

理论物理概论

(第三分册)

李法和 陈光旨 俞雪珍编

理论物理概论

(第三分册)

李 法 和 俞 雪 珍 编
陈 光 旨

目 录

第一章 热力学基本定律	1
§ 1-1 基本概念	1
(一)热力学统计物理的研究对象和方法	1
(二)系统和外界	3
(三)热力学平衡态	5
(四)状态参量	7
(五)热力学过程	10
§ 1-2 功、热量和熵	14
(一)功的表达	14
(二)热量的表达	17
(三)熵	18
§ 1.3 基本定律和三个态函数	20
(一)三个定律	20
(二)三个态函数	25
(三)绝对零度的意义	35
§ 1-4 熵的作用和意义	36
(一)熵增原理	36
(二)熵是能量在空间分布均匀度的量度	37
(三)熵是不可利用能变化的量度	38
(四)熵与混乱度	41
(五)熵与信息	41

(六)局域平衡与广义熵	42
§ 1-5 热力学基本方程	45
(一)基本方程	45
(二)内能的微分式	46
(三)熵的微分式	48
§ 1-6 热力学函数与过程判据	49
§ 1-7 特征函数	54
(一)克劳修斯方程组	54
(二)特征函数	56
(三)麦克斯威关系式	57
(四) <i>Jacobian</i> 方法	58
§ 1-8 焓、自由能和自由焓的意义	62
§ 1-9 热动平衡条件	70
(一)开系的热力学基本方程	70
(二)热动平衡条件	72
(三)相律	76
* § 1-10 相变理论简介	78
(一)相变分类	78
(二)相平衡曲线	79
(三)一级相变的特征	81
(四)克拉贝龙方程	83
(五)汽液相变	85
(六)临界现象	87
§ 1-11 辅射的热力学理论	88
本章小结	91
思考题、习题和答案	93

第二章 统计物理的基本概念	101
§ 2-1 基本观点	101
(一)宏观与微观	101
(二)统计规律性的特征	102
§ 2-2 几率及其性质	103
(一)随机事件的性质	103
(二)几率的经典定义	105
(三)几率的统计定义	106
(四)几率的重要性质	107
(五)等几率原理	110
§ 2-3 统计平均值	112
(一)统计平均	112
(二)统计平均值的性质	113
§ 2-4 统计系统的分类	116
(一)量子态及其特征	116
(一)全同性原理	118
§ 2-5 热力学几率和熵	120
(一)玻尔兹曼定律	120
(二)微观状态数	124
本章小结	128
思考题、习题和答案。	129
第三章 最可几分布	133
§ 3-1 μ 空间	133
(一)经典 μ 空间	133
(二)量子化 μ 空间	135
§ 3-2 三种最可几分布	139

(一) $M-B$ 分布	139
(二) $B-E$ 分布	144
(三) $F-D$ 分布	146
§ 3-3 三种分布的进一步讨论	147
(一) α 和 β 的确定	148
(二)三种分布的比较	149
(三)简并气体	152
§ 3-4 配分函数和热力学参量	155
(一)配分函数	155
(二)宏观热力学量	158
(三)热力学基本方程	162
§ 3-5 $M-B$ 分布的应用	163
(一)理想气体状态方程	163
(二)气体分子速度分布	164
(三)能量均分定理	167
§ 3-6 金属的自由电子比热	170
(一)电子气体	170
(二)绝对零度附近金属中电子气体	171
(三)高于绝对零度时电子气的比热	172
§ 3-7 $B-E$ 分布的应用 光子气体	175
本章小结	179
思考题、习题和答案	181
第四章* 系综理论简介	187
§ 4-1 Γ 空间与系综	187
(一)系统相空间	187
(二)系综	191

§ 4-2 三种系综·····	193
(一)三种系综分布函数·····	193
(二)系综平均值·····	199
(三)三种系综的比较·····	201
§ 4-3 分布函数的应用·····	203
(一)正则分布与最可几分布的关系·····	203
(二)热力学量和基本方程·····	205
§ 4-4 非理想气体的状态方程·····	211
本章小结·····	216
思考题、习题和答案·····	218
附录·····	221
附(2—1)Jacobians 方法·····	221
附(2—2) Γ 函数·····	224
附(2—3) N 维球体积·····	225
附(2—4)费米积分·····	226
本篇主要参考书目·····	227

第一章 热力学基本定律

§1.1 基本概念

(一)热力学与统计物理的研究对象和方法

热力学和统计物理都是研究与热现象有关的规律及其应用的科学，它们研究的对象都是由大量粒子（分子、原子、离子……）组成的物体，但研究问题的出发点和方法有所不同。

热力学以大量实验事实为依据，经过逻辑推理和数学演绎总结出物体在平衡或非平衡状态及变化过程中热性质的规律。其主要任务和内容包括：

- 1，讨论热力学系统平衡和稳定的条件以及在平衡态下的性质。
- 2，能量转换的方式和定量关系。
- 3，能量转换的条件：即各种物理或化学过程发生的条件。
- 4，能量转换的方向和限度。
- 5，一个处于非平衡状态的系统的热力学性质等等。

整个热力学理论建立在几个著名的定律基础之上，这些定律是大量实验和经验的总结，有高度的可靠性，故热力学的理论具有普遍的指导意义。热力学不过问物质的微观结构不追究热现象的根源，而是“就事论事”地描述可以（直接

或间接)观测的热现象,因此热力学理论是热现象的宏观理论,又叫唯象理论。

统计物理是物质热现象的微观理论,它以物质结构的三条基本原理为前提:①任何物质都是由大量微观粒子所组成。②这些微粒总是处于不停息地运动之中。③各微粒间存在着相互作用,并在相互作用中交换着能量。统计物理抓住“大量”这一特殊矛盾,认为宏观热现象乃是大量微粒运动的平均效果。因此它不是去追究个别微粒运动的特殊经历或规律,而是从一定的假设条件出发,推求大数目微粒运动的统计平均值,所以叫统计物理学。它除了从理论上导出热力学的主要结论、公式,并给以统计的解释外,对热力学不能解决的一些课题如输运现象,涨落现象等等,统计物理也从微观分析入手作出了统计性的回答。

由于统计物理追究了问题的根源,因而揭示了热现象各规律的本质,它的理论构成了从微观到宏观的桥梁,它和热力学是相辅相成的。一方面统计物理弥补了热力学之不足,另一方面热力学也为统计物理提供了实验依据。

一般讲,经典力学和量子力学研究物体运动时都不过问“历史”,即不考虑时间的方向性,因此不能描述演化过程。热力学第二定律首先把演化的概念引入了物理学,引起了人们的重视。长期来热力学统计物理主要限于研究平衡的理论,取得了巨大成就,但过去几十年里并没有出现惊人的进步。最近二十多年来非平衡态的理论有了发展,明确地把“历史”引进了物理学,提出了一些新概念,引入了新的教学工具,并与固体、等离子体、激光、天体、化学、生物,甚至社会生活结合起来,不仅丰富了热力学统计理论,也使

其它学科更加生气勃勃。不过因为历史上最早发展起来的是平衡态的热力学和统计物理，称为古典热力学统计物理，它是最基本的理论，按教学大纲要求，本课程只讨论这部分内容。而且假定读者已具备了普通物理热学的知识，故对热力学基本定律只作简要回顾。在讨论熵和热力学特征函数的基础上，重点讲述统计物理的基本原理和方法。

(二)系统和外界

要研究任何物质的某种性质，总是要把此物质与其它物质或空间区别开来，才能认识和描写这个对象。这个被区别开并为我们所注意的物质就称为系统。与此系统有关的周围其它物质或空间称为外界或环境。根据系统与外界相互作用的关系，系统可分为三类：

1、如果系统与外界之间没有任何相互作用，此系统称为孤立系统。

2、如果系统与外界之间只有能量交换，此类系统称为封闭系统。

3、如果系统与外界之间既有能量也有粒子交换，这类系统称为开放系统。

造成上述三种系统的原因，乃是由于隔离系统与外界之间的界面性质不同之故。如果某一界面不允许系统与外界发生任何形式的相互作用，这种界面叫孤立壁。被孤立壁包围的系统就是孤立系统；如界面只允许系统与外界发生热交换，此界面叫透热壁，如果界面不允许系统与外界发生热交换，此界面叫绝热壁。被透热壁包围的系统如果与外界无粒子交换，显然是封闭系统，被绝热壁包围的系统，虽然与外

界不能进行热交换，但如果系统可以推动界面，反抗外力做功，或以其它方式做功，故这系统也是封闭系统。开放系统与外界之间一般没有明显地“刚性壁”阻止能量或质量的转移，如容器中水和水蒸汽，水是开放系统。

有两点必须强调：第一，系统的选取是根据讨论问题的需要确定的，界面范围取得不同，系统的性质也就不同。例如，只考虑水而把水面上部的蒸汽视为外界，则水是开放系。若把容器中水与蒸汽视为一个系统，此系统是封闭的。第二，绝对孤立的系统是没有的，当讲到孤立系统时，实际上已忽略了一个不可避免的外界影响，这就是引力（如地球对物体的引力）。

我们还可以根据系统的物理和化学性质来划分系统。通常把一种能单独稳定存在的化学均匀物质称为一种组元。若系统中某一部分物质具有相同的组成、相同的物理和化学性质这部分物质的总体便称为一个相。因此：

①如果系统只含一种组元，此系统叫单元系。

②如果系统有两种以上组元，此系统叫多元系。

③如果系统中没有明显的界面把它分为几个相，此系统叫单相系。

④如果系统有两个以上的相，称为复相系。

于是，当我们把组元和相一道考虑时，热力学所讨论的系统可分为单元单相系、单元复相系、多元单相系和多元复相系等等。例如纯水是单元单相系，水与冰共存是单元复相系，某种合金的熔体是多元单相系，合金的固液两相共存是多元复相系。

值得注意的是，应当把均匀系、非均匀系与单相系、复

相系加以区别，所谓均匀系是指整个系统在物理、化学性质上都均匀一致的系统，反之就是非均匀系统。均匀系肯定是单相系，但单相系不一定是均匀系，因为单相系内部还可能形成各种梯度（如密度），显然在物理上不能说是均匀系。复相系肯定不是均匀系。铁粉和砂子即使均匀混合后也仍是非均匀的复相系。

（三）热力学平衡态

一个系统的状态与它的环境有关，经验证明，在不变的外界条件下，系统将自动达到一个宏观性质不随时间而变化的状态，叫做热力学恒定态。所谓不变的外界条件，指的是系统不和外界发生任何相互作用，或者系统处于恒定的外力场（电场、磁场、重力场等）中的情形。一个处于定态的系统，如果它的宏观性质在空间各部分有相同的数值（如气体系统的密度分布均匀，冷热程度处处相同）这样的定态称为热力学平衡态。否则就叫非平衡定态。就是说，定态可以是平衡态，也可以是非平衡态，不能简单地把平衡态说成是不变的外界条件下系统性质不随时间改变的态，例如一金属棒两端分别与不同的恒温热源接触，棒各处冷热程度不同，但将不随时间而变，且外界条件也不变，但此金属棒却处于非平衡定态。若两端恒温热源温度相同，此棒不仅处在不变的外界条件，且各处温度相同（在空间分布均匀），又不随时间而变，它便处于平衡态。

一个系统要达到热力学平衡态必须同时满足如下条件：

①在不考虑重力场影响的情况下，系统各部分之间及系统与外界之间没有因力的不平衡而产生能量的传递，这就是

力学平衡。

②如系统多个相组成，各相的成分和数量不随时间而变，这就是相平衡。如水和它的蒸气平衡共存就是一例。

③如系统内有化学反应时，达到平衡后，系统的各化学成分的数量不随时间改变，这就是化学平衡。

④系统各部分冷热程度要相等，也就是热平衡。

当上述四种平衡都满足时，系统可能出现这样的情况。

第一，系统中一切宏观变化均已停止，描写系统平衡性质的各宏观物理量不再随时间变化。第二，如果没有改变外界的影响，已处于热力学平衡态的系统将一直停留在该状态。第三，当外界条件改变破坏了系统的平衡时，系统的宏观性质必然要变化，在新的恒定条件下系统又会自动趋向新平衡态。

需要说明的是，系统从非平衡自动趋向平衡的现象是一条自然规律，这是全部热力学的基础。这条规律不能从宏观热力学理论上推导出来，而只能由实验来验证。但在统计物理学中却可以得到合理的解释。显然，一个孤立系统不与外界发生任何相互作用，即使初态是非平衡的，最终必定会自动达到不随时间而变化的状态，这个状态必是平衡态。其次，在热力学平衡态下，系统内部粒子仍处在不断地无规则运动之中，系统仍然经常地发生着偏离平衡的微小变化，并且系统会自动恢复平衡。热力学中的平衡与力学中的“静平衡”也有本质区别，热力学平衡不是静止而是一种动态平衡。例如液体和它的蒸汽处于平衡，实际上每时刻都有分子从液体中蒸发，也有分子从蒸汽中凝结为液体，只是蒸发与凝结的分子数在单位时间内数目相等而已。可见热力学平衡态是物质

热运动的一种特殊状态，通常又叫热动平衡态。

(四)状态参量

一个系统的性质总是需要若干物理量去描写，能够确定系统在平衡态下，宏观性质的物理量叫状态参量。一般说来。一个系统的状态参量可分为：①几何参量如体积、长度等。②力学参量如压力、张力等。③电磁参量如电量、磁场强度等。④化学参量如化学成分、浓度等。⑤另一个重要的参量就是温度。这概念来自人们对物体冷热程度的感觉，因此，其定性的定义是：物体冷热程度的量度叫温度。由于状态参量描写的是热力学系统的宏观性质，故又叫宏观参量或热力学坐标。

根据状态参量对热力学系统所起的作用，可以划分为两大类。

1、强度量，又叫内含量，如温度、压强、张力、电动势、电场强度、磁场强度等等，这类参量的特征是：第一，强度量的大小与系统的总质量多少无关，一个处于热力学平衡态的系统，在保持其平衡不受破坏的情况下分隔成若干部分，则每一部分的强度量值仍等于分隔前的强度量值。例如用隔板把气缸内气体分隔之后，若平衡不受破坏，各部分的温度仍等于分隔前的温度。第二，一般说，强度量是引起系统状态发生变化的主动因素。就是说，如果系统某强度量（如压强）与外界有差异，系统状态可能会发生变化。用力学观点看，强度量可视为广义力。广义力作功将使系统状态发生变化。

2、广延量：如体积、长度、面积、内能、电量、磁化

强度等等。这类参量的特征是：第一，广延量与系统的总质量成正比。总系统某一广延量之值等于各部分该广延量之和。如总体积就等于各部分体积之和，在保持同一平衡状态下，质量增加体积也相应增大。反之，质量减小，体积也减小。第二，广延量是状态变化的被动因素。从力学观点看，广延量可视为广义坐标，它的变化量就是广义位移。在某强度量作用下引起相应的广义位移系统就作了功。但是任何广延量与质量之比是强度量，这类量称为比广延量，如单位质量的体积叫比容，单位质量的内能叫比内能。

不管是强度量还是广延量，它们的共性是：

①这些参量不需对物质的微观结构作特定的假设或描述。

②这些参量通常可以为人的感觉器官所感知或借助仪器所测量。

③这些参量只能代表系统在平衡态下的性质，对于非平衡状态或状态变化过程中，在没有特殊假定和规定下，状态参量不确定，例如迅速膨胀中的气体，无法给出整个系统的压强值。

④这些参量只对大量粒子组成的系统才有意义，例如一个或几个分子的压强是毫无意义的。

一个系统的宏观性质很多，因而可用多种状态参量描写，但是并非所有的状态参量都是独立的。例如一个均匀系一般只有两个参量是独立的，其余的参量可表为独立参量的函数，并且在给定的状态下，由独立变量唯一地确定，这类函数叫态函数。独立变量的数目称为自由度数。我们都知道，化学成分一定的气体，只需温度、压强、体积三个参量

就能描写在平衡态下的性质，这三个参量中只有两个是独立的。至于究竟应用那些参量来描写一个系统，应根据不同系统的不同性质确定，如气体用温度、压强和体积，液体表面膜用温度、表面张力和面积，而电介质则用温度、电场强度和电量，可以看出，温度这个量是必不可少的。

在热力学中，把平衡态下各参量之间的函数关系称为状态方程，简称为态式。只有单相系或均匀系才有状态方程。对于多相系，各相有自己的状态方程，但整个系统无统一的状态方程。对于均匀的单相系，如气体、液体或各向同性固体等等，在没有外力场时，只有两个自由度，其物态方程一般形式为

$$f(T, x, y) = 0$$

式中 T 是温度， x 、 y 是其它状态参量。对于复杂的单相系，自由度可能多于2，需要一套参量 $T, x_1, x_2, \dots, x_n$ 来描写，其状态方程一般形式为

$$f(T, x_1, x_2, \dots, x_n) = 0$$

一个确定的物质系统，状态方程的具体形式不能从热力学理论导出，而是通过实验来确定的，因此一定的实验条件下得出的状态方程有一定的适用范围，突出的例子就是气体。若气体很稀薄，温度不太低，压强不太高时，遵守的方程为

$$pv = RT$$

满足此方程的气体称为理想气体。温度较低，分子间相互作用势能不可忽略时，可用凡得瓦尔斯方程

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

(五)热力学过程

系统处于热力学平衡态总是相对的、暂时的，运动和变化则是绝对的。热力系统的状态随时间而变化的现象称为热力学过程。由于系统在过程中平衡状态可能遭到破坏，不使用状态参量进行描写，为此必须在理论上作一些假想的“处理”。

1、准静态过程与非准静态过程

假定系统经历着异常缓慢的过程，其状态改变的速度趋近于零，每时刻由于过程进行所造成平衡的破坏小到可以忽略的程度，这就可以近似地认为在整个过程中每时刻都处于某一热力学平衡状态，因而各状态参量是确定的。我们把进行得无限缓慢，且系统每时刻都近似地处于平衡态的过程叫准静态过程。反之，若过程进行中系统平衡态被破坏的程度大到不可忽略时，这种过程叫非准静态过程。由于准静态过程中系统总是近似处于平衡态，故又叫平衡过程。以下讨论中在未加说明时，所讲的过程都是准静态的。

2、可逆过程与不可逆过程

如系统经历一个无摩擦阻力或其它耗损的准静态过程之后，再按相反方向重演原过程的每一个状态回到原来的初态而未引起任何变化，这样的过程叫可逆过程。反之如果系统经历一个过程，无论用任何方法都不可能不引起其它变化的情况下才能回到原状态时，这种过程叫不可逆过程。所以可逆过程的条件是：

①过程是准静态的。

②无摩擦之类的耗损效应（如磁滞、滞粘等）。