

育、...、思想、...人
版人...这个浮躁的...
一些...不...博
雅、...、...
劳作...点...变...界
着人...品性...造...
许多...
但是...的有...还将...着
们的...念和思想。北...夫...
博雅。一群北大人，在做有关
化的事情，...关涉教育、学术
思想...，北...
浮躁...，总得...
同...事...博
深邃...们的精神...
点改...界，...
塑...建...人格...
书...遗...
些书还...响着人们的观...和

博雅[®]

21世纪物理规划教材
基础课系列

2nd edition

热力学与统计物理学

(第二版)

Thermodynamics
and Statistical
Physics

林宗涵 编著



21世纪物理规划教材

基础课系列



热力学与统计物理学

(第二版)

Thermodynamics
and Statistical
Physics

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. —2 版. —北京: 北京大学出版社, 2018. 10
(21 世纪物理规划教材·基础课系列)

ISBN 978-7-301-29922-7

I. ①热… II. ①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. ①O414

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 222771 号

书 名 热力学与统计物理学(第二版)
RELIXUE YU TONGJI WULIXUE(DI ER BAN)
著作责任者 林宗涵 编著
责任编辑 顾卫宇
标准书号 ISBN 978-7-301-29922-7
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> 新浪微博 @北京大学出版社
电子信箱 zpup@pup.cn
电 话 邮购部 010-62752015 发行部 010-62750672 编辑部 010-62752021
印 刷 者 北京大学印刷厂
经 销 者 新华书店
787 毫米×1092 毫米 16 开本 30.75 印张 677 千字
2007 年 1 月第 1 版
2018 年 10 月第 2 版 2018 年 10 月第 1 次印刷
定 价 78.00 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 电子信箱: fd@pup.pku.edu.cn

图书如有印装质量问题, 请与出版部联系, 电话: 010-62756370

第二版序

本书自 2007 年出版以来,十年过去了,其间陆续加印了六次,承蒙读者支持,提出不少宝贵意见,也作了相应的修改.这个修订本(第二版),保留了原版的基本结构和基本内容,作了一些增补、修改和删减.

- (1) 对玻尔兹曼关系增加了 $S=k\ln\Omega$ 的表达式,讨论了它与 $S=k\ln W$ 的等价性.
- (2) 对“理想玻色气体的玻色-爱因斯坦凝聚”,作了较大的改写.
- (3) 增加了全新的一节“超冷稀薄原子气体的玻色-爱因斯坦凝聚”.
- (4) 增加了微正则系综的熵与其他热力学函数的内容.
- (5) “重正化群大意”一节,增加了自由能的相关讨论.
- (6) 增加了一些平衡态统计方面的习题.
- (7) 为保持本书的篇幅,删去了“范德瓦耳斯理论的临界指数”与“昂萨格倒易关系的证明”.

此外,对全书作了全面的订正.

在此,我要感谢我的同事刘川、马中火、李定平、刘玉鑫诸位教授对本书编著所给予的支持,我还要感谢中山大学钟凡教授和湖南大学刘全慧教授对书中错误给予的指正.

最后,我要感谢北京大学出版社的顾卫宇女士,没有她的辛勤劳动和积极推动,本书第二版不可能这么快完成.

林宗涵
2017 年 12 月

第一版序

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。

20世纪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灼、仇韵清、张承福、夏蒙焚、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
$a_\lambda(\bar{a}_\lambda, \bar{a}_\lambda)$	子系统按能级的分布(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{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{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{E}	电场强度
e	电子电荷(绝对值)
F	自由能
\mathbf{F}	力
\vec{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
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;总磁矩
\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
$P(\{\alpha_\lambda\})$	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	制冷系数;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;原子磁矩;核磁矩
μ_0	真空磁导率;电子磁矩;零温化学势
μ_B	玻尔磁子
ν	频率;临界指数;关联函数
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;相位
Φ	电势
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	(3)
1.2.1 热力学系统	(3)
1.2.2 平衡态	(3)
1.2.3 平衡态的描写	(4)
§ 1.3 温度 物态方程	(6)
1.3.1 热平衡定律 温度	(6)
1.3.2 物态方程	(7)
1.3.3 几个常用物理量的单位	(10)
§ 1.4 功	(11)
1.4.1 准静态过程的功	(11)
1.4.2 特殊非静态过程的功	(14)
§ 1.5 热力学第一定律	(15)
§ 1.6 热容 焓	(17)
§ 1.7 理想气体的性质	(18)
1.7.1 内能与焓	(18)
1.7.2 准静态绝热过程的过程方程	(19)
§ 1.8 理想气体的卡诺循环	(21)
§ 1.9 热力学第二定律	(23)
1.9.1 热力学第二定律解决什么问题?	(23)
1.9.2 定律的两种经典表述	(23)
1.9.3 两种表述的等价性	(24)
1.9.4 热现象过程的不可逆性	(25)
1.9.5 研究可逆过程还有意义吗?	(26)
§ 1.10 热力学第二定律的数学表述 熵	(27)
1.10.1 卡诺定理	(27)
1.10.2 热力学温标	(28)
1.10.3 克劳修斯不等式	(30)
1.10.4 第二定律对可逆过程的数学表述 熵	(32)
1.10.5 第二定律对不可逆过程的数学表述	(33)

1.10.6 熵的性质(不完全的)小结	(35)
§ 1.11 熵增加原理	(37)
1.11.1 熵增加原理	(37)
1.11.2 不可逆过程熵变的例子	(38)
§ 1.12 最大功	(40)
1.12.1 初、终态给定的情形	(40)
1.12.2 初态一定但终态不同的情形	(41)
§ 1.13 自由能与吉布斯函数	(43)
1.13.1 自由能	(43)
1.13.2 吉布斯函数	(45)
1.13.3 一点说明	(46)
习题	(46)
第二章 均匀系的平衡性质	(50)
§ 2.1 麦克斯韦关系	(50)
2.1.1 麦克斯韦关系 勒让德变换	(50)
2.1.2 简单应用	(53)
2.1.3 哪些量是可测量?	(54)
2.1.4 一点建议	(55)
§ 2.2 气体的节流过程 焦耳-汤姆孙效应	(55)
§ 2.3 绝热去磁降温的热力学理论	(58)
§ 2.4 热辐射的热力学理论	(61)
2.4.1 热辐射的内能密度是温度的普适函数	(62)
2.4.2 辐射压强与内能密度的关系	(63)
2.4.3 热辐射的热力学函数	(63)
§ 2.5 气体的热力学函数	(65)
2.5.1 理想气体的热力学函数	(65)
2.5.2 范德瓦耳斯气体的热力学函数	(67)
§ 2.6 基本热力学函数的确定	(68)
§ 2.7 特性函数(或热力学势)	(70)
§ 2.8 可逆循环过程方法	(73)
习题	(76)
第三章 相变的热力学理论	(80)
§ 3.1 热动平衡判据	(80)
3.1.1 熵判据	(80)
3.1.2 自由能判据 吉布斯函数判据 内能判据	(82)
3.1.3 几点说明	(84)

§ 3.2	粒子数可变系统	(84)
§ 3.3	热动平衡条件	(86)
3.3.1	用熵判据推导平衡条件	(86)
3.3.2	用自由能判据推导平衡条件	(88)
3.3.3	粒子数不守恒系统	(89)
§ 3.4	平衡的稳定条件	(90)
§ 3.5	单元系的复相平衡	(93)
3.5.1	单元系的相图	(93)
3.5.2	克拉珀龙方程	(95)
3.5.3	蒸气压方程	(97)
§ 3.6	气-液相变 临界点	(98)
3.6.1	实验结果	(98)
3.6.2	范德瓦耳斯气体的等温线	(99)
3.6.3	麦克斯韦等面积法则	(99)
3.6.4	用化学势分析稳定性	(101)
3.6.5	临界点 对应态定律	(102)
§ 3.7	正常-超导相变的热力学理论	(103)
3.7.1	超导态的两条基本性质	(103)
3.7.2	G 与 \mathcal{H} 的关系	(104)
3.7.3	平衡曲线的克拉珀龙方程	(106)
3.7.4	比热在 T_c 点的跃变	(106)
§ 3.8	相变的分类 埃伦费斯特方程	(107)
3.8.1	相变的分类	(107)
3.8.2	埃伦费斯特方程	(109)
§ 3.9	朗道二级相变理论简介	(110)
3.9.1	序参量 对称性破缺	(111)
3.9.2	自由能在临界点附近的展开	(112)
3.9.3	序参量的解 $\mathcal{M}(T)$	(114)
3.9.4	熵	(115)
3.9.5	外磁场不为零(但 $\mathcal{H} \sim 0$) 的情形	(115)
3.9.6	几点说明	(117)
§ 3.10	临界现象和临界指数	(119)
3.10.1	临界指数定义: $\beta, \delta, \gamma, \alpha$	(119)
3.10.2	朗道理论的临界指数	(123)
	习题	(123)

第四章 多元系的复相平衡与化学平衡 热力学第三定律	(126)
§ 4.1 多元均匀系的热力学函数与基本微分方程	(126)
4.1.1 化学变量	(126)
4.1.2 广延量的数学性质 偏摩尔量	(127)
4.1.3 多元均匀系的热力学基本微分方程	(128)
4.1.4 多元均匀系的特性函数	(129)
§ 4.2 多元系的复相平衡	(130)
§ 4.3 化学平衡条件	(131)
4.3.1 热力学观点下的各种化学反应	(131)
4.3.2 化学反应的表达	(132)
4.3.3 化学平衡条件	(133)
§ 4.4 吉布斯相律	(134)
§ 4.5 混合理想气体的性质	(136)
4.5.1 物态方程	(136)
4.5.2 化学势与吉布斯函数	(137)
4.5.3 内能与熵	(138)
4.5.4 吉布斯佯谬	(138)
§ 4.6 理想气体的化学平衡	(139)
4.6.1 质量作用定律	(140)
4.6.2 质量作用定律应用例子	(141)
4.6.3 判断反应进行的方向	(142)
§ 4.7 热力学第三定律	(143)
4.7.1 能斯特定理	(143)
4.7.2 能斯特定理的推论	(146)
4.7.3 绝对熵	(148)
4.7.4 热力学第三定律的三种表述	(150)
习题	(151)
第五章 非平衡态热力学(线性理论)简介	(154)
§ 5.1 非平衡态热力学(线性理论)纲要	(154)
5.1.1 局域平衡近似	(154)
5.1.2 热力学第一定律的推广形式	(155)
5.1.3 局域熵与 U, V, N_i 的关系	(155)
5.1.4 热力学第二定律 熵产生率	(156)
5.1.5 其他守恒定律	(157)
5.1.6 经验规律	(157)
5.1.7 昂萨格倒易关系	(158)

5.1.8	非平衡定态: 最小熵产生率	(158)
§ 5.2	热传导	(159)
* § 5.3	温差电效应	(160)
5.3.1	熵产生率	(161)
5.3.2	热力学流与力的选择	(163)
5.3.3	赛贝克效应: 温差电动势	(165)
5.3.4	佩尔捷效应	(167)
5.3.5	汤姆孙效应	(168)
	习题	(169)
第六章	统计物理学的基本概念	(171)
§ 6.1	统计物理学的研究对象、目的与方法	(171)
§ 6.2	微观状态的经典描写与量子描写	(172)
6.2.1	微观状态的经典描写	(172)
6.2.2	微观状态的量子描写	(173)
§ 6.3	宏观量的统计性质 统计规律性	(177)
6.3.1	宏观量的统计性质	(177)
6.3.2	统计规律性	(178)
§ 6.4	平衡态统计理论的基本假设: 等几率原理	(179)
第七章	近独立子系统组成的系统	(180)
§ 7.1	分布与系统的微观态 最可几分布	(180)
7.1.1	近独立子系统	(180)
7.1.2	粒子按能级的分布 $\{a_k\}$	(180)
7.1.3	分布 $\{a_k\}$ 对应的系统微观状态数 $W(\{a_k\})$	(181)
7.1.4	最可几分布法	(181)
§ 7.2	定域子系统 麦克斯韦-玻尔兹曼分布	(182)
7.2.1	分布 $\{a_k\}$ 对应的系统量子态数 $W(\{a_k\})$	(182)
7.2.2	最可几分布的推导	(183)
7.2.3	$\ln W(\{a_k\})$ 是尖锐成峰的极大	(184)
7.2.4	麦克斯韦-玻尔兹曼分布中参数 α 与 β 的确定	(185)
§ 7.3	二能级系统	(185)
§ 7.4	定域子系统热力学量的统计表达式 熵的统计解释	(188)
7.4.1	内能	(188)
7.4.2	外界作用力	(188)
7.4.3	热量的统计表达式	(189)
7.4.4	熵的统计表达式	(190)
7.4.5	玻尔兹曼关系 熵与微观状态数	(191)

§ 7.5 热辐射的普朗克理论	(193)
7.5.1 热辐射相当于无穷多个简谐振子组成的系统	(194)
7.5.2 频率间隔在 $(\nu, \nu + d\nu)$ 内的振动自由度	(195)
7.5.3 瑞利-金斯公式(经典统计理论)	(196)
7.5.4 普朗克的量子理论	(197)
§ 7.6 固体热容的统计理论	(199)
7.6.1 经典统计理论	(199)
7.6.2 爱因斯坦的量子理论	(200)
7.6.3 德拜理论	(201)
§ 7.7 定域子系的经典极限条件	(204)
7.7.1 定域子系的经典极限条件	(204)
7.7.2 子系配分函数的经典极限	(204)
§ 7.8 负绝对温度	(206)
7.8.1 内能和熵随温度的变化	(206)
7.8.2 平均分布的变化	(207)
7.8.3 S 与 \bar{E} 的关系	(207)
7.8.4 实现负绝对温度的条件	(209)
7.8.5 几点说明	(209)
§ 7.9 非定域子系 费米-狄拉克分布 玻色-爱因斯坦分布	(210)
7.9.1 非定域子系与定域子系的不同	(210)
7.9.2 非定域全同费米子和全同玻色子	(211)
7.9.3 求最可几分布	(212)
7.9.4 几点说明	(214)
§ 7.10 理想玻色气体和理想费米气体热力学量的统计表达式	(215)
7.10.1 理想玻色气体	(215)
7.10.2 理想费米气体	(218)
7.10.3 理想玻色气体和理想费米气体诸公式的统一表示	(218)
§ 7.11 非简并条件 经典极限条件	(219)
7.11.1 非简并条件	(219)
7.11.2 决定非简并条件的物理参数	(221)
7.11.3 非简并条件下热力学量的统计表达式	(224)
7.11.4 非定域子系的经典极限条件	(225)
§ 7.12 麦克斯韦速度分布律	(226)
§ 7.13 能量均分定理	(228)
§ 7.14 非简并理想气体的热力学函数与热容	(231)
7.14.1 一般公式	(231)

7.14.2	单原子分子理想气体	(231)
7.14.3	双原子分子理想气体	(233)
7.14.4	多原子分子理想气体	(236)
7.14.5	简短小结	(237)
§ 7.15	弱简并理想气体的物态方程与内能 统计关联	(238)
7.15.1	弱简并理想玻色气体	(238)
7.15.2	弱简并理想费米气体	(240)
7.15.3	统计关联	(241)
§ 7.16	理想玻色气体的玻色-爱因斯坦凝聚	(243)
7.16.1	弱简并理论用到强简并区产生的问题及改正	(243)
7.16.2	玻色-爱因斯坦凝聚(BEC)	(245)
7.16.3	参数 λ 随 T, ν 的变化	(247)
7.16.4	$p-\nu$ 等温线	(248)
7.16.5	内能 熵 热容	(250)
7.16.6	均匀理想玻色气体 BEC 相变的独特性质	(252)
§ 7.17	超冷稀薄原子气体的玻色-爱因斯坦凝聚	(252)
7.17.1	BEC 转变温度 T_c 凝聚体分数	(253)
7.17.2	凝聚体与非凝聚体的密度分布和动量分布	(256)
7.17.3	热力学性质	(259)
7.17.4	几点说明	(263)
§ 7.18	光子气体	(266)
§ 7.19	强简并理想费米气体	(269)
7.19.1	$T=0\text{ K}$ (费米气体的基态)	(270)
7.19.2	有限温度情形($T \neq 0\text{ K}$)	(272)
7.19.3	电子气体在什么条件下可以看成是“理想气体”?	(275)
§ 7.20	元激发(或准粒子)理想气体	(276)
7.20.1	相互作用多粒子系统低激发态的一般特征 元激发	(276)
7.20.2	液氦(^4He)超流态(液 He II)的元激发及热力学性质	(279)
7.20.3	液 He II 的元激发: 声子和旋子	(279)
7.20.4	液 He II 的热力学性质	(280)
习题		(283)
第八章	统计系综理论	(296)
§ 8.1	经典统计系综的概念	(296)
§ 8.2	刘维尔定理	(298)
§ 8.3	微正则系综	(302)