



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

北京大学物理学丛书

热力学与统计物理学

林宗涵 编著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS



普通高等教育“十一五”国家级规划教



北京市高等教育精品教材立项项目

北京大学物理学丛书

热力学与统计物理学

林宗涵 编著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

热力学与统计物理学/林宗涵编著. —北京:北京大学出版社, 2007. 1

(北京大学物理学丛书)

ISBN 978-7-301-10654-9

I. 热… II. 林… III. ①热力学-高等学校-教材 ②统计物理学-高等学校-教材 IV. O414

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 037806 号

书 名: 热力学与统计物理学

著作责任者: 林宗涵 编著

责任编辑: 顾卫宇

标准书号: ISBN 978-7-301-10654-9/O · 0691

出版发行: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区成府路 205 号 100871

网 址: <http://www.pup.cn>

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62752021
出版部 62754962

电子邮箱: zpup@pup.pku.edu.cn

印刷者: 北京大学印刷厂

经 销 者: 新华书店

850 毫米×1168 毫米 32 开本 20.875 印张 546 千字

2007 年 1 月第 1 版 2007 年 1 月第 1 次印刷

定 价: 32.00 元

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有,侵权必究

举报电话:010-62752024 电子邮箱:fd@pup.pku.edu.cn

内 容 简 介

全书共分 11 章,前 5 章为热力学,后 6 章为统计物理学。各章内容包括:1. 热力学的基本概念和基本规律;2. 均匀系的平衡性质;3. 相变的热力学理论;4. 多元系的复相平衡与化学平衡、热力学第三定律;5. 非平衡态热力学(线性理论)简介;6. 统计物理学的基本概念;7. 近独立子系组成的系统;8. 统计系综理论;9. 相变和临界现象的统计理论简介;10. 非平衡态统计理论;11. 涨落理论。

本书附有习题和部分参考答案。

本书可作为高等学校物理类各专业“热力学与统计物理学”的教材。

前 言

物理学是自然科学的基础,是探讨物质结构和运动基本规律的前沿学科.几十年来,在生产技术发展的要求和推动下,人们对物理现象和物理学规律的探索研究不断取得新的突破.物理学的各分支学科有着突飞猛进的发展,丰富了人们对物质世界物理运动基本规律的认识和掌握,促进了许多和物理学紧密相关的交叉学科和技术学科的产生.物理学的发展是许多新兴学科、交叉学科和新技术学科产生、成长和发展的基础和先导.

为适应现代化建设的需要,为推动国内物理学的研究、提高物理教学水平,我们决定推出《北京大学物理学丛书》,请在物理学前沿进行科学研究和教学工作的著名物理学家和教授对现代物理学各分支领域的前沿发展做系统、全面的介绍,为广大物理学工作者和物理系的学生进一步开展物理学各分支领域的探索研究和学习,开展与物理学紧密相关的交叉学科和技术学科的研究和学习提供研究参考书、教学参考书和教材.

本丛书分两个层次.第一个层次是物理系本科生的基础课教材,这一教材系列,将几十年来几代教师,特别是在北京大学教师的教学实践和教学经验积累的基础上,力求深入浅出、删繁就简,以适于全国大多数院校的物理系使用.它既吸收以往经典的物理教材的精华,尽可

能系统地、完整地、准确地讲解有关的物理学基本知识、基本概念、基本规律、基本方法；同时又注入科技发展的新观点和方法，介绍物理学的现代发展，使学生不仅能掌握物理学的基础知识，还能了解本学科的前沿课题和研究动向，提高学生的科学素质。第二个层次是研究生教材、研究生教学参考书和专题学术著作。这一系列将集中于一些发展迅速、已有开拓性进展、国际上活跃的学科方向和专题，介绍该学科方向的基本内容，力求充分反映该学科方向国内外前沿最新进展和研究成果。学术专著首先着眼于物理学的各分支学科，然后再扩展到与物理学紧密相关的交叉学科。

愿这套丛书的出版既能使国内著名物理学家和教授有机会将他们的累累硕果奉献给广大读者，又能对物理的教学和科学研究起到促进和推动作用。

《北京大学物理学丛书》编辑委员会

1997年3月

序

热力学与统计物理学是热现象理论的两个组成部分,热力学是宏观理论,统计物理学是微观理论,二者均以研究热现象规律及相关物理性质为目的。

在大学本科热统课的教学中,通常采用两种办法。一种是分开讲,先讲热力学,后讲统计物理学;另一种是以统计物理为纲,把热力学内容以适当的方式纳入。从教学的角度看,两种办法各有优缺点,不能说哪一种一定更好些。说到底,还是决定于教师本人。

本书采取分开讲的方式,希望让学生体会一下热力学方法。热力学是宏观理论,它不需要知道微观细节就可以进行理论分析,而且很普遍;朗道相变理论就是很好的例子。热力学理论还可以提供普遍性的论证,例如对黑体辐射谱密度是温度的普适函数的论证。当然,在解决物理问题时,往往是热力学与统计物理学结合起来用的。

热力学与统计物理学从创建初至今已经一百多年了,不仅应用领域不断扩大,而且学科本身也有了許多重大发展,包括概念、理论和方法(尽管基本原理、基本规律没有变化)。毫无疑问,应该在教学内容上适当反映这种进展。困难在于在基础课中如何掌握“适当”二字。本书在玻色-爱因斯坦凝聚与相变的重正化群概念等几处作了点初步尝试。

本书有一些加*号的内容超出了教学要求,主要是为有兴趣的读者阅读参考。

50年代中期我有幸在北大聆听王竹溪先生讲授的热力学与统计物理学(当时热力学与统计物理学各讲授一个学期)。1962年

我开始讲授热力学与统计物理学后,经常去王先生家当面向他请教教学中的问题,对我的帮助极大。在此,谨表我对王先生的衷心感谢与深切怀念。我还要对与我多年共事的同事黄昀、仇韵清、张承福、夏蒙芬、李先卉、刘川、卢大海、邓卫真等教授表示感谢,不少教学内容的处理、习题的选择等都包含了他们的贡献和心血;我们之间的合作是愉快的,教学中的切磋是非常有益的。

在编写本书过程中,曾多次与程檀生教授和吴崇试教授讨论相关的物理、数学问题,得益良多,还得到刘树新副教授在计算机使用方面的许多帮助,在此表示感谢。

“教学相长”是北大教学中一贯提倡的,其含义有多方面,学生的提问和钻研精神对教员常常起着激励作用,希望这一点得以保持。

最后,作者感谢北京大学出版社的周月梅女士、顾卫宇女士和其他有关人员为本书出版所付出的辛勤劳动,感谢教育部高等教育司、北京市教委和北京大学对本书出版所给予的支持。

本书定有不少不妥与错误之处,诚恳期望同行和读者提出宝贵意见。

林宗涵

2006年12月

北京大学承泽园

主要符号一览表

英文字母斜体

A	面积;化学亲和势
\mathbf{A}	矢势
a	声速;范德瓦耳斯方程的参数
$a_\lambda(\tilde{a}_\lambda, \bar{a}_\lambda)$	子系按能级的分布(最可几分布,平均分布)
$B_2(B_3, B_4, \dots)$	第二(第三,第四,……)位力系数
$\vec{\mathcal{B}}$	磁感应强度
b	范德瓦耳斯方程的参数
C	热容;居里常数
c	摩尔热容;比热;光速
D	德拜函数;态密度
$\vec{\mathcal{D}}$	电位移
d	分子(刚球)直径;分子电偶极矩
E	温差电动势;(微观)总能量
$\vec{\mathcal{E}}$	电场强度
e	电子电荷(绝对值)
F	自由能
\mathbf{F}	力
$\vec{\mathcal{F}}$	张力;力密度(单位质量的力)
f	摩尔自由能;自由能密度;分布函数
G	吉布斯函数

g	摩尔吉布斯函数; 简并度; 朗德因子; 对分布函数 或径向分布函数; 关联函数
H	焓; 哈密顿量; H 函数
\vec{H}	磁场强度
I	电流; 转动惯量
i	蒸气压常数
J	电流密度
J_e	电流密度
J_n	粒子流密度
J_q	热流密度
J_s	熵流密度
$K(K_p, K_C)$	平衡恒量(定压~; 定容~)
k	波矢
k	玻尔兹曼常数; 波矢(大小)
L	长度
L_{ij}	动力学系数
λ	平均自由程
M	质量
\vec{M}	磁化强度
m	质量
N	总摩尔数; 总粒子数
n	粒子数密度
P	几率
$P(\{\alpha_i\})$	分布的几率
P_{xx}, P_{xy}, \dots	电磁场胁强张量
\vec{P}	极化强度
p	压强; 分压; 动量; 广义动量

\tilde{p}	对比压强
Q	热量; 反应热
q	广义坐标; 波数
R	(摩尔) 气体常量
r	半径
r	坐标
S	熵
s	摩尔熵; 熵密度; 自旋
s_i	偏摩尔熵; 格点自旋
T	热力学温度; 理想气体温度
T_c	临界温度
\tilde{T}	对比温度
t	时间变量; 摄氏温度
U	内能
u	摩尔内能; 内能密度
u_i	偏摩尔内能
V	体积; 有效相互作用势
v	摩尔体积; 速率
v_i	偏摩尔体积
\tilde{v}	对比体积
v	速度
W	功; 电离能; 热力学几率
X	热力学力; 力的 x 分量
x	空间坐标; 摩尔分数
Y	杨氏模量; (广义) 外界作用力
y	空间坐标
Z	子系配分函数
Z_N	N 粒子系统的配分函数
z	空间坐标; 逸度; 配位数

希腊字母

α	膨胀系数; 临界指数; 电离度
β	压强系数; 临界指数; $1/(kT)$
Γ	分子碰壁数
γ	c_p/c_v ; 临界指数
δ	临界指数
ε	致冷系数; 反应度; 粒子能量; 介电常量
ε_0	真空介电常量
ζ	ζ 函数
η	热机效率; 温差电动势系数
Θ	分子碰撞数
θ	角度; 熵产生率; 吸附率
θ_D	德拜(特征)温度
θ_r	转动特征温度
θ_v	振动特征温度
κ	热导率
$\kappa_T(\kappa_S)$	等温(绝热)压缩系数
λ	相变潜热; 波长
λ_T	热波长
μ	焦耳-汤姆孙系数; 化学势; 分子磁矩
μ_0	真空磁导率
μ_B	玻尔磁子
ν	频率; 临界指数
Ξ	巨配分函数
ξ	反应度; 分解度; 关联长度
π	无量纲压强; 佩尔捷系数
ρ	质量密度; 几率分布函数(或几率密度)
σ	表面张力; 斯特藩-玻尔兹曼常量; 电导率
τ	弛豫时间; 无量纲温度; 汤姆孙系数

τ_c	碰撞时间
ϕ	角度;无量纲体积;相互作用势
φ	相位
χ	磁化率;极化率
ω	圆频率;角速度
Ω	相体积;量子态数
Ψ	巨势;波函数

目 录

第一章 热力学的基本概念与基本规律	1
§ 1.1 热力学的研究目的	1
§ 1.2 平衡态及其描写	4
1.2.1 热力学系统	4
1.2.2 平衡态	5
1.2.3 平衡态的描写	6
§ 1.3 温度 物态方程	8
1.3.1 热平衡定律 温度	8
1.3.2 物态方程	10
1.3.3 几个常用物理量的单位	15
§ 1.4 功.....	16
1.4.1 准静态过程的功.....	16
1.4.2 特殊非静态过程的功	20
§ 1.5 热力学第一定律.....	21
§ 1.6 热容 焓.....	24
§ 1.7 理想气体的性质.....	26
1.7.1 内能与焓	26
1.7.2 准静态绝热过程的过程方程	28
§ 1.8 理想气体的卡诺循环.....	30
§ 1.9 热力学第二定律.....	33
1.9.1 热力学第二定律解决什么问题?	33
1.9.2 定律的两种经典表述	33
1.9.3 两种表述的等价性	35
1.9.4 热现象过程的不可逆性	36

1.9.5	研究可逆过程还有意义吗?	38
§ 1.10	热力学第二定律的数学表述 熵	39
1.10.1	卡诺定理	40
1.10.2	热力学温标	41
1.10.3	克劳修斯不等式	44
1.10.4	第二定律对可逆过程的数学表述 熵	47
1.10.5	第二定律对不可逆过程的数学表述	48
1.10.6	熵的性质(不完全的)小结	51
§ 1.11	熵增加原理	54
1.11.1	熵增加原理	54
1.11.2	不可逆过程熵变的例子	55
§ 1.12	最大功	59
1.12.1	初、终态给定的情形	59
1.12.2	初态一定但终态不同的情形	60
§ 1.13	自由能与吉布斯函数	63
1.13.1	自由能	63
1.13.2	吉布斯函数	66
1.13.3	一点说明	68
	习题	68
第二章	均匀系的平衡性质	73
§ 2.1	麦克斯韦关系	73
2.1.1	麦克斯韦关系 勒让德变换	73
2.1.2	简单应用	77
2.1.3	哪些量是可测量?	79
2.1.4	一点建议	79
§ 2.2	气体的节流过程 焦耳-汤姆孙效应	80
§ 2.3	绝热去磁降温的热力学理论	84
§ 2.4	热辐射的热力学理论	89
2.4.1	热辐射的内能密度是温度的普适函数	90
2.4.2	辐射压强与内能密度的关系	91
2.4.3	热辐射的热力学函数	92

§ 2.5 气体的热力学函数	94
2.5.1 理想气体的热力学函数	95
2.5.2 范德瓦耳斯气体的热力学函数	97
§ 2.6 基本热力学函数的确定	98
§ 2.7 特性函数	101
§ 2.8 可逆循环过程方法	106
习题	109
第三章 相变的热力学理论	114
§ 3.1 热动平衡判据	114
3.1.1 熵判据	114
3.1.2 自由能判据 吉布斯函数判据 内能判据	118
3.1.3 几点说明	120
§ 3.2 粒子数可变系统	120
§ 3.3 热动平衡条件	123
3.3.1 用熵判据推导平衡条件	124
3.3.2 用自由能判据推导平衡条件	127
3.3.3 粒子数不守恒系统	128
§ 3.4 平衡的稳定条件	128
§ 3.5 单元系的复相平衡	133
3.5.1 单元系的相图	133
3.5.2 克拉珀龙方程	137
3.5.3 蒸气压方程	139
§ 3.6 气-液相变 临界点	141
3.6.1 实验结果	141
3.6.2 范德瓦耳斯气体的等温线	142
3.6.3 麦克斯韦等面积法则	142
3.6.4 用化学势分析稳定性	145
3.6.5 临界点 对应态定律	147
§ 3.7 正常-超导相变的热力学理论	149
3.7.1 超导态的两条基本性质	149

3.7.2	G 与 \mathcal{L} 的关系	151
3.7.3	平衡曲线的克拉珀龙方程	153
3.7.4	比热在 T_c 点的跃变	154
§ 3.8	相变的分类 埃伦费斯特方程	154
3.8.1	相变的分类	154
3.8.2	埃伦费斯特方程	158
§ 3.9	朗道二级相变理论简介	159
3.9.1	序参量 对称性破缺	160
3.9.2	自由能在临界点附近的展开	162
3.9.3	序参量的解 $\mathcal{N}(T)$	164
3.9.4	熵	166
3.9.5	外磁场不为零(但 $\mathcal{L} \sim 0$) 的情形	167
3.9.6	几点说明	169
§ 3.10	临界现象和临界指数	172
3.10.1	临界指数定义: $\beta, \delta, \gamma, \alpha$	173
3.10.2	朗道理论的临界指数	178
3.10.3	范德瓦耳斯理论的临界指数	178
	习题	184

第四章 多元系的复相平衡与化学平衡 热力学第三定律

		188
§ 4.1	多元均匀系的热力学函数与基本微分方程	188
4.1.1	化学变量	188
4.1.2	广延量的数学性质 偏摩尔量	189
4.1.3	多元均匀系的热力学基本微分方程	191
4.1.4	多元均匀系的特性函数	192
§ 4.2	多元系的复相平衡	194
§ 4.3	化学平衡条件	196
4.3.1	热力学观点下的各种化学反应	196
4.3.2	化学反应的表达	198
4.3.3	化学平衡条件	199
§ 4.4	吉布斯相律	200