912405

高等学校教材

理论物理简明教程

第四册

热力学与统计物理学

李铿 编

计科

高等教育出版社

331
403
T·4
- 912405

高等学校教材

理论物理简明教程

第四册

热力学与统计物理学

李铿 编

高等教育出版社

内 容 简 介

本书为《理论物理简明教程》的第四册《热力学与统计物理学》。本册分两部分。第一部分为热力学，主要介绍热力学基本方程的各种形式及应用。第二部分为统计物理学，主要介绍经典和量子的玻耳兹曼分布、费米分布、玻色分布及它们的一些应用，并介绍了微正则分布、正则分布、巨正则分布等系综统计理论的基本知识。

本书适合于作为学时数较少的理论物理课程的教材，可供理工科各专业及应用物理专业的本科生和研究生选用，也可供有关教师及科技人员参考。

高等学校教材

理论物理简明教程

第四册

热力学与统计物理学

李 惺 编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷一厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 8 字数 200 000

1989年10月第1版 1989年10月第1次印刷

印数 0001—1 470

ISBN 7-04-002302-4/O·784

定价 1.85 元

总　序

本书是根据国家教委高等学校应用物理教材委员会的教材规划，结合作者多年来的教学实践编写的．按照各校的实际情况和教材规划的要求，《理论物理简明教程》的授课时间约为130学时．据此，我们对课程内容做了比较大的调整，着重阐明基本的物理概念、原理、方法及其应用，给理工科大学生和科技人员准备必要的理论物理基础，为他们掌握新的科学技术提供有利条件．

为此目的，我们想在内容选择，编排系统和阐述方法上做些尝试．希望在内容选择上能做到少而精；在编排系统上能做到结构合理、自然；在阐述方法上能做到便于读者理解和掌握．从这种愿望出发，我们先后编写了讲义，并在教学中试用．根据我们的教学实践，全书主要内容可用122课时讲完，每课时60分钟．

本书是在原讲义的基础上经修改后形成的。对于理工科院校的理论物理各部分作了通盘考虑，但为了方便读者，仍以分册出版．包括理论力学，电动力学，量子力学，热力学和统计物理学等四册．它们既构成一个整体，又具有相对独立性，可以单独选用．

国家教委高等学校应用物理教材委员会的同志们审阅了本书初稿，提出了许多宝贵的意见和建议．高等教育出版社的同志们对本书的出版给予了热情的支持和帮助，我们向他们一并表示衷心的感谢．

本书第一册《理论力学》由许崇桂编写，第二册《电动力学》和第三册《量子力学》由张泽瑜编写，第四册《热力学和统计物理学》由李铿编写．由于作者的水平有限，书中一定有不少缺点、错误，敬希读者批评指正．

作　者

1988年春于北京

本册前言

本书是《理论物理简明教程》的第四册．它的任务是阐明热现象的本质和规律．内容包括：

1．热力学部分　这部分以热力学基本方程为核心，引入热力学函数，讨论热力学方程的各种形式及其应用．在内容选择上力求简明扼要，以便读者在较短时间内学习到实质性内容．

2．统计物理学部分　这部分以统计物理学的基本原理和各种形式的分布函数为核心．重点讨论这些分布函数的来龙去脉，它们之间的联系、区别、和实际应用．在内容上力求做到物理思想鲜明，物理图象清晰，以利于读者理解和掌握．

本书的手稿先后承蒙北京科技大学高哲教授，张彬副教授，以及国家教委高等学校应用物理教材委员会的审阅，并提出很多宝贵意见．作者在此表示衷心的感谢．由于作者水平有限，一定会有不少的缺点和错误，恳请读者批评指正．

李　铿

1988 年春　于北京科技大学

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

目　录

第一篇　热　力　学

第一章　热力学基本方程 …… 2

§ 1.1　热力学体系及其平衡状态 …… 2

§ 1.2　热力学过程 …… 7

§ 1.3　功和热量的表达式 …… 8

§ 1.4　热力学基本方程 …… 14

§ 1.5　理想气体的熵的表达式 …… 17

§ 1.6　熵差的计算方法 …… 19

§ 1.7　热力学判据 …… 23

习题 …… 27

第二章　热力学方程的各种形式及其应用 …… 31

§ 2.1　各种形式的热力学方程和特征函数 …… 31

§ 2.2　麦克斯韦关系式 …… 34

§ 2.3　dU 和dH 与状态方程的联系 …… 39

§ 2.4　dS 与状态方程的联系——TdS 方程 …… 41

§ 2.5　理想气体的热力学性质 …… 43

§ 2.6　液体表面的热力学性质 …… 44

§ 2.7　辐射场的热力学性质 …… 46

§ 2.8　致冷效应和热力学第三定律 …… 48

§ 2.9　开放系的热力学函数和热力学方程 …… 53

§ 2.10　单元系的复相平衡 …… 56

§ 2.11　多元系的复相平衡 …… 60

习题 …… 64

第二篇　统计物理学

第三章　经典的玻耳兹曼分布 ……69

§ 3.1　粒子相空间和相格的概念 ……69

§ 3.2　分布和配容 ……75

§ 3.3　微观态等几率原理和最可几分布 ……78

§ 3.4　玻耳兹曼分布 ……78

§ 3.5　熵的统计意义 ……88

§ 3.6　β 的物理意义 ……91

§ 3.7　理想气体的粒子数密度和压强公式 ……93

§ 3.8　重力场中粒子按高度的分布及其压强 ……96

§ 3.9　麦克斯韦速度分布律 ……98

§ 3.10　粒子对器壁的碰撞数 …… 103

§ 3.11　粒子的能量平均值和能量均分定理 …… 108

§ 3.12　顺磁介质磁化的经典理论 …… 114

§ 3.13　固体热容和经典统计的局限性 …… 118

习题 …… 120

第四章　量子的玻耳兹曼分布 …… 122

§ 4.1　量子态、能级和能级简并度 …… 122

§ 4.2　量子的玻耳兹曼分布 …… 128

§ 4.3　粒子按能级的分布几率 …… 130

§ 4.4　配分函数和热力学量的联系 …… 132

§ 4.5　用配分函数计算粒子的平均能量 …… 135

§ 4.6　理想气体热容的量子理论 …… 141

§ 4.7　固体热容的爱因斯坦理论 …… 144

§ 4.8　固体热容的德拜理论 …… 146

习题 …… 151

第五章　费米分布和玻色分布 …… 153

§ 5.1　自旋、全同性原理和泡利不相容原理 …… 153

§ 5.2　费米-狄喇克分布 …… 157

§ 5.3 玻色-爱因斯坦分布 …… 160
§ 5.4 巨配分函数 …… 163
§ 5.5 光子系统 …… 167
§ 5.6 声子系统 …… 169
§ 5.7 低温下玻色系统的特点 …… 171
§ 5.8 低温下费米系统的特点 …… 175
§ 5.9 金属中自由电子的分布和费米能量 …… 179
§ 5.10 金属中自由电子的内能和热容 …… 183
§ 5.11 三种分布的比较 …… 185
§ 5.12 吉布斯佯谬 …… 189
§ 5.13 定域粒子系统 …… 192
习题 …… 195
第六章 系综统计理论 …… 198
§ 6.1 系综统计理论中的基本概念 …… 198
§ 6.2 微正则分布 …… 203
§ 6.3 微正则分布中的热力学关系式 …… 205
§ 6.4 正则分布 …… 209
§ 6.5 正则分布中的热力学关系式 …… 212
§ 6.6 正则分布的经典形式 …… 217
§ 6.7 用正则分布导出麦克斯韦速度分布律 …… 220
§ 6.8 巨正则分布 …… 222
§ 6.9 巨正则分布中的热力学关系式 …… 224
§ 6.10 巨正则分布的经典形式 …… 228
§ 6.11 能量涨落和粒子数涨落 …… 230
§ 6.12 应用系综理论研究近独立粒子系统 …… 233
习题 …… 240
积分公式 …… 243
习题答案 …… 244

第一篇　热　力　学

引　言

热力学和统计物理学是研究热现象的宏观理论和微观理论．由于热现象的普遍存在，所以热力学和统计物理学在许多领域中都有广泛的应用．

在《普通物理学》的热学部分中，已对热力学第一定律和第二定律作了详细的论述．对温度、内能和熵等重要概念，也作了不同程度的讨论．凡是在《普通物理学》中已讲过的内容，本书将不再重复．

本篇的主要内容是建立热力学基本方程，引入热力学函数，研究热力学方程的各种形式及其应用．这是热力学的最基本的、也是最重要的内容．对于学习本书第二篇统计物理学来说，也是必备的基本知识．

第一章　热力学基本方程

本章的主要内容，是在热力学第一定律和第二定律的基础上，建立热力学基本方程，讨论熵差的计算方法，并介绍三个常用的判据——熵判据、自由能判据和自由焓判据.

§ 1.1　热力学系统及其平衡状态

一、热力学系统

从本质上看，热现象是大量微观粒子不规则运动的宏观表现．热力学的研究对象，实际上是由大量作不规则运动的微观粒子所组成的宏观系统．这个系统称为热力学系统．系统以外的其它物体称为外界．根据系统与外界的相互作用情况，可将系统分为三类：

(1) 孤立系：系统与外界无任何形式的相互作用．从而没有任何形式的能量交换和物质(粒子)交换．

(2) 闭合系：系统与外界只有能量交换，但无物质（粒子）交换．

(3) 开放系：系统与外界既有能量交换，又有物质（粒子）交换．

有时我们又把系统划分为单元系和多元系．如果系统中只含有一种类型的粒子，则这个系统称为单元系．如果系统中含有两种或两种以上不同类型的粒子，则这个系统称为多元系．例如，纯氧的气体是单元系，氧和氮的混合气体是多元系．

对于一个系统来说，如果系统中各个部分的性质都相同，则这

个系统称为均匀系，否则，称为非均匀系．一个非均匀系一般可以分成许多个均匀部分，每一个部分可看作是均匀系．例如在重力场中的气柱，其密度随高度的增大而减小，故对整个气柱来说，它不是均匀系．但是，如果我们按不同高度将气柱分割成为许多的薄层，则每个薄层就可以看作是均匀系了．

将一个非均匀系分成若干个均匀部分，如果各个均匀部分之间有明确的边界（也就是说，某些物理量在边界的两边将发生跃变），那么这个非均匀系称为复相系，每一个均匀部分称为一个相．例如水和水蒸气构成一个复相系，水是一个相，水蒸气为另一个相．

如果系统只有一个相，那么这个体系就称为单相系．显然，均匀系必定是单相系，但单相系则不一定是均匀系（如上述重力场中的气柱）．我们约定，当我们说到系统时，如不特别加以说明，都是指均匀系而言．

二、平衡态和温度的概念

实验证明，一个孤立系经过足够长的时间以后，它将会达到这样的状态，系统的各种宏观性质都不随时间而变化，这种状态称为平衡态．

如果将两个原来各自处在平衡状态的系统A和B进行热接触，则一般说来，它们的平衡状态都会受到破坏．但经过足够长的时间以后，A和B又都达到一个新的平衡状态，这时我们就说，这两个系统达到了热平衡．

实验证明，如果系统A和系统B分别与处在同一状态的系统C达到热平衡，则A和B也必定达到热平衡．这个结论，称为热平衡定律（也称为热力学第零定律）．当两个系统达到热平衡时，我们就说这两个系统的冷热程度相同．或者说，这两个系统具有相同的温度．

应当指出，温度这个概念的引入，是和热平衡定律密切相关

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com

的。假如热平衡定律不成立，那么就不可能引入温度的概念．下面的分析可以说明这个问题：如果我们认为，当 A 和 C 达到热平衡时，它们具有相同的温度 T_1；当 B 和 C 达到热平衡时，它们具有相同的温度 T_2；现假设 A 和 B 没有达到热平衡，那么 $T_1 \neq T_2$．这样一来，对于系统 C 来说，在同一个平衡状态下将有两个不同的温度，即温度没有单值的意义．因此，引入温度的概念也就毫无意义的了．

在热力学中，温度这个概念具有特殊的重要性，它是热力学所特有的一个物理量．从本质上来看，温度的高低是微观粒子不规则热运动的激烈程度的宏观反映．

三、系统的状态参量和状态方程

在热力学中，除温度这个概念以外，我们还要引入其它的宏观物理量来表征系统的各种宏观性质．既然在平衡状态下系统的各种宏观性质都不随时间而变化，那么在平衡状态下，这些宏观物理量也就具有确定的数值（真实情况是有微小的涨落）．由于这些宏观物理量之间存在一定的内在联系，即存在一定的函数关系，所以它们并非全部都是独立的．我们可以选择其中某几个宏观量作为自变量，这些自变量应具有这样的特点，它们是可以独立变化的，而系统的其它宏观量又都可以表示为它们的单值函数．这样，这些自变量就足以确定系统的平衡状态的全部性质，故称它们为状态参量．其它的宏观量则可以表示为状态参量的函数，故称它们为状态函数．怎样选择状态参量要看问题的性质和计算上的方便．状态参量的选择并不是唯一的．

系统的状态参量，按其性质可以分为不同的类别．有几何参量（如体积、面积等），力学参量（如压强、表面张力等），电磁学参量（如电场强度、磁场强度、电极化强度、磁化强度等），化学参量（如摩尔数、浓度等）．然而上述四类参量都不是热力学所特有的参量．为了描述热现象的性质，还需要引入另一类新的物理量，例如

温度、内能、熵、自由能、自由焓等等．不过以后可以看到，这些新的物理量可以表示为上述四类参量的函数．在热力学中，它们既可以被选择作为状态参量，也可以被看作是系统的状态函数．例如，我们可以把温度T看作是系统的状态函数，它和系统的状态参量$x_1, x_2, \cdots, x_n$之间的函数关系可表示为：

$$T = f(x_1, x_2, \cdots, x_n)$$

或表示为隐函数的形式：

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

在热力学中，温度和状态参量之间的函数关系，称为系统的状态方程．

显然，只有均匀系才有状态方程．虽然非均匀系可以分为若干个均匀的部分，每一个部分都有它的状态方程，但整个非均匀系却没有一个总的状态方程．

在热力学中，系统的状态方程不能从理论上导出，但可以用实验方法确定．另外，在一定的模型基础上，原则上也可以根据统计物理学的理论，把它推导出来．

对于一定质量的理想气体，选择压强p和体积V作为状态参量，其状态方程为：

$$pV = nRT$$

其中n为摩尔数，R为气体常数．

对于顺磁性固体，它在外磁场中将发生磁化．磁化过程通常是在等压下进行的．在磁化过程中体积变化一般很小，可以忽略．在这种情况下，顺磁性固体的状态参量可选择磁场强度H和磁化强度M．根据居里定律，系统的状态方程可表示为：

$$M = C\frac{H}{T}$$

其中C为常数．

对于液体薄膜，可选择单位长度上的表面张力α(即表面张力

系数）和表面面积 σ 作为状态参量．当液体非常纯净时，实验证明，α 和 σ 无关，它只是温度 T 的函数．故系统的状态方程可表示为：

$$\alpha=\alpha(T)$$

对于气体，液体，和简单固体，一般可以选择 p 和 V 作为状态参量．系统的状态方程为：

$$f(p,V,T)=0$$

下面给出与状态方程有关的几个物理量：

定压膨胀系数：
$$\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

定容压强系数：
$$\beta=\frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

等温压缩系数：
$$\kappa=-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

注意到 $f(p,V,T)=0$，根据高等数学不难证明：

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

从而可得：

$$\alpha=\kappa\beta p$$

显然，如果状态方程为已知，则可以求出 α，β，κ 的表达式．反过来，如果这些系数为已知，也可以求出状态方程．对于液体和固体，α 和 κ 的数值都很小，在一定温度范围内，可看作常数．我们可以把 V 看作是 T 和 p 的函数：

$$V=V(T,p)$$

$$\mathrm{d}V=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\mathrm{d}T+\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\mathrm{d}p$$

$$=\alpha V\mathrm{d}T-\kappa V\mathrm{d}p$$

$$\frac{\mathrm{d}V}{V}=\alpha\mathrm{d}T-\kappa\mathrm{d}p$$

将上式积分，即可求出系统的状态方程.

四、广延量和强度量

最后，说明一下关于广延量和强度量的概念.

在保持系统的平衡状态不变的情况下，设想将系统划分为若干个部分，若系统的某一宏观量A（例如系统的体积、总磁矩等），等于各个部分中的A_i之和，则这个宏观量称为广延量. 设系统的另一宏观量B（例如系统的压强、磁化强度等），它和各个部分中的B_i都完全相同，则这个宏观量称为强度量. 也可以这样说，在保持系统的平衡状态不变的情况下，若系统某一宏观量的值与系统的摩尔数成正比，则这个量称为广延量；如果与摩尔数无关，则称为强度量.

§ 1.2 热力学过程

当系统由一个状态变到另一个状态时，我们就说，系统经历了一个过程. 显然，状态的变化必然使平衡受到破坏. 要经过一段时间以后，系统才能达到新的平衡状态。这样，系统在整个过程中就会出现一系列的非平衡状态. 但是，如果过程进行得非常缓慢，那么系统在此过程中所经历的每一个状态，都可以看作是平衡状态. 这样的一个过程，称为准静态过程. 以后我们将会看到，在热力学中，研究准静态过程，特别是可逆的准静态过程，在理论上是有重大意义的.

什么是可逆的准静态过程呢？先看什么是可逆过程. 设系统从某一状态出发，经过某一过程达到另一状态，如果存在另一过程，它能使系统和外界完全复原（即系统回到原来的状态，同时消除了原来过程对外界引起的一切影响），则原来的过程称为可逆过程. 反之，如果用任何方法都不可能使系统和外界完全复原，则称为不可逆过程. 应当注意，不可逆过程并不是说系统不可能回来

到原来的状态，而是指在回到原来状态的过程中不可能消除原来过程所引起的一切影响. 准静态过程并非都是可逆过程，只有当摩擦之类的耗损效应(如粘滞、磁滞等)不存在时，准静态过程才是可逆过程. 在这种情况下，如果过程沿着与原来过程相反的方向进行，则系统和外界在过程中所经历的状态，都是原来过程所经历的状态的重演. 所以，当系统回到原来的状态时，外界也完全复原，故原过程是一个可逆过程.

以后凡提到准静态过程，如不特别加以说明，都是指理想的，无耗损效应的，无限缓慢的可逆过程.

§ 1.3 功和热量的表达式

系统状态的变化，是和能量的转换密切相关的. 能量的转换可以通过不同的方式进行. 作功是其中的一种重要方式，但并不是唯一的方式. 例如，当两个温度不同的物体相互接触时，不必通过作功，能量就会自动地从高温物体传到低温物体. 又例如，通过热辐射和对热辐射的吸收，也可以实现能量的转换. 在这里，也没有作功的过程.

在热力学中，除作功以外其它一切能量转换方式，都统称为热交换. 通过热交换而传递的能量，称为热量. 一般说来，作功和热交换，往往是在同一过程中出现的.

下面讨论功和热量的一般表达式.

一、功的表达式

在热力学中，常见的功有如下几种：

(1) 体积功

如图(1.3.1)所示，设气缸的体积为 V，活塞的面积为 S，作用在活塞单位面积上的外力为 f(即外压强)，当活塞向左移动距离 $d\lambda$ 时，外力所作的功为：

$$đA = fS\,d\lambda$$

注意到 $dV = -S\,d\lambda$，故：

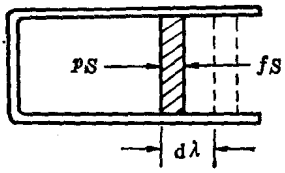

图 (1.3.1)

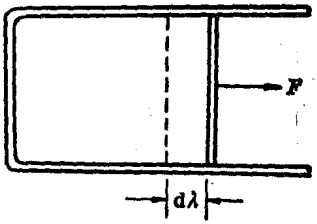

图 (1.3.2)

$$đA = -f\,dV$$

此功是和体积的变化联系在一起的，故称为体积功．我们把上面的功写作 $đA$ 而不写作 dA，是为了区别它是一个微小的量但不是函数的全微分．

一般说来，外压强 f 与容器中气体的压强 p 并无必然的联系．但在准静态过程中，由于外压强 f 的大小和气体的压强 p 相等，故上式可表示为：

$$đA = -p\,dV$$

由此可见，对于准静态过程而言，外力对系统所作的体积功，可以用系统的状态参量来表述．但是如果不是准静态过程，那么情况就不同了．例如，若气体的体积被迅速压缩或迅速增大，情况就会复杂得多．这时的外压强 f 就不能再用气体的压强 p 来代替了．当然，在外压强 f 保持不变的情况下，当系统的体积由 V_A 变到 V_B 时，只要初态和终态都是平衡状态，则外界对系统所作的功仍可表示为：

$$\Delta A = -f(V_B - V_A) = -p(V_B - V_A) = -p\Delta V$$

这是因为在上述过程中，虽然系统内部的压强可能并不保持恒定，甚至其中各个部分的压强也可能并不相等，但由于系统的初态和终态都是平衡态，故初态和终态的压强 p 必等于外压强 f．所以，

此为试读，需要完整PDF请访问：www.ertongbook.com