

热力学 与统计物理

薛增泉 编著



北京大学出版社

内 容 简 介

在科学技术发展进入跨时代之际,人类的知识在迅速增长的形势下,作为理论物理课之一的热力学与统计物理的改革的主要方向应该是精简篇幅、完善理论课程体系。在这个思想指导下,本书的热力学部分是从几个基本定律出发给出热力学定律的微分方程,进而导出能够完全描述系统的特征函数,然后讨论特征函数的测定和应用。相应的统计物理部分,从等概率原理出发导出完全描述系统的配分函数,然后讨论配分函数的应用,以及它与系统相应热力学特征函数的关系。本书分两大部分共十章,每部分各为五章。书中强调了两部分之间的关系和呼应。各章给出了必要的习题,书末有答案。

本书可作为大学本科生的教材和自学者的参考书。

0414.

385791

X97

编写说明

本书是编者在北京大学无线电电子学系从事本科生的热力学与统计物理课的多年教学基础上编写而成的。近十年来,无线电电子学系的教学改革取得了显著成效,特别是对其普通物理学中的热学和分子物理学部分,进行了改进和充实。在此基础上调整了热力学与统计物理的内容。现代科学发展的趋势是所研究的功能材料和器件尺寸越来越小,集成度越来越高,因此原子团物理、纳米科学与技术,或者说介观物理在迅速发展,将进入分子电子学时代,在这些学科领域量子效应和统计特性将起主要作用。因此对未来科学家和工程技术专家,具备热力学与统计物理基础知识是必要的。考虑到人类知识的迅猛增加,有必要加强对大学生基本理论基础的训练。为此目的,本书在编写中注意了逻辑的严谨和系统性,从基本定律出发给出了热力学第一定律,进而导出系统的特征函数,然后讨论这个函数的性质和应用。同样由等概率原理出发导出配分函数,然后讨论配分函数的应用和与热力学宏观量的关系。本书的另一特点是内容简洁,注重物理概念的阐明。

全书共十章,前五章为热力学,后五章为统计物理。编写时注意了两者的关系和呼应。

作为基础理论课,科学内容和严谨的科学思维方法是同样重要的。本书力图贯彻这种思想。

本书编著者试图强调学科范围内逻辑的严谨性和系统性,还需继续努力。

编者

1994年4月

引 言

热力学与统计物理研究的主要内容是物体的热运动。我们将大量微观粒子的随机运动称为热运动,研究热运动的规律和热运动对物质宏观性质的影响。所研究的对象是大量微观粒子组成的有限的宏观物体,即认为宏观物体是由大量的原子或分子组成的。从这样的前提出发研究物质的性质和运动规律。

研究热运动有两种方法:热力学方法和统计物理方法。

1. 热力学

热力学是讨论热运动的宏观理论。其研究方法的特点是,不考虑物质的微观结构,从大量的实践和实验总结出来的基本规律出发,演绎推导出宏观物理量之间的关系及其变化规律。热力学将所研究的对象用一组参量来描述其状态,发展至今总结出的经验规律如下。

(1) 热力学第零定律:两个物体同时与第三个物体达到热平衡,这两个物体也处于热平衡。

(2) 热力学第一定律:能量守恒。

(3) 热力学第二定律:孤立系统的熵不可能减少。

(4) 热力学第三定律:绝对零度不可能达到。

热力学就是从这些基本定律出发应用数学方法、逻辑演绎导出描写宏观物体性质的参量之间的关系、运动过程的方向和限度等的结论。

2. 统计物理学

统计物理学是热运动的微观理论。物体是由大量的原子或分子

组成的,这些粒子的任何一种排布都是该物体的一种状态。一个孤立的平衡态系统,出现任何一种微观状态的概率相等,称为等概率原理。统计物理学就是从这一基本原理出发,对所研究的系统给出简化模型,通过统计学方法,进行逻辑演绎和理论计算,导出大量微观粒子组成的物体的热运动规律。

3. 两种方法的关系

(1) 热力学总结出来的经验定律根本不考虑物质的微观结构,所以有高度的普遍性,适用于一切物质;所研究的系统是一个连续体,用连续函数来描写;只讨论宏观量之间的关系,不深入讨论现象的本质。热力学主要研究平衡态和可逆过程;对于非平衡态和不可逆过程只给出定性的和方向性的估价。它不能解决涨落问题。在不可逆过程热力学中将讨论过程的变化速率问题。热力学是一种唯象理论。

(2) 统计物理学是从物质的微观结构出发,对微观量求统计平均值。这个统计平均值就是热力学的宏观物理量。所以统计物理学方法建立了物体的微观状态和宏观状态之间的关系,讨论了宏观量的本质,解释了涨落现象和从非平衡态到平衡态的不可逆过程。

当粒子数很大时,涨落很小,热力学和统计物理学的结果是一致的。但当系统的尺寸很小,粒子数较少时,涨落现象显著,或在相变临界点附近,热力学理论将不适用。所以统计物理学是理论更严格、更抽象,适用范围更广泛的学科。

既不要怀疑热力学的可靠性,它经历了 200 多年的科学检验,很多热力学参量是可以直接测量的;也不要迷信统计物理学的万能性,因为从微观统计计算宏观特性常常遇到很大的困难。

热力学与统计物理学是自然科学的理论基础之一,属于四大力学(理论力学、电动力学、量子力学、热力学与统计物理)。它们是理论物理课的主要内容,每门学科都形成了独特的完整的体系:基本原理、逻辑演绎、公式推导、科学结论。学习理论物理课就是要学习它的基本规

律、基本概念,还要学习术语、公式和抽象思维的方法。这些体现了科学的准确性和严谨性。科学的思维方法和逻辑的严谨性是同其内容同样重要的。因此在这方面必须注意培养训练。

在60年代著名微波电子学家 Pirls 曾说,量子力学、统计物理学是高度抽象的科学,不需要所有的人都懂得这种理论物理科学,但是一个国家、一个民族必需有些人精通这种科学。

90年代科学的发展,特别是高技术科学的发展,要求普通科学工作者掌握理论物理学,包括热力学与统计物理学。最明显的一个事实是微电子器件的集成度越来越高,组成器件的每一个元件的体积越来越小。按近10年发展速度统计,集成度每年增加一倍,在本世纪末,元件的尺寸将小于 μm 级。这将面临两个问题:一是信号电磁波所覆盖的区域内含有大量的元件,其中某个元件的工作状态具有随机性,器件的响应具有统计特性。二是构成元件的材料体积已经属于原子团物理所描述的范畴,即每个粒子含有有限个原子(如 10^2-10^9 个原子)。这时的统计平均值具有显著的涨落特性,所以这类器件是工作在量子统计状态,即所讨论的问题是处于电子自由程、Debye 长度、隧穿宽度之内,具有显著的统计随机性。

根据微电子器件的发展预言,2020年将进入分子电子学时代,分子电子学器件,将是以有机聚合物和生物材料为主的分子神经网络电路,其主要特征是很高的集成度,极快的响应速度,具有极大的连接比。一个元件的信号可以同时传递给多个元件;多个元件的信号可以同时传送给一个元件。这类器件还具有自补偿和自修复特性。这些性质都有显著的统计特性,所以高技术科学工作者必须很好地掌握热力学与统计物理学的知识。

社会统计学家的统计结果表明,现今每5年,人类的知识就增加一倍,因此一个人不可能掌握新发展的所有知识,但只要能够掌握科学的理论方法和理论物理的基础知识,他就能更快地学会所需要的新的科学知识,有能力去解决所遇到的新的科学与技术问题。

这本热力学与统计物理就是根据上述思想编写的,本书特别注

注意了逻辑的严谨性和系统性,加强了物理概念的阐明和物理与数学关系的处理,尽量使课程内容简练明了,以适合当今科学发展形势的需要。

目 录

引 言	1
第一章 热力学的基本规律	1
§ 1 热力学的状态描述	1
§ 2 热力学第零定律	5
§ 3 热力学第一定律	7
§ 4 热容量, 焓, 绝热方程, 卡诺循环	12
§ 5 热力学第二定律	19
§ 6 粒子数可变系统	27
习题	29
第二章 热力学函数	33
§ 1 熵判据	33
§ 2 特征函数	37
§ 3 热力学 (Maxwell) 关系	41
习题	43
第三章 热力学函数的测定及应用	46
§ 1 基本热力学函数的测定	46
§ 2 气体的绝热膨胀和节流过程	50
§ 3 热力学第三定律	54
§ 4 空腔辐射热力学	58
§ 5 等离子体热力学	61
习题	63
第四章 相平衡	67
§ 1 开系的热力学微分方程和热力学函数	67
§ 2 单元复相系统的相平衡	68

§ 3 气液两相转变	74
§ 4 表面效应对相平衡的影响	77
§ 5 多元系的热力学函数	80
§ 6 多元系的复相平衡条件	84
§ 7 相律	85
习题	87
第五章 不可逆过程热力学	91
§ 1 不可逆过程的基本方程和熵增率	91
§ 2 Onsager 关系	97
§ 3 温差电现象	99
习题	104
第六章 Boltzmann 统计理论	105
§ 1 微观状态的描述	105
§ 2 等概率原理	117
§ 3 Boltzmann 分布	118
§ 4 热力学量的统计表达式	122
§ 5 Boltzmann 关系	125
§ 6 经典近似	128
§ 7 理想气体的热力学函数	129
§ 8 Maxwell 速度分布律	132
§ 9 能量均分定理	136
§ 10 固体的热容量	139
习题	142
第七章 Bose 统计和 Fermi 统计理论	147
§ 1 Bose 分布和 Fermi 分布	147
§ 2 热力学参量的统计表达式	151
§ 3 光子气体	154
§ 4 电子气体	158
§ 5 声子	163

§ 6 Bose-Einstein 凝聚 (Bose 气体的性质)	168
§ 7 负绝对温度	173
习题	176
第八章 系综理论	179
§ 1 系综理论的基本概念	179
§ 2 微正则分布	182
§ 3 微观状态数与热力学量的关系	185
§ 4 正则分布	189
§ 5 正则分布的热力学公式	191
§ 6 巨正则分布	194
§ 7 巨正则分布的热力学公式	196
习题	198
第九章 非平衡态的统计理论	202
§ 1 Boltzmann 积分微分方程	203
§ 2 H 定理	211
§ 3 金属的电导率	215
习题	217
第十章 涨落理论	220
§ 1 热力学量的涨落公式	220
§ 2 Brown 运动理论	223
习题	227
主要参考文献	229
习题答案	230

第一章 热力学的基本规律

本章将讨论能量转换过程中的一种形式——热量及热学现象,其中包括:状态描述、热力学第零定律、热力学第一定律、热力学第二定律等等。

§1 热力学的状态描述

1. 热力学的状态描述

热力学研究的对象是:大量微观粒子组成的有限宏观物体。

系统与外界:热力学所研究的对象称为系统,它是从相互作用的物体中划分出来、我们要研究的那一部分;其它部分称为外界,如:气体——气缸;电介质——电场,磁体——磁场,……。

系统的边界可以是真实的,也可以是假想的;是静止的,也可以是运动的。其尺寸和形状都可以变化。

外界:与系统相互作用的物体,它使系统产生可以测量得到影响的特定区域。

孤立系统:与外界没有相互作用的系统。

非孤立系统:与外界有相互作用的系统。其中有能量交换,但没有物质(粒子)交换的系统称为闭系;也有物质交换的系统称为开系。

参量:描述系统的物理量。

系统的瞬时状况称为状态,用状态参量描述。系统的状态是由一些独立的物理量完全确定。用连续函数来描述系统的状态,如 $F(T, p, V)$, 当温度 T 、压强 p 、体积 V 这一组参量确定时,系统的状态就完全确定。

静态(稳恒态):系统的状态不随时间变化。

平衡态:外界和系统的状态都不随时间变化,即描述系统与外界的参量不随时间变化。另一种说法是系统不能自发变化达到另一个状态,而不产生对外界的影响。

热力学的平衡态有时可区分为:热平衡,力学平衡,相平衡,化学平衡等。说明:①热力学平衡态是指描述系统的宏观物理量不随时间变化,但组成系统的大量微观粒子仍在不停运动,只是这些微观粒子运动的平均效果不变而已。因此,热力学平衡态是一种动态平衡,称为热动平衡。②在平衡状态之下,系统的宏观物理量仍会发生微小的变化,称之为涨落。在组成系统的微观粒子数量极大时,这种涨落很小,可忽略不计。在热力学部分,我们不考虑这种涨落,因此在平衡状态下系统的宏观物理量有确定数值。

非平衡态:系统与外界的参量随时间变化。

状态参量:描述系统状态的物理量。一组参量对应于一个确定的状态。系统的平衡态可用 n 个独立的参量单值的确定,则称该系统有 n 个自由度。这些可以独立变化的参量,称为状态参量。系统的其它宏观参量可以表达为状态参量的函数,称为状态函数。

常用的状态参量有

气体:	压强 p	体积 V
电介质:	电极化强度 P	电场强度 \mathcal{E}
磁介质:	磁化强度 M	磁场强度 \mathcal{H}

描述热力学系统平衡态的四种参量为

几何参量	力学参量	电磁参量	化学参量
V	p	\mathcal{E}, \mathcal{H}	mol, μ

我们把热力学参量分为两类:内参量,描述系统宏观量的;外参量,描述外界宏观量的。两者是相对的,某量是内参量还是外参量视具体情况而定,如①容器中的气体,气体为系统,容器为外界。气体的体积是由容器大小决定的,所以体积 V 为外参量;温度 T 和压强 p 为内参量。②磁场中的磁体,磁体为系统,磁场为外界。因

此磁场 \mathcal{H} 为外参量; 磁化强度 M , 磁体温度 T , 磁体体积 V 为内参量, 而温度 T 和内能 U 永远是内参量。

2. 物态方程

在平衡态下, 内参量和外参量关系的数学表达式, 或者给出温度与状态参量之间的函数关系的方程, 表示为

$$f(T, p, V) = 0 \quad (1.1)$$

物态方程的具体表达式, 视具体物质而定。其函数关系不可能由热力学理论推导出来, 而是由实验确定, 但原则上可由统计物理导出。

下面讨论几个系统的物态方程。

(1) 理想气体(忽略分子大小和分子间相互作用)的物态方程。

$$pV = nRT \quad (1.2)$$

式中 n 为 mol 数; R 为气体常数, $R = Nk = 8.314 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$, 这里, N 为 Avogadro 常数, k 为 Boltzmann 常数。

当 $n=1$ 时, 考虑分子大小, 物态方程为 Van der Waals 方程

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (V - b) = RT \quad (1.3)$$

式中 a, b 为常数, 其中 b 是考虑分子大小而引入的修正项, a/v^2 是考虑分子间的作用力的修正项。

气体系统更为精确的物态方程是 Onnes 方程, 这是将 pV 展开为 p 或 $1/V$ 的幂级数

$$pV = A + Bp + Cp^2 + Dp^3 + \dots \quad (1.4)$$

或

$$pV = A + \frac{B'}{v} + \frac{C'}{v^2} + \frac{D'}{v^3} + \dots \quad (1.5)$$

这里 A, B, C, D, \dots 和 A', B', C', D', \dots 分别为第一、第二、第三、第四、 \dots Virial 系数。

当压力趋于零, 或体积趋于无穷大时, 式 (1.4) 或 (1.5) 过渡到理

想气体物态方程,因此第一Virial系数 $A=RT$.

(2) 磁介质系统

物态方程为

$$f(T, \mathcal{M}) = 0 \quad (1.6)$$

顺磁性固体的物态方程为

$$M = \frac{C}{T} \mathcal{H} \quad (1.7)$$

这里 C 为常数。式(1.7)为 Curie 定律。

介绍与物态方程有关的几个物理量:

膨胀系数

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

压力不变,温度升高 1K 所引起物体体积变化的百分比。

压力系数

$$\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

体积不变时,温度升高 1K 所引起物体压力变化的百分比。

压缩系数

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

温度不变时,增加单位压力所引起的物体体积变化的百分比。

由于 p, V, T 之间存在下列函数关系:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = -1 \quad (1.8)$$

此式称为循环公式,因此满足

$$\alpha = \kappa_T \beta p \quad (1.9)$$

§2 热力学第零定律

1. 热力学第零定律(又称热平衡定律)

如果任何两个系统同时与第三个系统处于热平衡,则这两个系统必然处于热平衡。

2. 温度

这是热力学特有的参量。我们将由热力学第零定律出发引进温度的概念。

热力学第零定律可以用图 1.1 表示,系统 I, II, III 分别用参量 x_i , y_i ; x_2, y_2 ; x_3, y_3 表征状态。

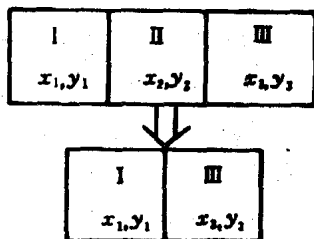


图 1.1 热力学第零定律示意图

两个系统的热平衡可表示为

$$\text{I, II: } F(x_1, y_1; x_2, y_2) = 0 \quad (1.10)$$

$$\text{II, III: } F(x_2, y_2; x_3, y_3) = 0 \quad (1.11)$$

$$\text{I, III: } F(x_1, y_1; x_3, y_3) = 0 \quad (1.12)$$

由式(1.11)和(1.12)求解状态参量得

$$x_3 = f(x_2, y_2; y_3)$$

$$x_3 = g(x_1, y_1; y_3)$$

有

$$f(x_2, y_2; y_3) = g(x_1, y_1; y_3) \quad (1.13)$$

若式(1.13)不能消去 y_3 , 就可由该式求出 y_3 值。这说明系统 III 只有某一个 y_3 值时, 才能使系统 I, II 处于热平衡状态。而第零定律表明对于任一个系统 III 与 II 达到平衡时, 与 I 也达到平衡(如 y_3 是系统的体积 V , 它可为任意值), 所以 y_3 可以任意取值, 因此式(1.13)

中的 y_3 应该被消去, 这时 f, g 可表示为下列行列式:

$$f = t(x_2, y_2)a(y_3) + b(y_3)$$

$$g = t(x_1, y_1)a(y_3) + b(y_3)$$

可得到

$$t(x_1, y_1) = t(x_2, y_2) \quad (1.14)$$

同样可由式 (1.10) 和 (1.11) 得到

$$t(x_2, y_2) = t(x_3, y_3) \quad (1.15)$$

由式 (1.14) 和 (1.15) 得到

$$t(x_1, y_1) = t(x_2, y_2) = t(x_3, y_3) \quad (1.16)$$

式 (1.16) 表明系统热平衡时, 存在一个彼此相等的状态函数 $t(x, y)$ —— 温度。温度也可以是系统的独立变量, 即状态参量, 它表明系统的冷热程度, 或者说它表征系统微观粒子热运动的程度。如果两个系统相接触, 它们之间可以发生热交换, 但若没有发生热交换, 那么这两个系统的热程度相等, 也就是说两个系统的温度相等。

温度表征了系统的能量状态, 温度是一个内参量。

3. 温度计

由热力学第零定律引进比较温度的方法: 当比较两个系统的温度时, 不需要两个系统直接接触, 只要取一个标准物体分别与两个物体热接触就行了。这个标准物体就是温度计。

要定量的确定温度的数值, 需对系统的冷热程度给以数值表示, 这就是温标。通常利用某一物质, 它与冷热程度发生单调的、显著变化的特性, 做成温度计。例如水银温度计用水银的热胀冷缩表征温度, 电阻温度计则利用电阻随温度的变化。以具体物质的某一特性确定的温标为经验温标。由热力学第二定律引进的温标, 它不依赖于任何具体物质的特性, 称为热力学温标, 它与理想气体 (绝对) 温标是一致的。

理想气体温标: 定容气体温度计和定压气体温度计分别用压强 p 和体积 V 来表示温度。

绝对温度 T 与摄氏温度 t 的关系为

$$T = t + 273.15(\text{K})$$

这里 273.15K 为水的冰点的绝对温度, t 为摄氏温度 ($^{\circ}\text{C}$)。

图1.2 为几种常用温标的比较。

	K	$^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{R}$	$^{\circ}\text{F}$
水的沸点	373.15	100.00	671.67	212.00
水的三相点	273.16	0.01	491.69	32.02
水的冰点	273.15	0.00	491.67	32.00
	0.00	-273.15	0.00	-459.67

图 1.2 几种常用温标的比较

§3 热力学第一定律

本节主要讨论热力学第一定律: 能量转化和守恒定律。当系统从平衡态 1 变到平衡态 2, 其内能发生了变化。改变能量的途径为做功和传热。本节将阐明功、热量、内能和热力学第一定律。

1. 功

功: 系统与外界作用的唯一效果是举起重物, 这种传递能量的形式称为做功。在热力学中做功是系统与外界交换能量的一种形式。引用质点力学的概念, 功是力 F 与质点在力方向上位移 $(x-x_0)$ 的乘积, 即功 = 力 \times 距离, 可表示为

$$W = F(x - x_0) = \frac{1}{2} mv^2 - \frac{1}{2} mv_0^2$$

称为作用力对物体 (质点) 所作的功。这里作用力所作功等于质点