热力学与统计物理

（上册）

东北师范大学函授教育处

1983．5．长春

东北师范大学物理函授教材

热力学与统计物理

（上册）

东北师范大学函授教育处

1983．5．长春

前　言

热力学与统计物理是高等师范院校本科物理专业学生必修的基础理论课之一，根据部颁大纲，热力学与统计物理也是中学教师进修高等师范本科物理专业理论课程之一。通过本课程的学习，要求学员初步掌握与热现象有关的、物质的宏观性质的唯象理论与统计理论，并对二者的特点与联系有较全面的认识。

本课程是普通物理学与分子物理学的后续 理 论 课。因而，通过本课程的学习，可以使学员进一步加深对普通物理有关内容的理解，增强解决实际问题的能力。

本讲义是为了满足高等师范院校函授教学的需要，根据部颁高等师范院校物理院校物理专业试用之《热力学及统计物理学》教学大纲要求，参照江苏师院等写的“中学教师进修高等师范本科物理专业热力学与统计物理教学大纲”内容编写的。本讲义是采用热力学与统计物理统一体系，以平衡态和经典理论为主要内容，但考虑到近代科学技术的应用以及非平衡理论的发展，讲义中也适当地按排了相当份量的量子理论和非平衡态理论。

为了力求体现高师特点以及函授学习的规律，教材中尽力作到理论联系实际，文字叙述力求由浅入深，公式推导步骤完整，前后思路作出交持。每章开头对全章内容加以概括

交持，每章结束，对全章内容进行小结，并附有复习思考题和习题，供学员自我检查对知识掌握和运用的程度。全书的习题都作了详细的解答，供大家学习参考。

本讲义除可供高师物理专业函授教材外，亦可供高师专科学校，函授学院，进修学院物理专业作为热力学与统计物理课程教材使用，也可供中学物理教师，大学物理系学生参考。

本讲义分上下两册装订，下册附习题解答，绪论中补充了有关教学予备知识。凡打※号的章节是大纲不作要求或超出大纲的内容，可供自学时参考。

本讲义由赵振业、王云程同志编写。由于编者水平所限，时间又仓促，讲义中一定存在许多缺点和错误。我们衷心希望使用本教材的读者，对讲义中的问题多提宝贵意见，批评指教，以利于进一步修改，提高。来信请奇长春东北师大物理系函授教研室。

编者

1983年3月于东北师大物理系

目　　录

（上册）

绪　论

§0—1　热力学及统计物理的任务和方法

在自然界中存在着各种各样的微观客体，它们各以一定的聚集状态存在。通常称大量微客体的集合叫做宏观系统。例如，我们日常见到的气体、液体、固体、金属中的自由电子气，辐射场中的光子气等等，都是由大量微客体组成的宏观系统。此外宇宙中的星体，地球上的各种生物也都是由微客体（分子、原子……）组成的，当然也都是宏观系统。研究各种宏观系统的热运动的规律性及热运动对宏观系统性质的影响，就是本课程的基本任务。

从微观观点来看，各别的微客体应该遵从动力学的规律（经典的或量子的），然而对于宏观系统来说，它包含了大量的微观客体。例如，一摩尔的气体，在常温常压下约为10^{23}个气体分子，而且互相间存在着复杂的相互作用，从而使解运动方程成为不可能，也是不必要的。大量微客体的存在，它们之间以及与环境之间的复杂作用，使得微客体的运动具有随机的性质，这就使力学规律退居次要地位，而使统计规律性成为主要的、决定性的[illegible]

从运动形式来说，宏观系[illegible]内部的统计规律就是热运动的规律。由它所确定的宏观[illegible]象外，还有与温度有关的力的、电的、磁的以及光的[illegible]见热学理论涉及了

宏观系统的各种性质，应用极为广泛。

热力学及统计物理的研究对象都是宏观系统。它们的任务也都是研究宏观系统的热运动规律及这类规律对宏观系统性质的影响。因而，把它们作为一门课程来讲述是合理的。但是，它们在研究方法上是不同的。

热力学是以几个定律为基础，这些定律是直接观察的大量经验事实的客观规律性的总结。它们有极普遍的性质，与宏观系统的微客体的具体模型无关，由这些定律以及由它们而作出的纯逻辑性的演译推论，同样具有足够地可靠性，因而也有极普遍的性质。

统计物理与热力学不同，它从“宏观系统是由大量的微客体所组成的”这样一个前题出发，对微客体及其相互作用作某种假设，运用几率的理论来研究系统的宏观性质。由于统计物理理论已经涉及物质结构问题和微观物理规律，因而更能反映热运动的本质，对宏观系统的各种性质可以得到更加本质的理解。但由于微观模型的局限性及相互作用的复杂性，统计理论的结果有一定程度的误差，数学运算也很繁杂。这是它的不足。

由此可见，热力学和统计物理方法各有特点，不能因为有了完善的统计物理研究方法，就可以抛弃热力学方法。在很多实际问题中，用宏观的热力学方法就可以给出需要的结果，比用统计方法要简单得多。

在本教材中，将尽量使热力学与统计物理相互联系，成为名符其实的一门课程，但在应用上，要对两种方法并重，发挥各自的特长。

在理论的讲述中，将侧重于平衡态和经典理论，对于量子理论和非平衡态理论，近年来发展也很迅速，因而也作某些必要的介绍。

§0—2　动力规律性与统计规律性

为使大家对统计规律性的特点有更进一步地了解，在本节将简要地对动力规律性和统计规律性作一番比较和论述。

我们知道，动力规律性和统计规律性是物理现象之间的因果联系的两种特殊形式。

所谓因果联系是指自然界普遍地相互制约的要素，这种要素反映了一组现象中最主要的联系。而把次要的联系加以忽略。

动力规律性的因果性联系特点是，在已知的外界作用下，初始状态单值地决定了（予定了）体系的一切以后运动状态。例如，对质点系的力学运动，我们从力学的基本微分方程式出发，由已知作用在各质点上的力，根据各质点的初始时刻的坐标和动量，就可以单值地确定质点系的运动轨道。

很显然，在动力规律性中，初始条件对末来的运动起着重要作用。

然而，在一定条件下表示某一现象中最主要点的规律，都不免把实际联系简单化和公式化，突出了主要联系，忽视了次要的联系。这样作的结果并不总是允许的。当系统中的粒子数增多，或某种事件，大量重复出现时，在动力规律性中忽略的次要因素，就会上升成主要因素，从而使因果性的

联系性质发生了变化，这正是量变引起了质变的典型例证。

统计规律性正是在这样条件下的因果性联系。这样条件可概括为：宏观系统中存在大量粒子的事实，并开始起决定的作用。所以，统计规律性的因果联系特点是：一定的条件与某种事件出现的稳定的频数之间，存在着一种联系，而这种联系在基本特点上是受这些现象或过程的大量特征所制约的，个别特征则被作为次要的因素。

这种大量特征可以有两种情况：一是在同样条件下的大量重复事件；二是在一定条件下某一事件的数目本身是大量的。

例如，我们取一枚硬币，反复抛掷多次，会发现有国徽的一面向上的次数与总次数之比有一个稳定的频数，这就是第一种情形。

又如，我们考察容器中的气体分子的速率，在一定的条件下，某一速率间隔的分子占总分子数的比例也有一个稳定的频数，这就是第二种情况。

热力学与统计物理研究的对象是宏观物理系统的宏观行为的规律，它是系统整体上的行为，并不反映个别粒子的行为，因而统计规律性并不等于大量的动力规律的迭加结果，原则上讲，不可能通过每个粒子的动力规律给出整体的统计规律。因此，统计规律性是一种新的因果联系的规律。

布朗运动是统计规律的一个有力的例证。布朗粒子的整体行为是遵从统计规律的，但是布朗粒子的轨道却是由许多微小的直线位移组成的而每一个别位移的知识完全不表达布朗运动的整体上的规律性。

所以，应用统计规律并不是人们主观上的原因，不是解不了10^{23}个以上的运动方程的缘故。而是因为对宏观系统而言，出现了新的因素，不可能由动力规律性给出预期的结果。这种新的因素往往与大数的事件有关，常常是动力规律性所忽略的次要因素起了主要作用，这时初始条件常常对系统的后来运动状态不起什么作用。

作为一个例子，我们来分析有奖蓄储的抽奖过程。想象用一台械机化摇奖器。它能连续地在纸带上打号码并切断送入一旋转器中，经旋转器的搅乱作用最后随机地抛出一个号码，显然出现的号码完全是偶然地，与号码进入旋转器的先后顺序完全无关。

但是，如果不经搅动，号码会按顺序而被抛出，完全可以从动力规律算出来。当然，某些偶然的因素也会对纸片的运动带来影响，如第二次摇奖时，某号票可能印在一张与上一次该号票的厚薄不同的纸上，使它的转运惯量多少发生一些变化，但其影响必竟有限，不会造成很大的影响，初始的条件始终会决定了纸片以后的运动情况。

但是，当有搅动时，情形则完全不同。自于搅乱的结果，每个纸片的微小差异，纸片与纸片之间的摩擦作用会带来巨大的影响，使得偶然的因素起了作用。实际上要用动力规律来计算摇奖的结果，必须准确地知道所有号码票的力学特性。而这恰恰是不可能的，因为力学特性在搅乱中会起变化，而这种变化又是不可能用力学规律来予测的。辟如前面提到的摩擦变热，从而稍稍改变了各纸片的大小和转动惯量等等。所以，用经典力学来推算，必须忽略以上的影响才能

准确地列出运动方程。可是当号码票非常多的时候，这种搅乱的作用则是不容忽视的因素，甚至会上升为主要因素。自然，力学规律不再适用，起主要的因果联系表现统计规律性。

由以上简要说明可以得出两点结论：第一，动力规律性与统计规律性是两种不同的因果规律联系的反映，是建立在完全不同的抽象上的实际物理现象之间的实际联系。第二，动力规律性与统计规律性所描述的现象之间并没有截然地，不可通行的界限。事件的大量性带来了统计规律性的出现，而每一单独事件常常又遵从一定的动力规律。例如，纯械机的搅动使号码票以统计出现，相反的，大量的遵从统计规律的粒子在扩散过程中其平均密度在空间和时间上的变化，却可由扩散微分方程描述出来。而该方程，显然是遵从动力学规律性的。

§0—3 几率理论的初步知识

几率（或概率）理论，是统计理论的数学基础。统计物理虽然研究的是宏观系统的宏观性质和规律，但它是建立在分子，原子的模型基础上的，宏观系统的性质是和大量的微客体的运动有关的，因此起主要作用的不是动力规律性。而是统计规律性，即几率的规律性。所以几率的概念在统计物理中是十分重要的。

一、几率的概念

对自然现象仔细地考察和研究发现，按自然现象在一定条件下发生的可能性程度可分为必然现象，不可能现象，随

机现象。

必然现象系指：只要条件一旦实现，就一定会发生的自然现象，例如“在标准大气压下，当温度达到100°C时，水发生沸腾的现象，”就是一个必然现象。按动力规律性知道，只要条件是完备的，初始状态是已知的，那么任何时刻的状态都是确定的，因而其发生也是必然的。

不可能现象是指，在给定的条件下，绝不会发生的现象。例如：“在不破坏密封情况下，装在容器中的气体分子跑到容器外部的现象，”就是不可能发生的。一般来说，在动力规律起作用的情况，违反动力规律的现象总是不可能发生的。

随机现象是指在一定条件下，可能发生，也可能不发生的现象。例如，“一个气体分子在容器中运动，某一时刻分子处在容器的左（或右）半边的现象”就是一个随机现象。因为在这样的条件下，我们完全不能断定究竟是在哪一侧。

我们知道，解动力学方程，不仅要知道作用在系统上的外力场，内力场，而且要知道初始时刻的状态，不能够予知任一时刻的状态。如果已知条件不完备，则这种予知就会变成不确切，在无法控制的偶然因素的影响下，系统出现各种状态就会变成随机的。

几率理论就是关于随机现象的统计规律的数学理论。在研究随机现象中我们发现，个别的某一随机现象的出现虽然是偶然的，但对于大量的同类随机现象来说，通常总满足某种完全确定的规律性，这就是统计规律性，也就是说，对于随机现象，我们仍然可以予言它出现的机会和可能性程度。

为此，我们引入几率的概念。

我们以气体分子在容器中的分布为例，研究几率的意义。

设想在容器中，分割一个小区域，其体积为v，而整个容器的体积为V。观察A号分子处于v中的事件，显然A分子处于v中的事件是随机的，只观察一次，或少数次，我们完全无法予言A分子是否处于v中。但是，如果连续观察千百万次，观察结果表明，A分子处于v中的次数与观侧的总数之比，基本上是稳定的，并且趋近于v/V这个定数。因而我们可以根据这一点来予言A分子处于v中的机会和可能性程度是v/V。例如把V平均分成2部分。$v=\frac{1}{2}V$，那么A分子处于v中的机会就相当$\frac{1}{2}$，如果把V分成10等分，那么A分子处于v中的机会就相当于$\frac{1}{10}$，……。而我们就把这个比值v/V叫做分子A处于v中的几率。

很显然，当观测的次数N不大时，那么分子A处于v中的次数N_A也不大，N_A/N并不一定等于v/V，只有N很大（$N\to\infty$），才有$N_A/N=v/V$，所以，只有$N\to\infty$时N_A/N的极限值才能表示分子A处于v中的几率。

把上述例子推广到一般情况，观察系统的状态变化，在相同的条件下，观察了N次，其中有N_i次系统处于第i状态，如果观察的次数充分大，那么比值N_i/N就可以作为论断系统出现i状态的可能性程度的根据，故几率做如下定义：

在一定不变条件下，系统处于某一状态 i 的可能性程度或机会，称为系统处于 i 状态的几率，并用W_i表示。几率W_i在数值上等于系统处于 i 态的次数N_i与观测的总次数N之比，当观测的总次数无限增多时的极限值。用公式表示如下：

$$W_i = \lim_{N\to\infty}\frac{N_i}{N}$$

或简写作

$$W_i = \frac{N_i}{N}$$

还可以从另一个角度对几率做出定义。当我们对系统进行观测时，不是记录系统处于 i 态的次数，而是记录系统处于 i 态的时间 t_i，和观测的总时间 t。实验表明，在 t 足够长时，t_i/t之比趋近一个稳定的数值，于是我们就可以取这个值做为估计系统处于 i 态的几率，所以 W_i 还可以表示成

$$W_i = \lim_{t\to\infty}\frac{t_i}{t} \quad \text{或} \quad W_i = \frac{t_i}{t}.$$

可以证明，这两种定义是一致的。证明如下：取每一次观测时间为τ，在 t 时间中共观测了$N = \frac{t}{\tau}$次，其中有$N_i = \frac{t_i}{\tau}$次处于 i 态。根据几率的定义

$$W_i = \frac{t_i}{t} = \frac{\tau N_i}{\tau N} = \frac{N_i}{N}.$$

上述几率的定义是对一个系统反复多次观测给出的。当然可以对相同的条件下的，结构相同的大量系统作一次观测

而得出系统处于某一状态的几率。

例如：我们估计气体分子A在体积元v中出现的几率，可以连续观测N次，A处于v中有N_A次，得到几率$W_A=\frac{N_A}{N}=\frac{v}{V}$。也可以取$N$个相同分子，观测一次，记录下在$v$中的分子数$N_A$，从而得到几率$W_A=\frac{N_A}{N}=\frac{v}{V}$。它也代表一个分子处于$v$中的几率。

根据上面对几率的定义不难看出，几率总是非负的。$W_i<0$是没有意义的。几率的最小值是零，这相当于在给定条件下，该事件完全没有出现的可能性，即是不可能事件。而几率的最大值为1，这相当于在给定的条件下，该事件一定会百分之百的出现，也就是必然事件。一般来说几率总是介于零和一之间的正数。即

$$0\leqslant W\leqslant 1.$$

二、几率的相加运算和归一化条件

为了了解关于几率的加法动算的规则，我们举一个通俗的例子。设想有N个相同的球放在口袋里，其中有N_1个是红色的，N_2个是兰色的，N_3个是白色的，且$N=N_1+N_2+N_3$。当我们用手摸球时，摸出一个白球的几率是N_3/N，同理，摸出红球的几率为N_1/N，摸出兰球的几率为N_2/N。因为每一次只准摸出一个球，所以上述三种情况不可能同时出现，像这样的事件叫做排斥事件。

现在提出这样的问题：随机地从袋子里摸出一个球是红球或者白球都可以的几率为多少？