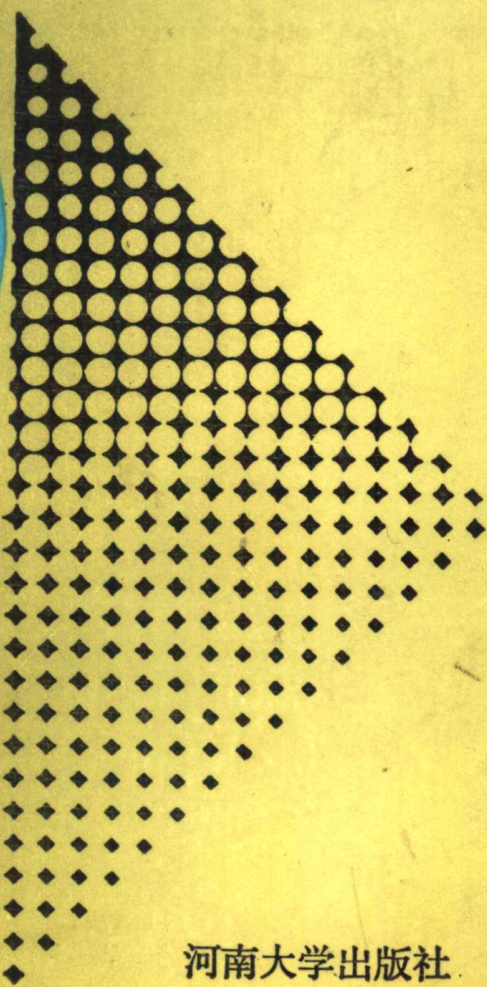
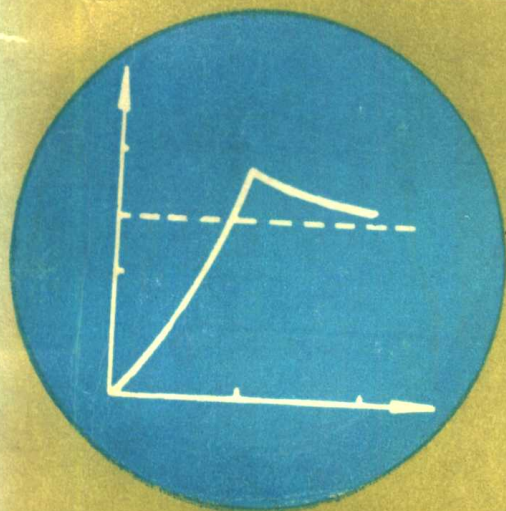


GAODENGXUEXIAO
HANSHOUSHIYONGJIAOCAI

高等学校函授试用教材

热力学及统计物理

李鸿寅 主编



河南大学出版社

高等学校函授试用教材

热力学及统计物理

李鸿寅 主编
陈长文 董詮键 彭圣儒 编
邹邦银 牛宏伟

河南大学出版社

高等学校函授试用教材

热力学及统计物理

主 编 李鸿寅

责任编辑 姜伟林

河南大学出版社出版

(开封市明伦街85号)

河南省新华书店发行

中国科学院开封印刷厂印刷

开本:850×1168 毫米 1/32 印张:11 插页:4 字数:301千字

1988年7月第1版

1988年7月第1次印刷

印数1—6,000

定价:3.00元

ISBN 7-81018-117-3/O·7

内 容 提 要

本书系根据1984年原教育部颁发试行的《中学教师进修高等师范本科物理专业教学大纲》编写的。内容包括：热力学的基本定律、热力学函数及其应用、相平衡和化学平衡、不可逆过程热力学简介、统计物理学的基本概念、玻尔兹曼统计分布、量子统计学、系综理论、涨落理论和非平衡态统计理论简介等十章。每章均有内容提要、小结、思考题和习题。书末附有各章习题的参考答案。全书内容约需面授40学时。带“*”的内容供教学选用或参考。

本书可作为高等师范院校物理专业函授和中学物理教师进修的教材，也可作为夜大学等其他形式成人教育和自学用书，还可作为全日制普通高等师范院校本科物理专业《热力学及统计物理学》课程的教学参考用书。

前 言

随着函授等成人教育事业的蓬勃发展，迫切需要能保证教育质量，体现函授等成人教育特点，适合自学的教材。华中师范大学、华南师范大学、陕西师范大学、广西师范大学、湖南师范大学、湖北大学、河南大学、河南师范大学、陕西教育学院和湖北教育学院十所高等学校，根据原教育部颁发试行的《中学教师进修高等师范本科物理专业教学大纲》，结合各校多年来举办函授和中学教师进修班的实践，合编了物理专业函授系列教材十七门。本书是该系列教材之一。

在编写过程中，我们力图使教材符合培养规格，保证质量，达到全日制普通高等师范院校本科物理专业的科学水平。并在某些内容的编排和公式的推演方法上作了一些新的尝试。

为了使教材体现函授等成人教育的特点，适合于自学，首先，每章都附有提要、小结、思考题和习题，并在书末给出习题参考答案；其次，对于各主要公式，都给出了较详细的推演过程，即使有所删节，也都指明了推演的主要步骤；另外，几乎每节都有单独列出或者含在文内的例题，例题选择较典型全面。并且注意了突破难点和适当联系中学物理教学实际。

本书由河南大学李鸿寅副教授担任主编，参加编写的有李鸿寅（绪论、第一章）、陈长文（第二、十章）、董途键（第三、四章）、彭圣儒（第五、七章）、邹邦银（第六章）、牛宏伟（第八、九章）。

由于我们编写函授教材的经验不足，水平有限，加之时间苍促，书中难免有不少缺点和错误。诚恳希望使用本书的教师和读者批评指正。

十校物理专业函授教材编写组

一九八七年六月

• I •

本书主要物理量所采用的符号

符号	物 理 量	符号	物 理 量
A	系统对外界的功	s	摩尔嫡、量子数
a	范氏修正常数、居里常数	T	热力学温度
B	磁感应强度	t	摄氏温度、时刻
b	范氏修正常数	U	内能、电位
C	热容量	u	能量密度、摩尔内能
C_V	定容热容量	V	体积
C_p	定压热容量	v	速率、摩尔体积
c	摩尔热容量、比热、光速	W	外界对系统的功、微观态数、辐射通量
D	态密度、质量密度		密度
E	系统的能量	X	广义力
\mathcal{E}	电场强度	x	外参量
e	电子电量	Z	配分函数、多方指数
F	自由能	α	定压膨胀系数、拉氏乘子
f	系统的自由度、力	β	定容压缩系数、拉氏乘子
G	吉布斯函数、相格数、简并度	Γ	系统相空间
g	摩尔吉布斯函数	γ	绝热指数
H	含、哈密顿量	ϵ	粒子能量或能级、致冷系数、电动势
\mathcal{H}	磁场强度	η	热效率
h	普朗克常数、摩尔普	θ	温度、特征温度
I	电流强度、转动惯量	κ	等温压缩系数、热传导系数
J	流密度	λ	波长
K	平衡常数、组元数	μ	粒子相空间、焦-汤系数、化学势、磁
k	玻尔兹曼常数		导率、粒子磁矩、折合质量
L	相变潜热、长度	ν	频率、配比系数
l	长度、量子数	ξ	面积
M	磁矩	ρ	概率密度、分布函数
m	质量、量子数	σ	表面张力系数、斯忒藩常数
N	个数	τ	温度、时间
n	摩尔数、粒子数密度、量子数、折射率	φ	相数、相互作用势能
P	电矩、概率	χ	磁化率
p	压强、动量、概率	Ψ	磁通量
Q	热量	Ω	巨热力学势
q	广义坐标、概率	\bullet	圆频率、速度空间体积
R	合适气体恒量、电阻		
r	粒子自由度、位置矢量		
S	嫡		

绪 论

在物理学中,为了研究问题的方便,常把物理现象分为宏观现象和微观现象两大类. 宏观现象一般指的是由大量微观粒子组成的系统整体和场在大范围内所表现出来的现象; 微观现象指的是微观粒子和场在极其微小的空间范围内所发生的现象. 描述宏观现象的物理量称为宏观量,如气体的压强、温度和热容量等; 描述微观现象的物理量称为微观量,如分子的质量和分子的速度等.

热现象是一种宏观现象. 热力学和统计物理学都是研究热现象规律的学科,但是它们所采用的方法是不同的.

热力学是热现象的宏观理论. 它不涉及物质的微观结构,而是从能量转化的观点出发,依据在大量实践中总结出来的几条基本宏观定律,运用严密的逻辑推理而形成一套完整的热现象理论.

热力学的基本定律源于实践,如果某个结论是由热力学定律推出的,而且在推演过程中未曾引入其他假设,那么这个结论必有高度的可靠性. 由于在热力学中不涉及物质的微观结构,因此它所得出的结果常具有普遍的意义. 可靠性和普遍性是热力学的优点.

但是,由于热力学不涉及物质的微观结构,这就使它产生了下列重要缺陷: 首先,它无法对所得的结论作更本质的探讨; 其次,从热力学理论不可能导出具体物质的具体特性. 在实际应用中,往往必须结合具体观测的数据才能得到具体的结果; 另外,它把物质看成连续体,用连续函数表达物质的性质,因而无法解释涨落现象.

统计物理学是热现象的微观理论. 它从组成物质的微观粒子的混乱运动和相互作用出发,认为虽然每个粒子的运动遵从力学

规律，但是物质系统对外所表现的性质，则是整个粒子系统的集体行为，而我们所观测到的宏观量，则是瞬息万变的相应的微量量的统计平均值。它采用统计的方法研究热现象的规律，也就是使用概率分布描述粒子系统的各个状态。这样，统计物理学就从微观状态与宏观状态的联系上，建立起了热现象的理论。

统计物理学可以揭示热现象的微观本质，而且把热力学的几个独立的基本定律归结于一个基本的统计原理，它能阐明热力学基本定律的统计意义，解释涨落现象，从而弥补了热力学的不足。可以说，统计物理学是较热力学更为深入一个层次的学科。

统计物理学也不是十全十美的。因为若从粒子的属性去计算系统的宏观性质，常常会遇到极大的困难，所以统计物理学不得不借助一些简化模型或者采用适合于各种具体问题的近似方法，这就使得它所得到的的一些结果与实际不能完全符合。因而统计物理学不能取代热力学。

总之，热力学与统计物理学之间存在着相辅相成的密切关系，高度可靠的热力学为统计物理学作严格的检验，统计物理学使热力学理论获得更深刻的意义。目前，它们正沿着各自的前沿(不可逆过程热力学和非平衡态统计物理学)向前发展。

在学习本书时要正确而全面地看待热力学和统计物理学，充分注意到它们在对热现象的研究上各有所长的特点。只有如此，才能从两个侧面完整而深刻地了解热现象的规律以及热现象与其他宏观现象之间转化和联系的规律。

目 录

绪论.....	i
---------	---

热 力 学

第一章 热力学的基本定律.....	1
§1.1 热力学的基本概念.....	1
§1.2 温度 物态方程.....	4
§1.3 准静态过程中的功.....	10
§1.4 内能 热量 热力学第一定律.....	14
§1.5 热力学第一定律的应用.....	16
§1.6 循环过程 卡诺循环.....	20
§1.7 热力学第二定律.....	23
§1.8 卡诺定理.....	26
§1.9 热力学温标.....	27
§1.10 克劳修斯不等式 熵.....	30
§1.11 熵增加原理.....	37
小结.....	39
思考题和习题.....	44
第二章 热力学函数及其应用.....	48
§2.1 自由能 焓 吉布斯函数.....	48
§2.2 麦克斯韦关系 特性函数.....	53
§2.3 气体的节流膨胀与绝热膨胀.....	58
§2.4 平衡辐射场的热力学性质.....	62
* §2.5 表面的热力学性质.....	67
§2.6 磁介质的热力学性质 绝热去磁.....	69
§2.7 热力学第三定律.....	72

小结	75
思考题和习题	80
第三章 相平衡和化学平衡	83
§ 3.1 开放系统的热力学基本等式 化学势	83
§ 3.2 系统的平衡条件	88
§ 3.3 单元二相系的平衡 克拉珀龙方程式 相图	95
§ 3.4 气液二相的转变 范德瓦尔斯等温线 临界点	99
* § 3.5 液滴与蒸气的平衡 核心	104
§ 3.6 二级相变	110
§ 3.7 多元复相系的平衡条件 相律	116
* § 3.8 化学平衡	120
小结	127
思考题和习题	131
*第四章 不可逆过程热力学简介	136
§ 4.1 不可逆过程的熵产生率	136
§ 4.2 昂色格倒易关系	141
§ 4.3 温差电效应	142
小结	148
思考题和习题	150

统计物理学

第五章 统计物理学的基本概念	153
§ 5.1 概率理论的基本概念	153
§ 5.2 统计规律 随机变量 概率分布	157
§ 5.3 统计平均值 方差	161
§ 5.4 统计规律性	168
小结	171
思考题和习题	173
第六章 玻尔兹曼统计分布	175
§ 6.1 粒子运动状态的描述	175

§ 6.2	玻尔兹曼统计分布律	163
§ 6.3	热力学公式 熵的统计意义	191
§ 6.4	麦克斯韦速度分布律 等温气压公式	198
§ 6.5	能量均分定理 气体和固体热容量的经典理论	207
§ 6.6	固体和气体热容量的量子理论	212
* § 6.7	负绝对温度状态	221
	小结	227
	思考题和习题	230
第七章	量子统计学	234
§ 7.1	费米-狄拉克分布和玻色-爱因斯坦分布	234
§ 7.2	金属中的自由电子气	244
§ 7.3	光子气体	250
§ 7.4	声子气体	255
§ 7.5	理想玻色气体的性质	263
* § 7.6	白矮星的统计理论	268
	小结	273
	思考题和习题	276
第八章	系综理论	279
§ 8.1	Γ 空间 统计系综	279
§ 8.2	微正则系综	282
§ 8.3	正则系综	289
§ 8.4	正则分布的热力学公式	291
§ 8.5	实际气体的物态方程	297
§ 8.6	巨正则系综	304
§ 8.7	巨正则分布的热力学量	306
	小结	312
	思考题和习题	313
第九章	涨落理论	317
§ 9.1	围绕平均值涨落的准热力学理论	317
* § 9.2	光的散射	323

§ 9.3 布朗运动理论	325
* § 9.4 电路中的电涨落——噪声	329
小结	334
思考题和习题	335
*第十章 非平衡态统计理论简介	337
§ 10.1 玻尔兹曼方程	337
§ 10.2 金属的电导率	342
§ 10.3 玻尔兹曼积分微分方程	344
§ 10.4 玻尔兹曼 H 定理	350
小结	353
思考题和习题	354
习题参考答案	356
附录 I. 供解习题用的物理常数表	362
附录 II. 常用的级数展开公式	362
附录 III. 常用的定积分公式	363
附录 IV. 与本书有关的几个数学问题	367
参考书目	370

第一章 热力学的基本定律

本章将系统介绍热力学第零定律、第一定律和第二定律以及温度、内能和熵等基本概念。在复习《热学》课程中有关内容的基础上作适当提高。

§ 1.1 热力学的基本概念

一、系统 外界

为了探索热现象的规律，我们需要从广袤的物质世界中选定某一个有限的、宏观的部分作为研究对象，这一研究对象就被称为热力学系统或者简称为系统，所有与系统相互作用着的其余物体或物体系即被称为系统的外界或者简称为外界。

我们知道，物体是由大量微观粒子（可以是原子、分子、电子等）构成的。既然热力学系统是物质世界中一个有限的、宏观的部分，那么，热力学系统必然包含大量数量的微观粒子，因而具有极大数目的力学自由度，而且在空间和时间上都具有宏观的尺度。

按照系统各部分的物理、化学等性质均匀与否，可以把系统分为均匀系统和非均匀系统两类。我们主要研究均匀系统，对于非均匀系统，常把它划分为有限个均匀的部分分别研究之。

按照系统与外界相互作用的情况，可以把系统分为以下三类：与外界没有任何作用的系统称为孤立系统；与外界只有能量交换但没有物质交换的系统称为封闭系统；与外界既有能量交换又有物质交换的系统称为开放系统。需要指出，自然界中并不存在真正的孤立系统，当系统与外界的相互作用可以忽略时，就可以把它近似看作孤立系统。

二、热力学平衡态 状态参量

经验告诉我们,只要经过足够长的时间,一个孤立系统终将会达到某一确定的状态,此后,它的宏观性质不再随时间变化.我们把孤立系统的宏观性质不随时间变化的状态,称为热力学平衡态或简称为平衡态.不符合以上条件的状态称为非平衡态.需要指出,对于封闭系统和开放系统来说,只要有恒定的外界作用,系统经过一定的时间后也可以达到其宏观性质不随时间变化的状态,系统的这种状态称为稳恒态,与系统的平衡态是不同的.

当系统处于平衡态时,虽然其宏观性质不再随时间发生变化,但是,从微观的角度看,组成系统的大量微观粒子仍然是永不停息地运动着,只是这些微观粒子运动的平均效果不变而已.所以热力学平衡态是一种动态平衡,常称之为热动平衡.

系统完全不受外界影响,因而其宏观性质保持绝对不变的情况在实际中是不存在的.平衡态是一个理想化的概念,是在一定条件下对实际情况的概括和抽象.例如,在较短时间内,可以把状态变化极为缓慢的系统所处的状态看作是平衡态,这样处理问题有重要的实践意义.

由于系统处于平衡态时其宏观性质不再随时间改变,所以就可以用一组具有确定数值的宏观物理参量来标志系统平衡态的特征.系统处于不同的平衡态时,这些宏观物理参量的数值一般也不相同.我们把这些宏观物理参量称为状态参量.

依据状态参量的性质,可以把状态参量分为热学参量、力学参量、几何参量、化学参量和电磁参量等,它们分别从热学、力学、几何学、化学和电磁学等几个不同的侧面去描述系统的平衡态特征.例如,对于处在外电场中且密闭在一定体积的容器中的化学纯的气体系统,我们就可以用气体的温度(热学参量)、压强(力学参量)、体积(几何参量)、摩尔数(化学参量)和电场强度(电磁参量)

等去描述气体系统的状态。

还可以把状态参量划分为内参量和外参量两大类。内参量表征系统内部的状态，它决定于组成系统的大量微观粒子的热运动的状况，是系统本身的宏观物理特性；外参量则表征加在系统上的外界条件。例如，对于被活塞封闭在气缸中的气体系统来说，气体的摩尔数、温度和压强是内参量；而活塞的位置（因而也就是气体系统的体积）和作用在气体上的电、磁场强度则是外参量。

既然各类状态参量都是从某一个侧面去描述同一系统的同一个平衡态，那么，这些状态参量就不可能全部是独立的。我们可以根据问题的性质和应用的方便选择其中某几个状态参量作为独立变量，而系统的其它宏观物理性质就都可以表达为它们的函数，并称之为状态函数。独立参量的数目由系统的性质和外界条件来决定。例如，对于固定质量的某种气体、液体或各向同性的固体等均匀系统，在没有外力场的情况下，只需两个独立参量就能完全确定这种均匀系统的平衡状态。

三、广延量 强度量

有时，为了研究和分析问题的方便，还把宏观物理参量分为广延量和强度量两类。

当系统处于平衡态时，我们可以把系统划分为有限个任意的宏观的小部分。当然，这些小部分仍然处于平衡态。如果一个宏观物理参量对于系统整体的数值，等于该参量的每个小部分的数值之和，则称它为广延量，或者可加量。例如，系统的摩尔数、体积和内能都是广延量。如果一个宏观物理参量对于系统整体的数值与该参量在每个小部分的数值都相等，则称它为强度量，或者不可加量。例如，系统的温度和压强都是强度量。

以后，我们会遇到一些与广延量和强度量有关的公式，分析这些公式将会看到：广延量的的代数和仍然是广延量；然而广延量

与强度量的乘积却具有广延量的性质。

§ 1.2 温度 物态方程

一、温度

温度是描述系统平衡态性质的重要参量。温度概念是在热力学第零定律的基础上建立起来的。

设有两个已经各自达到平衡态的系统 A 和 B ，它们彼此之间原来是热绝缘的，现若使它们发生热接触，即在二系统之间发生热交换，但却不发生物质交换也不相互作用宏观功，一般说来，这两个系统原来的平衡态都要发生变化，而且，经过足够长的时间后，它们将达到一个共同的新的平衡态。这时，我们就说 A 、 B 两个系统互为热平衡。如果热接触后两个系统原来的平衡态都不发生变化，则说明它们在热接触以前就已经互为热平衡了。通过大量实验可以总结出有关热平衡的如下规律：如果 A 、 B 两个系统都分别与第三个系统互为热平衡，则 A 、 B 两个系统必互为热平衡。我们把这一规律称为热力学第零定律或热平衡定律。

热力学第零定律的确立，说明了互为热平衡的热力学系统必定有一个共同的宏观物理性质，这个性质保证热力学系统进行热接触时能够达到热平衡。为了描述这一性质，我们把决定一个系统是否与其他系统处于热平衡的物理量称为温度，而且认为一切互为热平衡的系统具有相同的温度。若使互为热平衡的几个系统脱离热接触，实验指出，每个系统的平衡状态并不发生变化，这说明，温度是系统本身的内在性质的反映。由《热学》中的分子运动论可知，温度反映了平衡态下系统内大量分子的热运动的剧烈程度。

热力学第零定律给设计温度计、科学地计量温度提供了理论依据。它告诉我们，在比较任意两个系统的温度时，可以选第三个

系统作为衡量标准，让第三个系统分别与相比较的两个系统进行热接触并达到热平衡，观察第三个系统状态的变化情况，就可以对相比较的两个系统的温度高低作出判断。被选作衡量标准的第三个系统即被称为温度计。

为了给温度以定量的表示，还需要建立温标，即给出温度的单位和数值的表示方法。

建立温标，需要做以下三方面的工作：首先，要选择一种用以测量温度的物质（称为测温物质），并且选定该物质的一个随温度发生显著变化的宏观性质（例如体积、压强、电阻等，并称之为测温参量）来标志温度。其次，规定测温参量随温度的变化关系。最后，选择某种物质的易于再现的一个或几个特定的状态作为标志温度的标准状态（称为标准温度点），并规定其温度的数值。前二项工作属于规定测温依据，后一项工作属于规定标度方法，每一种温标都包括测温依据和标度方法两个方面。

下面简单介绍理想气体温标。以气体作为测温物质的温度计称为气体温度计。气体温度计可分为定容气体温度计和定压气体温度计两类。定容气体温度计保持气体的体积不变，以气体的压强作为测温参量。定压气体温度计保持气体的压强不变，以气体的体积作为测温参量。1954年第十届国际计量大会规定选择纯水的三相点作为标准温度点，并严格定义它的温度为273.16K（开尔文，Kelvin），还定义水的三相点温度的 $\frac{1}{273.16}$ 为“1K”。

在理想气体温标中规定测温参量（体积或压强）与温度成正比例关系。

若用 p_{tr} 和 V_{tr} 分别表示在水的三相点时，定容气体温度计测温泡内气体的压强和定压气体温度计测温泡内气体的体积，用 p 和 V 分别表示与待测温系统达到热平衡时，定容气体温度计测温泡内气体的压强和定压气体温度计测温泡内气体的体积，则定