

高等学校教材

热力学·统计物理

(第二版)

汪志诚

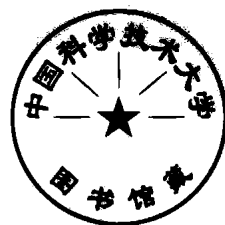
高等教育出版社

高等学校教材

热力学·统计物理

(第二版)

汪志诚



高等教育出版社

图书在版编目(CIP)数据

热力学·统计物理/汪志诚编. —2版. —北京:高等教育出版社,1980(2001年重印)

高等学校教材

ISBN 7-04-004360-2

I. 热… II. 汪… III. ①热力学-高等学校-教材 ②统计物理学-高等学校-教材 N. 0414

中国版本图书馆CIP数据核字(95)第09881号

出版发行	高等教育出版社		
社 址	北京市东城区沙滩后街55号	邮政编码	100009
电 话	010—64054588	传 真	010—64014048
网 址	http://www.hep.edu.cn		
经 销	新华书店北京发行所		
印 刷	文字六〇三厂		
开 本	850×1168 1/32	版 次	1980年9月第1版
印 张	14.875		1993年10月第2版
字 数	380 000	印 次	2001年9月第13次印刷
		定 价	15.10元

凡购买高等教育出版社图书,如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请在所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

第二版编写说明

本书第一版出版已经 12 年了。第二版对全书进行了全面的修订。

第二版的体系结构和第一版基本相同，但将十二章改编为十一章，其中热力学五章，统计物理学六章。热力学部分删去了原来的第三章，有关内容移至 § 1.18 和 § 3.1；增加了 § 3.8 临界现象和临界指数、§ 3.9 朗道连续相变理论；§ 4.8 热力学第三定律的讲述也作了较大的改动。统计物理学部分的改动要大一些。第一版在概率法中将经典统计作为量子统计的极限处理。不少教师提出，在基础课中经典统计不宜过份削弱。第二版作了改动，将经典统计和量子统计并列讲述。第二版还将玻耳兹曼分布、玻色分布和费米分布的推导集中在第六章的 § 6.6 和 § 6.7 讲述，并在 § 6.8 讨论了三种分布的关系。系综法在 § 9.1 增加了刘维尔定理。涨落理论增加了 § 10.2 临界点附近的涨落和关联、§ 10.4 布朗运动和时间关联函数。还增加了一些应用例子，例如顺磁性固体，弱简并理想玻色（费米）气体，热电子发射、接触电势差、泡利顺磁性和白矮星的简并压，准二维电子气体和量子霍尔效应，液 ^4He 的性质和朗道超流理论，铁磁性的平均场理论，吸附现象，等等。附录也作了扩充。增加了热力学常用的数学结果和概率基础知识两个附录；原有的附录统计物理的常用积分公式作为附录 C。以上列举了改动较大的章节，其余细节上的改动和补充就不一一细说了。

为了适应不同层次学校的需要，第二版和第一版一样，仍从较低的起点出发，力图简明地讲述课程的基本概念、原理和方法；除了基本的典型应用外，第二版在正文和习题增加的例子是为了加深学生对基本内容的理解，开阔学生的视野。教师在使用本

时，请根据实际情况作适当的增删。

在修订本书的过程中得到许多同行的关心、支持和帮助。根据国家教委高等学校物理学教学指导委员会理论物理教材建设组和高等教育出版社的安排，1991年4月在江西省九江市召开了本教材的修订工作会议，会上许多教师结合各自的教学实践和经验提出了宝贵意见。1992年9月在北京召开了审稿会议。与会同志认真、仔细地审阅了修订稿，就一些问题展开了深入、热烈的讨论，提出了改进意见和建议。两次会议对提高本书的质量帮助很大。参加审稿工作的有武汉大学熊吟涛（主审）、北京大学黄灼，复旦大学苏汝铿、南京大学欧阳容百，厦门大学严子浚，杭州大学杨雅云，北京师范大学杨展如，首都师范大学李申生，江西师范大学李湘如和国防科技大学兰马群等教授。中国科学院低温技术实验中心洪朝生，北京大学赵凯华、章立源，安徽大学缪胜清等教授给编者提供资料或与编者就某些问题进行了深入的讨论。高教出版社陈海平、李松岩、钟金城等同志给予支持和合作。兰州大学张永海、郭文安、郑松毅等同志协助抄写、复印、作图等工作。编者谨对他们一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，错误和不妥之处在所难免，欢迎读者指正。

编 者

1992年12月于兰州大学

第一版编写说明

全书共十二章。热力学部分和统计物理部分各六章。力图简明地阐述热力学统计物理的基本原理,并讲述一些最简单的应用。考虑到教学时数的限制,有些章节加了星号。如学时不够,这些部分可以删去不讲。

武汉大学(主审)、云南大学、南开大学、复旦大学、内蒙古大学、延边大学、河北大学、北京师范大学、上海师范大学、甘肃师范大学和中国科技大学等院校的同志参加了本书的审稿会议。与会同志认真、细致地审阅了初稿,提出了许多宝贵的意见。编者根据审稿会议的意见和在教学中两次试用的情况进行了修改和补充。修改稿经武汉大学熊吟涛同志审阅。

编者对参加审稿的同志以及对本书提供意见的其它同志谨致谢意。

编 者

1980年6月于兰州大学

目 录

导言	1
第一章 热力学的基本规律	3
§ 1.1 热力学系统的平衡状态及其描述	3
§ 1.2 热平衡定律和温度	6
§ 1.3 物态方程	11
§ 1.4 功	18
§ 1.5 热力学第一定律	24
§ 1.6 热容量和焓	28
§ 1.7 理想气体的内能	30
§ 1.8 理想气体的绝热过程	33
§ 1.9 理想气体的卡诺循环	35
§ 1.10 热力学第二定律	39
§ 1.11 卡诺定理	44
§ 1.12 热力学温标	45
§ 1.13 克劳修斯等式和不等式	48
§ 1.14 熵和热力学基本方程	50
§ 1.15 理想气体的熵	53
§ 1.16 热力学第二定律的普遍表述	55
§ 1.17 熵增加原理的简单应用	59
§ 1.18 自由能和吉布斯函数	62
习题	65
第二章 均匀物质的热力学性质	71
§ 2.1 内能、焓、自由能和吉布斯函数的全微分	71
§ 2.2 麦氏关系的简单应用	73
§ 2.3 气体的节流过程和绝热膨胀过程	78
§ 2.4 基本热力学函数的确定	83
§ 2.5 特性函数	87

§ 2.6	平衡辐射的热力学	90
§ 2.7	磁介质的热力学	94
§ 2.8	低温的获得	97
	习题	103
第三章	单元系的相变	107
§ 3.1	热动平衡判据	107
§ 3.2	开系的热力学基本方程	111
§ 3.3	单元系的复相平衡条件	114
§ 3.4	单元复相系的平衡性质	116
§ 3.5	临界点和气液两相的转变	123
§ 3.6	液滴的形成	128
§ 3.7	相变的分类	133
§ 3.8	临界现象和临界指数	136
§ 3.9	朗道连续相变理论	139
	习题	144
第四章	多元系的复相平衡和化学平衡	148
§ 4.1	多元系的热力学函数和热力学方程	148
§ 4.2	多元系的复相平衡条件	153
§ 4.3	吉布斯相律	154
§ 4.4	二元系相图举例	157
§ 4.5	化学平衡条件	161
§ 4.6	混合理想气体的性质	165
§ 4.7	理想气体的化学平衡	169
§ 4.8	热力学第三定律	174
	习题	178
第五章	不可逆过程热力学简介	183
§ 5.1	局域熵产生率	183
§ 5.2	昂萨格关系	188
§ 5.3	温差电现象	190
	习题	196
第六章	近独立粒子的最概然分布	198
§ 6.1	粒子运动状态的经典描述	198

§ 6.2	粒子运动状态的量子描述	201
§ 6.3	系统微观运动状态的描述	207
§ 6.4	等概率原理	212
§ 6.5	分布和微观状态	213
§ 6.6	玻耳兹曼分布	218
§ 6.7	玻色分布和费米分布	223
§ 6.8	三种分布的关系	226
	习题	228
第七章	玻耳兹曼统计	230
§ 7.1	热力学量的统计表达式	230
§ 7.2	理想气体的物态方程	237
§ 7.3	麦克斯韦速度分布律	240
§ 7.4	能量均分定理	244
§ 7.5	理想气体的内能和热容量	251
§ 7.6	理想气体的熵	260
§ 7.7	固体热容量的爱因斯坦理论	261
§ 7.8	顺磁性固体	264
§ 7.9	负温度状态	266
	习题	269
第八章	玻色统计和费米统计	275
§ 8.1	热力学量的统计表达式	275
§ 8.2	弱简并玻色气体和费米气体	278
§ 8.3	光子气体	280
§ 8.4	玻色—爱因斯坦凝聚	284
§ 8.5	金属中的自由电子气体	289
§ 8.6	简并理想费米气体简例	296
§ 8.7	准二维电子气体与量子霍尔效应	302
	习题	308
第九章	系综理论	311
§ 9.1	相空间 刘维尔定理	311
§ 9.2	微正则分布	315
§ 9.3	微正则分布的热力学公式	318

§ 9.4	正则分布	325
§ 9.5	正则分布的热力学公式	328
§ 9.6	实际气体的物态方程	331
§ 9.7	固体的热容量	338
§ 9.8	液 ^4He 的性质和朗道超流理论	346
§ 9.9	铁磁性的平均场理论	357
§ 9.10	巨正则分布	361
§ 9.11	巨正则分布的热力学公式	363
§ 9.12	巨正则分布的简单应用	367
	习题	371
第十章	涨落理论	375
§ 10.1	涨落的准热力学理论	375
§ 10.2	临界点附近的涨落和关联	380
§ 10.3	布朗运动理论	386
§ 10.4	布朗运动的时间关联函数	391
	习题	397
第十一章	非平衡态的统计理论	400
§ 11.1	玻耳兹曼方程的弛豫时间近似	400
§ 11.2	气体的粘滞现象	405
§ 11.3	金属的电导率	409
§ 11.4	玻耳兹曼积分微分方程	411
§ 11.5	H 定理	418
§ 11.6	细致平衡原理与平衡态的分布函数	422
	习题	426
附录A、B、C	429~448
索引	449
参考书目	462
物理常数表	463

导 言

我们在日常生活中所接触的宏观物体是由大量微观粒子（分子或其它粒子）构成的。这些微观粒子不停地进行着无规则的运动。人们把这大量微观粒子的无规则运动称为物质的热运动。热运动有其自身固有的规律性。热运动的存在又必然影响到物质的各种宏观性质。例如，物质的力学性质、热学性质、电磁性质、聚集状态、乃至化学反应进行的方向和限度等都与物质的热运动状态有关。

热力学和统计物理学的任务是，研究热运动的规律及热运动对物质宏观性质的影响。

热力学和统计物理学的任务虽然相同，但研究的方法是不同的。

热力学是热运动的宏观理论。通过对热现象的观测、实验和分析，人们总结出热现象的基本规律，这就是热力学第一定律、第二定律和第三定律。这几个基本规律是无数经验的总结，适用于一切物质系统。这就是说，它们具有高度的可靠性和普遍性。热力学以这几个基本规律为基础，应用数学方法，通过逻辑演绎可以得出有关物质各种宏观性质之间的关系、宏观物理过程进行的方向和限度等结论。只要在其中不加上其它假设，这些结论就具有同样的可靠性和普遍性。普遍性是热力学方法的优点。我们可以应用热力学理论研究一切宏观物质系统。但是由于从热力学理论得到的结论与物质的具体结构无关，根据热力学理论不可能导出具体物质的具体特性。在实际应用上往往必须结合实验观测的数据，才能得到具体的结果。此外，热力学理论不考虑物质的微观结构，把物质看成连续体，用连续函数表达物质的性质，因此不能解释宏观性质的涨落。这是热力学的局限性。

统计物理学是热运动的微观理论。统计物理学从宏观物质系统是由大量微观粒子所组成这一事实出发，认为物质的宏观性质是大量微观粒子运动的集体表现，宏观物理量是微观量的统计平均值。由于统计物理学深入到热运动的本质，它就能够把热力学中三个相互独立的基本规律归结于一个基本的统计原理，阐明这三个定律的统计意义，还可以解释涨落现象。不仅如此，在对物质的微观结构作出某些假设之后，应用统计物理学理论还可以求得具体物质的特性。统计物理学也有它的局限性。由于统计物理学对物质的微观结构所作的往往只是简化的模型假设，所得的理论结果也就往往是近似的。当然，随着对物质结构认识的深入和理论方法的发展，统计物理学的理论结果也更加接近于实际。

在学习了这门科学的具体内容以后，我们便可以更清楚地认识到热力学方法和统计物理学方法的区别，它们的深刻联系，以及它们在研究热现象中的相辅相成作用。

第一章 热力学的基本规律

§ 1.1 热力学系统的平衡状态及其描述

热力学研究的对象是由大量微观粒子（分子或其它粒子）组成的宏观物质系统。与系统发生相互作用的其它物体称为外界。根据系统与外界相互作用的情况，可以作以下的区分：与其它物体没有任何相互作用的系统称为孤立系；与外界有能量交换，但没有物质交换的系统称为闭系；与外界既有能量交换，又有物质交换的系统称为开系。当然，绝对意义下的孤立系统实际上是不存在的。这样的系统甚至不可能成为研究的对象。对系统进行观测要求外界对系统施加作用，并从系统取得反馈的信息，这就破坏了系统的孤立性。实际情况是，当系统与外界的相互作用十分微弱，其相互作用能量远小于系统本身的能量、在讨论中可以忽略不计时，我们就把系统看作孤立系统。所以孤立系统的概念是一个理想的极限概念。以后我们将会看到，这一概念在热力学和统计物理学中是十分重要和有用的。有关开系的问题我们将在第三章以后讨论，目前暂不考虑。

经验指出，一个孤立系统，不论其初态如何复杂，经过足够长的时间后，将会到达这样的状态，系统的各种宏观性质在长时间内不发生任何变化，这样的状态称为热力学平衡态。

我们再作几点说明。

第一，系统由其初始状态达到平衡状态所经历的时间称为弛豫时间。弛豫时间的长短由趋向平衡的过程的性质确定。从日常尺度的观点看，弛豫时间可以很短也可以很长。例如，在气体中压强趋于均匀是气体分子通过碰撞交换动量的结果，大约需时 10^{-16} 秒。在扩散现象中，要求分子作宏观距离的位移，浓度的均匀化

在气体中仅需几分钟，而在固体中则可达数小时、数星期甚至更长的时间。如果要求系统的所有宏观性质都不随时间而变化，就应取最长的弛豫时间作为系统的弛豫时间。

第二，在平衡状态之下，系统的宏观性质虽然不随时间而改变，但组成系统的大量微观粒子仍处在不断的运动之中，只是这些微观粒子运动的统计平均效果不变而已。因此热力学的平衡状态是一种动的平衡，常称为热动平衡。

第三，在平衡状态之下，系统宏观物理量的数值仍会发生或大或小的涨落，这种涨落在适当的条件下可以观察到，这是统计平均的必然结果。不过，对于宏观的物质系统，在一般情况下涨落是极其微小而可以忽略的。在热力学中我们将不考虑涨落，而认为平衡状态下系统的宏观物理量具有确定的数值。

第四，前面讨论了孤立系统的平衡态。平衡状态的概念不限于孤立系统。对于非孤立系，可以把系统与外界合起来看作一个复合的孤立系统，根据孤立系统平衡状态的概念推断系统是否处在平衡状态。

现在讨论如何描述一个热力学系统的平衡状态。前面已经说过，在平衡状态之下，系统各种宏观物理量都具有确定值。热力学系统所处的平衡状态就是由其宏观物理量的数值确定的。由于宏观量之间存在一定的内在联系，表现为数学上存在一定的函数关系，这些宏观量不可能全部独立地改变。我们可以根据问题的性质和考虑的方便选择其中几个宏观量作为自变量。这些自变量本身可以独立地改变，我们所研究的系统的其它宏观量又都可以表达为它们的函数。这些自变量就足以确定系统的平衡状态，我们称它们为状态参量；其它的宏观变量既然可以表达为状态参量的函数，便称为状态函数。我们通过几个具体例子加以说明。

假设所研究的系统是具有固定质量的化学纯的气体。气体装在一个封闭的容器里，具有确定的体积和压强。如果对气体加热，容易发现，气体的体积由于封闭在容器内未有显著的改变。但压

强却增加了。因此要描述该气体的状态至少需要体积和压强两个参量,这两个参量是可以独立改变的。体积描述气体的几何性质,叫做几何参量;压强描述气体的力学性质,叫做力学参量。对于液体和各向同性的固体,也可以用体积和压强作为几何参量和力学参量来描述它们的平衡状态。对于非各向同性的固体,几何参量和力学参量是应变张量和应力张量。在本课程中我们限于讨论各向同性的固体。

假如所研究的是混合气体,例如气体含有氢、氧和水蒸气三种化学组分,则仅用体积和压强这两个参量便不足以完全描写该混合气体的状态。因为在给定的总质量和体积、压强下,三种气体所含的百分比不同,混合气体的某些性质便不相同,其状态也就不同。因此要确定系统的状态,还必须知道各种化学组分的数量,例如各组分的质量和摩尔数。这些参量称为化学参量。

假如物质系统是处在电场或磁场中的电介质或磁介质,还必须引进电磁参量来描述系统的状态,例如电场强度、电极化强度、磁场强度、磁化强度等。

总起来说,在热力学中需要用几何参量、力学参量、化学参量和电磁参量等四类参量来描写热力学系统的平衡状态。这四类参量都不是热力学所特有的参量,它们的测量分别属于力学、电磁学和化学的范围。我们将会看到,热力学所研究的全部宏观物理量都可以表达为这四类参量的函数。当然,如果在所研究的问题中,不涉及电磁性质,就不必引入电磁参量;不考虑与化学成份有关的性质,系统中又不发生化学反应,就不必引入化学参量。在这种情形下,只需要体积和压强两个状态参量便可以确定系统的状态。我们称这样的系统为简单系统。

如果一个系统各部分的性质是完全一样的,该系统称为均匀系。一个均匀的部分称为一个相,因此均匀系也称为单相系。如果整个系统不是均匀的,但可以分为若干个均匀的部分,该系统称为复相系。例如水和水蒸汽构成一个两相系,水为一个相,水

蒸汽为另一个相。前面关于平衡状态的描述是对均匀系而言的，对于复相系，每一个相都要用上述四类参量来描述。不过整个系统要达到平衡，还要满足一定的平衡条件，各个相的参量不完全是独立的。这类问题将在第三章和第四章讨论。

当系统处在非平衡状态时，要描写它就更为复杂了。我们限于讨论下述情况，整个系统虽然没有达到平衡状态，但如果将系统划分为若干个小部分，使每个小部分仍然是含有大量微观粒子的宏观系统，由于 (i) 各部分之间只通过界面区域的分子发生相互作用 (参阅 § 1.5)，(ii) 各小部分的弛豫时间比整个系统的弛豫时间要短得多，各个小部分能够分别近似地处在局域的平衡状态。对于这样的系统，每个小部分可以用上述四类参量进行描写。这一类问题将在第五章讨论。

最后提一下热力学量的单位。在国际单位制中，长度的单位是米 (m)，体积的单位是立方米 (m^3)。压强是作用在单位面积上的力。力的单位是牛顿 (N)。

$$1\text{N} = 1\text{kg} \cdot \text{ms}^{-2}$$

所以压强的单位是牛顿每平方米 ($\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$)，称为帕斯卡 (Pa)。压强还有一个单位 p_n ，称为标准大气压。

$$1p_n = 101325\text{Pa}$$

能量的单位是焦耳 (J)

$$1\text{J} = 1\text{N} \cdot \text{m}$$

其它热力学量的单位将在以后陆续介绍。

§ 1.2 热平衡定律和温度

上节介绍了描述热力学平衡状态的状态参量。现在讨论热力学所特有的一个物理量——温度。

温度表征物体的冷热程度。温度概念的引入和定量测量都是

以热平衡定律为基础的。我们首先对有关的概念作一简略的说明。

将两个物体用一固定的器壁隔开，使两物体之间不发生物质的交换和力的相互作用（假设没有电磁作用）。如果器壁具有这样的性质，当两个物体通过器壁相互接触时，两物体的状态可以完全独立地改变，彼此互不影响，这器壁就称为绝热的。非绝热的器壁称为透热壁。图 1-1 是一个例子。两气体被固定的器壁隔开。可以通过移动活塞而改变气体 1 的体积 V_1 。如果中间的器壁是绝热的，气体 2 的状态将不受任何影响（图 1.1(a)）。如果中间的器壁是透热的，当气体 1 的体积 V_1 发生改变时气体 2 的状态也会发生改变（图 1.1(b)）。

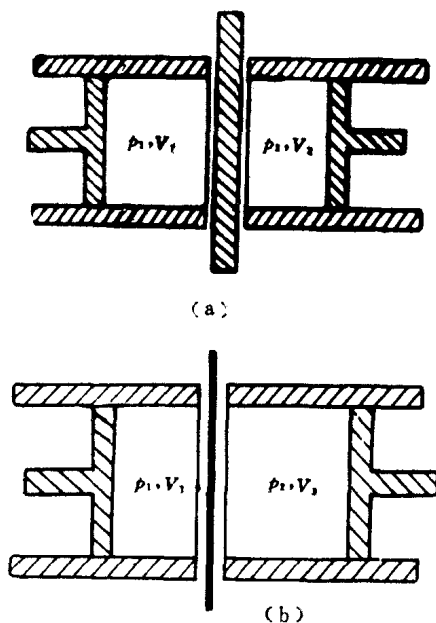


图 1.1

绝热壁也是理想的极限概念。厚木板、混凝土块、石棉板、杜瓦壁、……程度不同地近似于绝热壁。现代实验室已能设计和制造非常接近于绝热的器壁。金属板（例如铝板或钢板）则是性