的函数关系可以任意选定,因为这时还没有定义温度的

取值. 当然,一旦具体选定了某种测温性质和温度之间的函数关系,其它测温性质和温度的关系就不再是任意的了,需要用原来的测温性质进行校正,因为这时已具体规定了温度的数值. 最简单的函数关系是线性关系,它只涉及两个待定常数. 因此,通常总是选定测温性质 x 和温度 θ 成线性关系,为:

$$\theta = ax + b, \tag{1.2.15}$$

a、b 是待定常数.

(iv) 选择温度计的标准点和分度法:目的在于通过温度计标准点的选择和计量单位的选择决定常数 a 和 b. 例如采用摄氏分度法:规定在标准大气压下水的冰点是 0 °C,沸点是 100 °C,在冰点和沸点之间作 100 等分,从而有

$$\begin{cases} 100 = ax_{\mathrm{s}} + b; \\ 0 = ax_{\mathrm{i}} + b. \end{cases}$$

解得

$$a = \frac{100}{x_{\mathrm{s}} - x_{\mathrm{i}}}, b = \frac{-100x_{\mathrm{i}}}{x_{\mathrm{s}} - x_{\mathrm{i}}};$$

代入(1.2.15)式得

$$\theta = 100\,\frac{x - x_{\mathrm{i}}}{x_{\mathrm{s}} - x_{\mathrm{i}}}, \tag{1.2.16}$$

其中 x_{s} 和 x_{i} 分别为在沸点和冰点时测温性质 x 的值.

由于温标包含了上述四种选择,因此对同样温度的物体,选用不同的温标,可以得出不同的读数. 亦即这种温标依赖于定标者的经验,称为经验温标. 一般地,对同样温度的物体用不同的测温物质,选择不同的测温性质、不同的分度法,给出的温度数值将不相同. 从而使得经验温标之间存在着互相校准的问题. 因此利用由经验温标计量的温度去讨论物理问题不是个理想的方案. 于是自然问:能否找出一个绝对的与任何具体的物质性质,即与测温物质和测温性质都无关的温标?在本节中我们还不能最后满足这个要求. 但是可以证明,如果选择理想气体为测温物质,可以建立一种只依赖于测温物质而不依赖于测温性质是压强 p 还是体积 V 的温标,即理想气体温标.

理想气体是任何气体在低密度且温度远高于气液相变的临界点时的极限情况. 这时气体分子之间的相互作用能远小于它的无规则运动的平均动能,可以略去,1662 年玻意耳(Boyle)和马略特(Mariott)发现,对一定质量的理想气体,在一定温度下,压强 p 和体积 V 的乘积是个常数:

$$pV = C(\theta), \tag{1.2.17}$$

其中 $C(\theta)$ 是温度 θ 的函数,在 $p - V$ 图上,(1.2.17)式对应一族双曲线. 若固定气体的体积 V 不变,则对应于不同的 p 有不同的温度,因此可选择 p 为测温性质,并规定 p 和这时的温度 t_V(脚标 V 表示定容)成线性关系,采用摄氏分度法

需要全本请访问 www.ertongbook.com