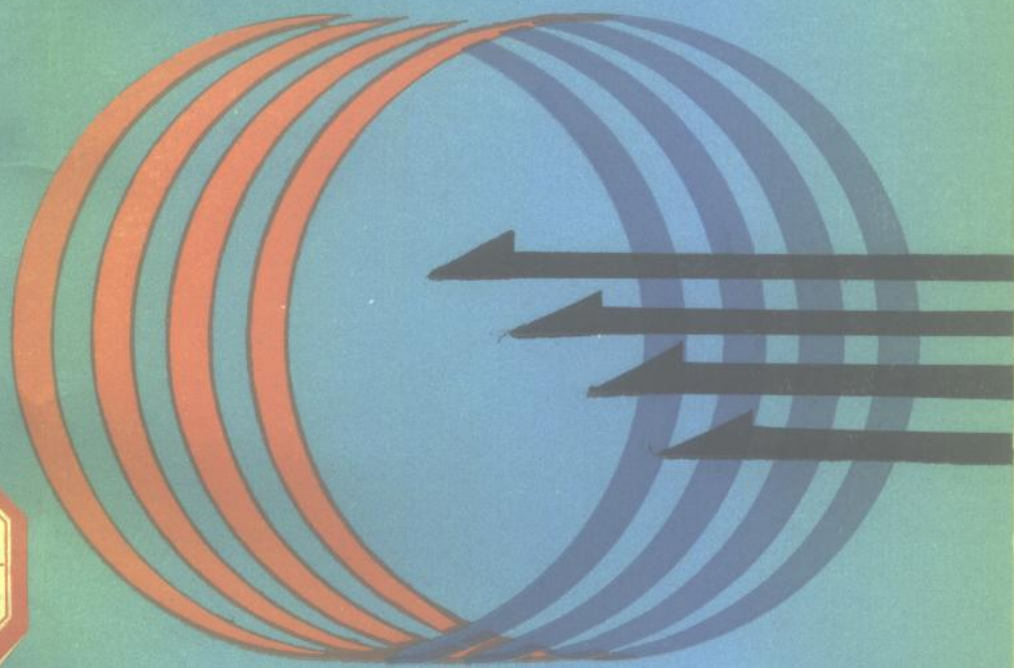


# 热力学与 统计物理学

石学儒 编



高等教育出版社

(京)112号

内 容 提 要

本书系作者根据在西安交通大学多年来使用的讲义修改而成。内容主要包括热力学导论, 平衡态的经典统计和量子统计理论, 吉布斯系综理论, 并对涨落理论与非平衡态统计理论作了简单介绍。

本书是高等学校工科物理课程教学指导委员会组织评选的, 可作为高等工科院校有关专业高年级本科生和研究生教材, 也可供理科和师范院校有关专业的师生及工程技术人员参考。

热力学与统计物理学

石学儒 编

高等教育出版社出版  
新华书店总店科技发行所发行  
商务印书馆上海印刷厂印装

开本 850×1168 1/32 印张 11.25 字数 271 000

1992年8月第1版 1992年10月第1次印刷

印数 00,001—1,004

ISBN 7-04-003962-1/O·1157

定价 4.85元

## 序

随着科学技术的发展,统计物理学、量子力学等原来主要为物理专业学生学习的理论物理课程,近年来已愈来愈多地成为一些工科专业高年级本科生和研究生的必修课程。鉴于一般工科专业对这类课程的要求与物理专业不同,而且工科专业的本科生和研究生学习这类课程时所具备的数学物理基础知识少于物理专业的学生,因此有必要编写一套适合工科本科生和研究生的理论物理教材。为此全国高等学校工科物理课程教学指导委员会决定,通过征稿、评选的办法,组织出版一套适用于工科院校的理论物理教材,包括分析力学、电动力学、热力学与统计物理学、量子力学和固体物理学等。这本热力学与统计物理学即这次应征教材中的一种,经高等学校工科物理课程教学指导委员会聘请专家评审后,推荐给高等教育出版社出版。

本书是根据编者对一些工科专业的本科生、研究生多次使用的热力学与统计物理学讲义修订而成的。书中不仅以简明的方式较全面地介绍了统计物理学的基本内容和它的热力学基础,并且注意反映现代物理学的观点、方法和内容。在基本原理和概念的阐述上,既注意到使之适合于工科本科生和研究生的数学物理基础,又不失去理论体系的完整性与科学上的严谨性,较好地体现了工科教材的应有特色。在内容次序的安排上能由浅入深、循序渐进,便于学生学习。应用的内容也收纳较多、面也较广,便于不同专业按不同要求选择。全书文字简洁流畅、叙述清楚,便于阅读。

总起来看，这是一本较好的工科用热力学与统计物理学教材。对于一般的工程技术人员来说，也是一本较好的参考书。

全国高等学校工科物理课程教学指导委员会副主任委员

吴百诗

1988年1月

## 编者的话

本书是根据编者近年来在西安交通大学讲授热力学与统计物理学课程的讲义修改而成的。在编写中曾吸取了兄弟院校一些同志对初稿的意见，对其中的缺点和不足之处进行了修改和补充。

由于热力学与统计物理学涉及的范围十分广泛，初学者往往在概念的理解上感到困难，而一般工科专业学生的数学物理基础又比较薄弱，再加上学时数等的限制，因此教材在内容和讲述方式上都要考虑到这些特点。本书以工程数学和工科大学物理学为基础，力图在不损害理论系统完整性和科学严谨性的前提下，舍弃一些枝节及过于繁难的内容，用明白易懂的方式，简明扼要地介绍统计物理学的基本内容及其热力学基础。关于它的应用，则限于介绍一些较为简单的典型例子，其主要目的仍在于帮助初学者更好地理解 and 掌握热力学与统计物理学的基本原理、概念和方法。

全书共分七章，其内容顺序是从教学的角度出发，依照循序渐进的原则安排的。第一章为统计物理学的热力学基础；第二章介绍统计物理学的基本概念；第三与第四章分别介绍适用于近独立粒子体系平衡态的经典和量子统计理论；第五章简要地介绍了系综理论；第六、七两章则对涨落理论与非平衡态理论进行了初步的讨论。最后在附录中，收入了一些常用的物理常数和一些必要而又较为专门的数学知识，以便查阅。每章后面，均附有一定数量的习题，供读者练习使用。书中有一部分带“\*”号的内容，可供不同要求的专业选择使用。

在本书的编写过程中，上海交通大学胡嘉桢教授、浙江大学杨清健教授和北京钢铁学院高哲教授曾审阅了初稿并提出了许多宝

贵意见；西安交通大学薛一东、梁得山和阎智春同志，分别校阅了第一、二和第三、四章原稿。特别要说明的是，本书的出版，与西安交通大学赵富鑫教授和吴百诗教授的热情支持是分不开的。编者对他们表示衷心的感谢。

本书内容涉及范围广泛，编者水平有限，错误和不妥之处在所难免。编者诚恳地期待读者的批评与指正，以便在有机会再版时加以改正。

编者

1988年1月于西安交通大学

# 目 录

引言 .....	1
<b>第一章 热力学导论 .....</b>	<b>5</b>
§ 1.1 基本概念 .....	5
§ 1.2 态函数与全微分 .....	12
§ 1.3 物态方程 .....	15
§ 1.4 热力学第一定律 .....	18
§ 1.5 热容 焓 .....	22
§ 1.6 热力学第一定律的应用 .....	27
§ 1.7 热力学第二定律 熵 .....	31
§ 1.8 热力学基本方程 .....	40
§ 1.9 熵的计算 理想气体的熵 .....	41
§ 1.10 热力学函数 .....	47
§ 1.11 热力学恒等式及其应用 .....	55
§ 1.12 热力学第二定律的应用 .....	60
§ 1.13 单元系的复相平衡 .....	65
§ 1.14 多元系的复相平衡和化学平衡 .....	75
§ 1.15 混合理想气体的性质 .....	83
*§ 1.16 化学平衡 质量作用定律 .....	87
§ 1.17 热力学第三定律 .....	91
第一章习题 .....	96
<b>第二章 统计物理学的基本概念 .....</b>	<b>104</b>
§ 2.1 宏观量的统计性质 .....	104
§ 2.2 经典理想气体的压强 .....	107
§ 2.3 概率的概念 .....	113
§ 2.4 相空间 统计平均值 .....	116
§ 2.5 具有统计独立性的体系 .....	121

§ 2.6	统计规律性 .....	124
	第二章习题 .....	127
<b>第三章</b>	<b>麦克斯韦-玻耳兹曼统计</b> .....	<b>129</b>
§ 3.1	近独立子系 子相空间 .....	129
§ 3.2	等概率原理 .....	131
§ 3.3	分布的概率 .....	133
§ 3.4	最概然分布 .....	137
§ 3.5	麦克斯韦-玻耳兹曼分布律 .....	139
§ 3.6	$\beta$ 及 $\alpha$ 的物理意义 .....	144
§ 3.7	热力学公式 .....	147
§ 3.8	熵与热力学概率的关系 .....	150
§ 3.9	理想气体的物态方程、内能和熵 .....	155
§ 3.10	气体分子速度分布律 .....	157
§ 3.11	有势场中的密度分布 .....	161
§ 3.12	能量均分定理 .....	163
§ 3.13	气体的热容 .....	165
§ 3.14	固体的热容 .....	172
	第三章习题 .....	174
<b>第四章</b>	<b>量子统计学</b> .....	<b>180</b>
§ 4.1	概述 .....	180
§ 4.2	粒子运动状态的描述 .....	182
§ 4.3	量子态与相空间的对应关系 .....	189
§ 4.4	全同粒子体系的微观状态 .....	193
§ 4.5	可能微观态数的计算 .....	196
§ 4.6	最概然分布 .....	200
§ 4.7	热力学公式 .....	204
§ 4.8	$e^{\alpha}$ 值的估计与玻耳兹曼统计法的应用限度 .....	207
§ 4.9	气体热容的量子理论 .....	210
§ 4.10	光子气体 .....	216
§ 4.11	固体热容的量子理论 .....	227
*§ 4.12	理想玻色气体的性质 .....	238
*§ 4.13	金属中的自由电子气 .....	244



§ 4.14	热力学第三定律的统计意义	252
§ 4.15	负绝对温度	254
	第四章习题	256
<b>第五章</b>	<b>系综理论</b>	<b>260</b>
§ 5.1	统计系综	260
§ 5.2	微正则系综	264
§ 5.3	宏观体系的微观态数 熵	267
§ 5.4	正则系综	274
§ 5.5	正则系综的热力学公式	277
§ 5.6	正则系综的能量涨落	280
§ 5.7	巨正则系综	285
§ 5.8	用系综理论导出近独立粒子的统计分布	292
§ 5.9	实际气体的物态方程	294
	第五章习题	300
<b>第六章</b>	<b>涨落理论</b>	<b>303</b>
*§ 6.1	涨落的准热力学理论	303
§ 6.2	布朗运动	307
§ 6.3	仪器的灵敏度 电路中的热噪声	312
	第六章习题	318
<b>第七章</b>	<b>非平衡态统计理论</b>	<b>320</b>
§ 7.1	玻耳兹曼方程	320
§ 7.2	玻耳兹曼积分微分方程	324
§ 7.3	$H$ 定理	330
§ 7.4	细致平衡与平衡分布函数	334
*§ 7.5	金属的电导率	337
	第七章习题	340
<b>附录</b>		<b>342</b>
	(一) 重要物理常数表	342
	(二) 重积分中的变量变换	342
	(三) $\Gamma$ 函数	343
	(四) 概率积分	343

(五) 玻色-爱因斯坦积分 .....	345
(六) 费米-狄拉克积分 .....	346
(七) 狄拉克 $\delta$ 函数 .....	347
(八) 误差函数 .....	348
<b>参考文献</b> .....	<b>349</b>

## 引 言

热力学和统计物理学都是关于物质热现象的理论，它们都是研究宏观物体的性质及其所遵循的客观规律的。两者之间的区别在于考虑问题的出发点不同，从而也决定了它们处理问题的方法不同。这样一来，就形成了热现象理论的两个方面，一是宏观理论——热力学，一是微观理论——统计物理学。

热力学以三个定律为基础，作演绎推理来解释物质热现象的性质。这些定律是由大量直接观测的现象总结归纳而得到的，是自然界关于热现象的基本规律，具有高度的可靠性和普遍性。热力学理论既然是这些定律的纯逻辑结果，所以也是同样可靠和普遍的。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，根据热力学理论就不能导出特定物质的具体性质。这些特定物质的性质，往往要由实验来提供。例如对于气体的性质，就必须根据气体的有关实验定律如玻意耳(Boyle)定律、焦耳(Joule)定律、阿伏伽德罗(Avogadro)定律等来讨论。另外，热力学在讨论物质性质时，完全不考虑物质的微观结构而把物质看成一个宏观的连续体，它只是运用简明的逻辑推理去研究热力学量之间的关系。所以，常把热力学方法称为唯象方法，把热力学理论称为唯象理论。但是实际上宏观物体是由大量原子或分子构成的，宏观性质是微观性质的统计结果，它必然存在涨落现象。对于涨落现象，热力学理论也是无法解释的。

统计物理学以宏观物体是由大量微观粒子所组成这一事实为出发点，用统计的方法，把不能直接观测的微观粒子的个体运动与它们的集体表现——直观的宏观现象——联系起来，即把宏观量

看成微观量的统计平均结果。由于统计物理学本身的特点，所以它能对宏观现象和规律作出微观解释，从而能更深刻地洞察事物的本质。必须指出，物质的热运动是一种较机械运动更高级更复杂的运动形态，二者本质不同，所以不能把热运动规律归结为力学规律。但是，较高级和复杂的运动形态本身总包含有较低级和简单的运动形态，因而统计物理学中还需要运用力学规律。统计物理学正是在物质的微观结构和力学规律的基础上，运用统计原理和方法去研究大量微观粒子体系的综合性质，从而成为研究物质的一门重要学科。

从所能解决的问题来看，统计物理学的内容大体上可分为三个方面。第一是关于平衡态的理论，这是现在已经发展得比较完善的理论。它的结论可以适用于任何力学体系，包括辐射场在内，因而具有极大的普遍性。由于它应用了普遍的力学规律，这一理论通常叫做统计力学；又由于它的普遍性与热力学相当，所以又叫做统计热力学。统计力学能够根据力学定律和统计原理，阐明热力学基本定律的微观意义，它把三个相互独立的热力学定律在微观上归结于一个基本的统计原理。第二方面是关于非平衡态的理论。这个理论在历史上发展得较早，早期即为经典的气体动理论，它是统计力学的前身。但后来却发展很慢，本世纪 50 年代以来虽有了不少进展，然而总的说来还很不完善。第三方面则是关于涨落现象的理论，包括围绕平均值的涨落及布朗运动的理论。总起来看，统计物理学解决了有关物质的具体性质和涨落现象等问题，弥补了热力学宏观理论的不足，使我们在认识上更深入了一步。但是它也有本身的局限性，这主要表现在它对物质结构的简化模型只是实际情况的某种近似，因而理论结果往往与实验不完全符合，而只是或多或少地近似于实际。

从历史上看，热现象的微观理论大约在 18 世纪初才开始发

展。较早试图用分子运动的观点解释一些热现象的是丹尼尔·伯努利(Daniel·Bernoulli)，他在1738年曾依据气体压力起源于气体分子对器壁的碰撞这一概念，解释了玻意耳定律。1744—1748年，罗蒙诺索夫(Ломоносов)发展了伯努利的理论，提出了分子是由原子组成的假设，并明确地指出热是分子运动的表现。此后的一段时间中，道尔顿(Dalton)、阿伏伽德罗的工作，都为物质的原子结构论奠定了基础。但是，气体动理论的飞跃发展，则是在19世纪中期以后，它的主要奠基人是克劳修斯(Clausius)、麦克斯韦(Maxwell)和玻耳兹曼(Boltzmann)。克劳修斯第一次正确地证明了玻意耳定律，并且第一个引进了自由程的概念。麦克斯韦首先认识到分子的速度各不相同而得到了速度分布律，以后又建立了输运过程理论。玻耳兹曼最初在速度分布律中引进了重力场，在1872年提出了 $H$ 定理并用以证明了速度分布律并给出熵的统计意义，1876年他又导出了著名的输运方程，并且完成了输运过程的数学理论。这三个人所作工作的重要意义，在于引进了统计概念，把宏观现象与其微观基础联系起来。1902年，吉布斯(Gibbs)出版了《统计力学的基本原理》一书。他把玻耳兹曼和麦克斯韦所创立的统计方法，推广和发展成为系统的系综理论，使原来仅适用于气体分子的定量理论，发展成为对气体、液体、固体等都普遍适用的统计力学。但是把统计力学应用于热辐射和固体比热问题时，却得不到与实验符合的结果。1900年是物理学史上具有重要意义的一年，普朗克(Planck)在这一年提出了量子假说，标志了量子论的开始。后来经过许多人的努力，在1926年建立了量子力学。量子力学是处理微观问题的基本理论。在量子力学基础上建立的统计理论称为量子统计力学，以区别于建立在经典力学基础上的经典统计力学。量子统计法有两种，一种是玻色(Bose)和爱因斯坦(Einstein)在1924年建立的，称为玻色-爱因

斯坦统计法。另一种则是费米(Fermi)和狄拉克(Dirac)在1926年建立的,称为费米-狄拉克统计法。

近几十年来,统计物理学中出现了许多鼓舞人心的进展。各态历经理论、非线性化学物理、随机理论、量子流体、临界现象、流体力学和输运理论等方面得到的新结果,以及普里戈京(I. Prigogine)等提出的耗散结构理论,使这门学科发生了革命性的变化,成为物理学中一个非常活跃的领域。这些理论与固体、等离子体、激光、天体物理、化学、生物学甚至社会现象结合起来,不仅丰富了统计物理学本身,也使其它学科的研究工作显得更加活跃。有关这些最新知识的介绍,已远远超出了本书的范围。

热力学与统计物理学在工程技术中也有着广泛的应用。例如热工和冷冻机械中工质的性质、材料的导电导热性质、低温下的超导电性和超流动性、化学工程及电子技术中的噪声问题等等,都必须用热力学与统计物理学的理论和方法进行分析和研究。本书是针对工科有关专业的高年级学生和研究生编写的,企图把学生引入这一领域,使他们有可能在以后按照自己的意愿和需要作进一步的深入探讨。因此,我们将着重讨论热力学与统计物理学的基本概念和理论,并且在讨论中力求避免引进难度大的数学方法;所选用的例子。除了其本身所具有的重要性和代表性外,也主要是为了用以进一步阐明热力学与统计物理学的概念、理论和方法。至于热力学与统计物理学的广泛应用,则应当是其它专门课程所讨论的对象。

# 第一章 热力学导论

热力学是研究热现象的宏观理论。在实验上可达到的温度范围内( $10^{-4}$ — $10^6\text{K}$ ), 热力学相当准确地解释了各种物质体系的宏观行为。热力学建立在由大量实验事实概括而得到的三个基本定律的基础上。本章将详细讨论这些定律的内容, 重点是对平衡态与非平衡态都极为重要的热力学第二定律。这些叙述起来很简单但却具有重大意义的热力学定律, 为我们提供了研究平衡态热力学体系的性质以及某些情况下研究非平衡态热力学体系性质的重要工具。

热力学并不研究热现象的微观本质, 它只使用一些实验可以观测的宏观物理量(如压强、温度等)来描写宏观体系的性质。同时, 为了描写处于各种宏观条件下热力学体系的性质, 热力学还采用了诸如内能、熵、自由能等一些新的物理量。我们将介绍这些物理量的含义以及它们之间的关系。尽管热力学所研究的物理量多少总带有抽象性, 并不象微观理论那样给我们一些直观的物理图像。但是, 热力学理论的简洁性和内在的完美性, 往往使我们能够从普遍原理更清楚地去洞察问题的物理本质。这也是热力学方法的一大优点。

本章介绍热力学的基础理论。至于热力学的广泛应用, 我们不做较多的介绍。

## § 1.1 基本概念

为了以后叙述上的方便, 我们先介绍一些热力学的基本概念

和术语。这里给出的所有定义并非都是严格的。若有必要，将在以后给出更严格的定义。

### (一) 热力学体系

凡是作为热力学研究对象任何宏观物质客体，都叫做热力学体系或热力学系统。这种体系总是由大量粒子(如分子、原子、电子等等)组成的，数目很少的粒子组成的体系不是热力学的研究对象。一个体系总是一定范围内的有限量物质，因而总有一个真实或假想的界面把它与周围物质分隔开来。界面以内是体系本身，界面以外就是它的外界，也叫做环境。体系与外界间的相互影响，例如传热、做功、物质交换等，都是通过界面进行的。

按照周围环境对体系的不同影响，可以把体系分为以下几种类型：

**孤立体系** 是指与外界完全没有相互作用的独立体系，简称为孤立系。

**封闭体系** 是指与外界可以有能量交换但没有物质交换的体系，简称为闭系。

**开放体系** 是指与外界既有能量交换又有物质交换的体系，简称为开系。

热力学体系之间的相互作用，可以按其性质来区分。当体系间以机械力或电磁力做功时，称为力学相互作用。如果体系间以热量传递(传导、对流、辐射等)的形式相互作用，则称为热相互作用。能够隔绝热相互作用的界面叫绝热壁，反之则叫导热壁。体系间能够发生物质交换的相互作用叫物质相互作用，而有选择的允许某种物质通过的半透膜就叫做半透壁。开系是由半透壁或假想界面包围的体系，而闭系则是被导热壁所包围的体系。至于孤立系，由于不能与外界有能量和物质交换，包围它的应是绝热壁；又由于不能与外界有力学相互作用，所以这个壁还应是刚性的并



且有时还应具有电磁屏蔽性质. 唯一无法排除的是万有引力(如重力)的影响, 通常只有在引力影响可以忽略或问题与引力无关时, 才可以不予考虑.

## (二) 平衡态

实验表明, 一个没有外界影响的体系, 不管其初始状态怎样复杂, 经过一段时间(常叫弛豫时间)后, 最终将达到一个性质稳定且不再随时间变化的宏观状态, 这个最终状态称为平衡态. 体系一旦达到平衡态, 除非有来自外界的影响, 其一切宏观性质将不再变化. 热力学主要研究的就是体系处于平衡态时的性质.

应当注意, 所谓没有外界影响, 是指体系与外界之间不存在相互作用, 而不能简单地说成体系处于外界条件不变的状态. 另外, 也不能简单地把平衡态说成是不随时间改变的状态. 例如, 一个两端各与一恒温热源接触的金属杆, 可以达到一种不随时间改变的恒稳状态, 但由于存在热传导, 因而尽管外界条件不变却不能说没有外界影响, 所以恒稳状态就不一定是平衡态.

## (三) 热力学变量

热力学中用来描写体系性质的物理量, 都是可以观测的宏观量. 当体系处于平衡态时, 一切宏观量不再随时间变化而具有确定的数值, 因而可以用来完全描写体系的热力学状态, 这些量就叫做热力学变量或态变量. 一般地说, 用来描写体系平衡态的态变量有许多, 但只有少数几个是独立的. 这几个独立变量完全可以确定体系的平衡态, 常称为状态参量, 其余的态变量则可看成是它们的函数, 所以也称为态函数. 例如, 描写一定质量气体的态变量常用压强  $p$ 、体积  $V$  及温度  $T$ , 它们之间由物态方程所联系, 任意确定其中两个后, 第三个量也随之确定. 这就是说, 气体的态变量中只有两个是独立的, 其余的则是它们的函数. 实际问题中, 人们往往选择那些容易观测的量作为独立变量, 借助于热力学理论, 就