



普通高等教育“九五”国家级重点教材

★★★★★

热力学·统计物理

(第三版)

汪志诚



高等教育出版社

0414-43

2009 (3)

普通高等教育“九五”国家级重点教材

热力学·统计物理

(第三版)

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. —3版. —北京:高等教育出版社,2003.3

ISBN 7-04-011574-3

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 IV. 0414

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 096736 号

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-64054588
社 址	北京市东城区沙滩后街 55 号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100009	网 址	http://www.hep.edu.cn
传 真	010-64014048		http://www.hep.com.cn

经 销 新华书店北京发行所
排 版 高等教育出版社照排中心
印 刷 北京二二〇七工厂

开 本	850×1168 1/32	版 次	1980年9月第1版 2003年3月第3版
印 张	15.875	印 次	2003年3月第1次印刷
字 数	400 000	定 价	18.30 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

第三版编写说明

本书第三版保持第二版的体系结构,重新改写了某些章节,增删了部分内容,并对一些不足、不妥之处进行了补充修改.

全书共 11 章,其中热力学部分 5 章,统计物理学部分 6 章.国内外热力学统计物理的本科教材,讲述上有不同的体系结构.例如,关于热力学与统计物理学的关系,是将热力学建立在统计物理学的基础上把二者统为一体,还是分开讲述;经典统计与量子统计的关系,是按历史发展的顺序先讲经典统计再讲量子统计,还是以量子统计为主而将经典统计作为量子统计的经典极限;概率法与系综法是否独立讲述,等等.编者在兰州大学讲授热统课多年,也作过各种尝试.从完全按历史发展的顺序讲热力学、气体分子动理论、经典统计、量子统计到将热力学建立在统计物理学的基础上把二者统为一体、将经典统计作为量子统计的极限,都作过尝试.在反复实践的基础上,我们体会到不同的体系各有其长处和短处,需要全面考虑、选择一个适当的体系.将热力学和统计物理学统为一体的长处是从一开始就可以使学生对热力学的统计本质有深入的理解,强调物质的原子本性更符合现代物理学工作者的思维方式.但是这种讲法不免冲淡了热力学简明的逻辑推理,不利于初学者对唯象方法的掌握.鉴于热力学作为一门基础科学今天仍然具有根本意义(不可逆过程热力学的进展是一个明显的例子),本书仍将热力学与统计物理学分开讲述而力图注意二者的前后呼应.按历史发展的顺序先讲经典统计再讲量子统计适应我国热统课先于量子力学课的教学安排,并可对经典统计的成功与失败提供完整的图象.经典统计的失败是建立量子理论的背景之一,初学者对此有所了解是适宜的.这种讲法的短处是,某些概念(例如微观状态

数、能级对外参量的依赖关系等)在量子统计的表述较经典统计的表述要来得明白易懂,而且经典统计与量子统计的统计方法相同,分开讲述不免有所重复、占用较多的学时.本书将经典统计与量子统计并列讲述,我们感到这种处理既可适应课程安排、节省学时,更重要的是可以突出经典统计与量子统计的对比.虽然系综法是普遍理论、概率法仅适用于近独立粒子系统,由于处理相互作用粒子系统的复杂性,在实际应用中概率法也是使用很广的.我们感到二者独立讲述思路清晰、方法单纯,利于初学者的掌握.

热力学统计物理是在 19 世纪 40 年代到 20 世纪 20 年代奠定其理论基础的.其后在概念、理论方法和实际应用上都有许多重要进展.我们感到可以将其中某些内容适当地编入热统教材.基于这一考虑,我们在 § 2.8 讲述获得低温的方法时介绍了³He/⁴He 稀释致冷和激光致冷;在第五章讲述了非线性不可逆过程热力学,并以三分子模型为例介绍了耗散结构的概念;对临界现象在 § 3.9 和 § 10.2 分别讲述了朗道连续相变理论和临界点附近涨落与关联的理论,介绍了临界乳光理论;在 § 8.3 介绍了玻色爱因斯坦凝聚的新进展;在 § 8.5 讲述金属自由电子气体时介绍了其多电子理论背景; § 8.7 介绍了二维电子气体和量子霍尔效应;在 § 9.7 和 § 9.8 分别以固体的声子和液 He 的声子、旋子为例介绍了元激发和准粒子的概念;在 § 10.5 以光学粘胶、多普勒致冷和磁光陷阱为例讲述了朗之万方程的应用,等等.在正文和习题中还介绍了某些进一步的进展或应用.我们希望这些也许有助于加深学生对基本内容的理解、开阔学生的视野、引起学生的兴趣并有利于科学思维的培养.

目前国内物理专业热统课的学时一般在 70 左右.本书的内容显得多了些.教师在使用本书时请根据实际情况作适当的增删,书中有些章节可以留给学生自由阅读.

从 1980 年本书第一版出版,至今 20 年了.在编写和两次修订本书的过程中,得到许多同行的关心、支持和帮助.在这里不可能

一一加以列举.编者特别感谢北京大学赵凯华、章立源、林宗涵、黄珉,南京大学龚昌德,武汉大学熊吟涛,北京师范大学杨展如,首都师范大学李申生,中国科技大学郑久仁,安徽大学缪胜清和中科院理论物理所朱重远、半导体所王炳燊等教授所给予的支持和帮助.感谢徐躬耦教授和段一士教授对编写工作的一贯关心和支持.黄珉教授和郑久仁教授审阅了第三版书稿,提出了宝贵的意见;在第三版修订过程中,国家教委重点教材建设管理委员会和兰州大学各级领导给予了大力支持,编者在此表示衷心的感谢.

王竹溪先生是我国热力学统计物理教学的奠基人.他的著作哺育了我国几代学子.编者早年在北京大学求学时有幸亲聆王先生讲授热统课,后来在长期的热统教学中又以他的著作作为教材,得益良多.在完成本书之际,谨表示对王竹溪先生的深切怀念.

编者水平有限,书中错误和不足不妥之处在所难免,欢迎读者赐正.

编者

2000年11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	7
§ 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	29
§ 1.8 理想气体的绝热过程	32
§ 1.9 理想气体的卡诺循环	34
§ 1.10 热力学第二定律	38
§ 1.11 卡诺定理	43
§ 1.12 热力学温标	45
§ 1.13 克劳修斯等式和不等式	47
§ 1.14 熵和热力学基本方程	49
§ 1.15 理想气体的熵	53
§ 1.16 热力学第二定律的数学表述	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	64
第二章 均匀物质的热力学性质	70
§ 2.1 内能、焓、自由能和吉布斯函数的全微分	70
§ 2.2 麦氏关系的简单应用	72
§ 2.3 气体的节流过程和绝热膨胀过程	77
§ 2.4 基本热力学函数的确定	81

§ 2.5	特性函数	85
§ 2.6	热辐射的热力学理论	87
§ 2.7	磁介质的热力学	92
§ 2.8	获得低温的方法	95
	习题	98
第三章	单元系的相变	103
§ 3.1	热动平衡判据	103
§ 3.2	开系的热力学基本方程	107
§ 3.3	单元系的复相平衡条件	110
§ 3.4	单元复相系的平衡性质	112
§ 3.5	临界点和气液两相的转变	118
§ 3.6	液滴的形成	124
§ 3.7	相变的分类	129
§ 3.8	临界现象和临界指数	132
§ 3.9	朗道连续相变理论	135
	习题	140
第四章	多元系的复相平衡和化学平衡	144
§ 4.1	多元系的热力学函数和热力学方程	144
§ 4.2	多元系的复相平衡条件	148
§ 4.3	吉布斯相律	150
§ 4.4	二元系相图举例	152
§ 4.5	化学平衡条件	156
§ 4.6	混合理想气体的性质	159
§ 4.7	理想气体的化学平衡	164
§ 4.8	热力学第三定律	169
	习题	174
第五章	不可逆过程热力学简介	179
§ 5.1	局域平衡 熵流密度与局域熵产生率	179
§ 5.2	线性与非线性过程 昂萨格关系	184
§ 5.3	温差电现象	187
§ 5.4	最小熵产生定理	194

§ 5.5	化学反应与扩散过程	197
§ 5.6	非平衡系统非线性区的发展判据	202
§ 5.7	三分子模型与耗散结构的概念	204
	习题	212
第六章	近独立粒子的最概然分布	215
§ 6.1	粒子运动状态的经典描述	215
§ 6.2	粒子运动状态的量子描述	220
§ 6.3	系统微观运动状态的描述	226
§ 6.4	等概率原理	231
§ 6.5	分布和微观状态	233
§ 6.6	玻耳兹曼分布	237
§ 6.7	玻色分布和费米分布	242
§ 6.8	三种分布的关系	245
	习题	246
第七章	玻耳兹曼统计	248
§ 7.1	热力学量的统计表达式	248
§ 7.2	理想气体的物态方程	254
§ 7.3	麦克斯韦速度分布律	257
§ 7.4	能量均分定理	261
§ 7.5	理想气体的内能和热容量	269
§ 7.6	理想气体的熵	276
§ 7.7	固体热容量的爱因斯坦理论	278
§ 7.8	顺磁性固体	281
§ 7.9	负温度状态	283
	习题	286
第八章	玻色统计和费米统计	292
§ 8.1	热力学量的统计表达式	292
§ 8.2	弱简并理想玻色气体和费米气体	295
§ 8.3	玻色-爱因斯坦凝聚	297
§ 8.4	光子气体	303
§ 8.5	金属中的自由电子气体	309

§ 8.6	白矮星	317
§ 8.7	二维电子气体与量子霍尔效应	319
	习题	328
第九章	系综理论	333
§ 9.1	相空间 刘维尔定理	333
§ 9.2	微正则分布	337
§ 9.3	微正则分布的热力学公式	341
§ 9.4	正则分布	348
§ 9.5	正则分布的热力学公式	350
§ 9.6	实际气体的物态方程	353
§ 9.7	固体的热容量	360
§ 9.8	液 ⁴ He 的性质和朗道超流理论	367
§ 9.9	伊辛模型的平均场理论	380
§ 9.10	巨正则分布	384
§ 9.11	巨正则分布的热力学公式	386
§ 9.12	巨正则分布的简单应用	390
	习题	394
第十章	涨落理论	399
§ 10.1	涨落的准热力学理论	399
§ 10.2	临界点附近的涨落和关联	403
§ 10.3	布朗运动理论	412
§ 10.4	布朗颗粒动量的扩散和关联	416
§ 10.5	布朗运动简例	421
	习题	427
第十一章	非平衡态统计理论初步	431
§ 11.1	玻耳兹曼方程的弛豫时间近似	431
§ 11.2	气体的粘滞现象	436
§ 11.3	金属的电导率	440
§ 11.4	玻耳兹曼积分微分方程	442
§ 11.5	H 定理	449
§ 11.6	细致平衡原理与平衡态的分布函数	453

习题	457
附录	461
A 热力学常用的数学结果	461
B 概率基础知识	466
C 统计物理学常用的积分公式	475
索引	480
参考书目	493
物理常量表	494

导 言

我们在日常生活中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作物质的热运动. 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、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. 热运动也必然影响到宏观物质系统的演化.

热力学和统计物理学的任务是: 研究热运动的规律, 研究与热运动有关的物性及宏观物质系统的演化.

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, 适用于一切宏观物质系统. 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物质各种宏观性质之间的关系、宏观过程进行的方向和限度等结论. 只要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的物质的特性. 在实际应用上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, 把物质看作连续体, 用连续函数表达物质的性质, 因此不能解释涨落现象. 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构成这一事实出发,认为物质的宏观性质是大量微观粒子性质的集体表现,宏观物理量是微观物理量的统计平均值.由于统计物理学深入到热运动的本质,它就能够在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,并阐明产生这些特性的微观机理.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.

在学习了这门学科的具体内容之后,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:与其它物体既没有物质交换也没有能量交换的系统称为孤立系;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} s. 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. 平衡态要求系统的各种宏观性质不随时间而变化,相应地应取其中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,前面给出了孤立系统平衡态的定义. 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,例如各组分的质量或物质的量^①.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;不考虑与化学成分有关的性质,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.

① 某组分物质的量是指所含某组分的质量除以该组分的摩尔质量.

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.例如水和水蒸气构成一个两相系,水为一个相,水蒸气为另一个相.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),

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

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).压强还有一个常用值 p_n (称为标准大气压),

$$1 p_n = 101\,325 \text{ Pa}$$

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.