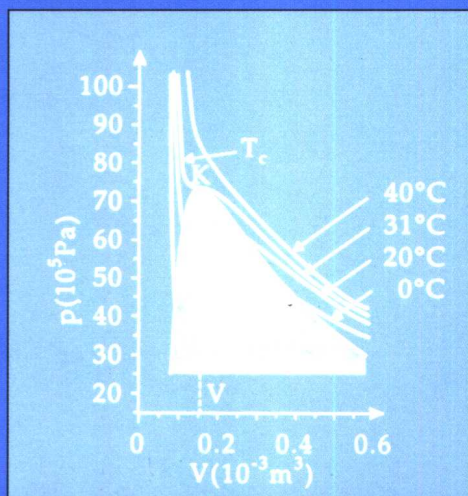


[德] W. 顾莱纳 L. 奈斯 H. 斯托克 著

» **T**HERMODYNAMICS
AND STATISTICAL MECHANICS

热力学与统计力学

钟云霄 译 张启仁 审校



 北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

 Springer

责任编辑\张萍 王原
封面设计\张虹

THERMODYNAMICS AND STATISTICAL MECHANICS

热力学与统计力学

本书包括四个部分。在热力学中讲述了状态量、平衡等基本概念和热力学第一、第二定律，相变和化学反应，热力学势；第二部分统计力学论述了熵的统计意义和微观态统计理论，微正则、正则和巨正则系综理论，玻耳兹曼统计的应用；第三部分量子统计详述了密度算符，多粒子波函数，理想量子系统，理想玻色气体及其在黑体辐射、基尔霍夫定律和格点振动中的应用，理想费米气体及其在凝聚态物理、天体物理和核物理中的应用，相对论玻色和费米气体及其在粒子物理中的应用；在最后的实际气体和相变部分中介绍了实际气体和维里展开，相变的分类以及伊辛-海森伯模型。本书列举了大量实际例子，特别有助于学生学会应用理论知识处理实际科研问题的方法，引导他们进入物理研究领域。

本译丛是专为有志于物理学研究这一艰深理论的人们准备的，第一辑包括：

- ◆热力学与统计力学
- ◆量子力学：导论
- ◆量子力学：对称性
- ◆量子电动力学

ISBN 7-301-04998-6



ISBN 7-301-04998-6/O · 0507

定价：40.00元

热力学与统计力学

[德]W. 顾莱纳, L. 奈斯, H. 斯托克 著

钟云霄 译, 张启仁 审校

北京大学出版社
北 京

著作权合同登记 图字:01-2001-2160 号

图书在版编目(CIP)数据

热力学与统计力学/(德)顾莱纳,奈斯,斯托克著;钟云霄译. -北京:北京大学出版社,2001.12

ISBN 7-301-04998-6

I. 热… II. ①顾…②奈…③斯…④钟… III. ①热力学②统计力学 IV. 0414

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 095481 号

Originally published in under the title:

“Thermodynamik und Statistische Mechanik” by Walter Greiner, Ludwig Neise, Horst Stöcker

Copyright © Verlag Harri Deutsch, 1987

Translated from the English edition:

Thermodynamics and statistical mechanics

Copyright © Springer-Verlag New York, Inc., 1995

All Rights Reserved

本文德文版《理论物理第四卷:量子力学》由 Verlag Harri Deutsch 出版。英文版由 Springer-Verlag 出版。中文版由 Springer-Verlag 授权北京大学出版社出版

书 名:热力学与统计力学

著作责任者:[德]W.顾莱纳 L.奈斯 H.斯托克著 钟云霄译

责任编辑:张萍 王原

标准书号:ISBN 7-301-04998-6/O·0507

出版者:北京大学出版社

地 址:北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

网 址:<http://cbs.pku.edu.cn>

电 话:出版部 62752015 发行部 62754140 编辑部 62752032

电子信箱:zpup@pup.pku.edu.cn

排 版 者:兴盛达打字服务社 62549189

印 刷 者:中国科学院印刷厂

发 行 者:北京大学出版社

经 销 者:新华书店

787毫米×1029毫米 16开本 25.25印张 550千字

2001年12月第1版 2001年12月第1次印刷

定 价:40.00元

中译本序

这套理论物理丛书的目的 在于由浅入深地引导学生, 最终获得本领域的渊博知识。当然, 它们也可用作科学 研究人员的参考书或帮助准备讲演的资料。它们是由作者在美因河畔法兰克福哥德大学理论物理研究所的教学讲义的基础上发展而成。丛书开始是经过多年改进的德文版。许多次德文版后, 整套丛书被译为英文, 且正在出法文版和日文版。

作者特别高兴中文版即将问世。希望丛书能像在世界其他地方那样也有益于中国学生和科学工作者。作者非常感谢中文版的问世, 并且特别引以自豪, 因为这里有中国和德国物理学家的长期合作。来自中国(北京、上海、兰州、……)不同大学和研究所的教授、博士后和学生访问过法兰克福的理论物理研究所, 并在此作过研究工作。

我们很高兴亲身体验到来自中国的年轻科学家的出色教育并希望中国的学生和教授们同样喜欢这套丛书, 希望在这个伟大的国度里找到许多朋友。

法兰克福哥德大学的理论物理课程包括: 理论力学 I (第一学期), 理论力学 II (第二学期), 经典电动力学(第三学期), 量子力学 I (第四学期), 量子力学 II——对称性和相对论量子力学(第五学期), 和热力学与统计力学(第五或第六学期)。研究生课程自量子力学 II 和热力学与统计力学开始, 继以量子电动力学, 规范理论与弱作用, 量子色动力学, 和其他关于核和固体理论以及宇宙学等更为专门的课程。

这套丛书现在已到德文第四版。许多年来不少学生和合作者作出习题和例题。我们欣赏 Steffen A. Bass, Adrian Dumitru, Dirk Rischke(现在哥伦比亚大学)和 Thomas Schönfeld 的热心奉献。Astrid Steidl 为本丛书作图。对此我们表示衷心的感谢。我们还要感谢丹麦 Aarhus 大学 Jes Madsen 教授和挪威 Bergen 大学 Laszlo Csernai 教授对正文和例题提出的宝贵意见。我们特别感谢 Fort Collins 科罗拉多州立大学的 Martin Gelfand 教授和他的学生们提醒我们注意一些物理问题。

最后我们要感谢纽约斯普林格出版社, 特别是 Hans-Ulrich Daniel 博士和 Thomas von Foerster 博士的鼓励和耐心, 以及 Margaret Marynowski 女士的熟练编辑。我们特别要感谢张启仁教授(北京大学)和潘欧嘉博士(北京大学出版社)组织翻译和编辑中文版。

顾莱纳

1998 年 1 月 14 日于美因河畔的法兰克福

中译本审校者序

顾莱纳教授及其同事们所著的理论物理丛书中文版即将问世。这是中德文化交流的一件大事,对我国理论物理的教学和研究必将有所促进。

瓦尔特·顾莱纳教授是世界知名的理论物理学家,在原子核物理、原子物理、场论和粒子物理的广大领域都有独特的、首创的和系统的贡献。他领导下的法兰克福哥德大学理论物理研究所是一个出成果、出人材、具有世界影响的研究集体。在这个集体的长期努力下,相对论量子力学中的克莱恩(Klein)佯谬及其影响终于得到彻底的理解。在此基础上他们对巨核(Giant Nuclei)超临界电荷可能引起的真空衰变作了系统的理论研究,并提出了用重离子碰撞中形成的短暂的巨核分子态对真空衰变进行实验研究的方法。虽然由于实际的复杂性,这方面的研究仍在继续进行,他们的理论贡献无疑为此问题的最终解决奠定了基础。在壳效应可能导致超重核的问题上,顾莱纳和他所领导的集体也是最早和最系统的研究者之一。他们还首先预言了集团放射性,这种新型放射性正被实验证实。他们还对重离子碰撞中骇波的形成和发展作过系统研究,指出这是压缩和加热核物质的关键机制,这也被实验所证实。在这些具体的研究中他们还建立了一些理论模型,如广义集体模型,被称为格诺埃斯-顾莱纳(Gneuss-Greiner)模型,和双中心壳模型;也发展了一些独特的计算方法,如双中心狄喇克方程的数值解法等。以下数字可能说明一些问题。这个集体有顾莱纳署名的论文在 600 篇以上,会议报告和评述论文 150 篇以上,讲演 300 篇以上。

顾莱纳还是一个教育家,在指导众多的研究生和年轻的研究工作者的同时长期坚持讲授基础理论课。在他指导下获得博士学位的超过 150 人,其中 39 人在世界各地的大学中已成为教授和学术领导。他与合作者所著的教材和专著超过 10 本,这些书在更大范围内发挥着培养年轻人的作用。

用经验丰富、硕果累累来形容顾莱纳的科学研究和教育工作实不为过。这使我们相信将他和其同事们所著的理论物理丛书翻译成中文将有益于我国年轻物理学家的培养。

顾莱纳教授还是中国人民的朋友,多年来他特别支持中德合作。许多中国学者和学生曾到他领导的研究所工作,他也曾多次来华访问讲学,并被聘为北京大学客座教授。在这套丛书的翻译过程中他还把最近教学中作的一些修改寄来。这意味着中译本将是这套丛书的最新版本。

张启仁

1998 年 4 月 8 日于承泽园

前 言

热力学与统计力学是法兰克福大学理论物理课程的一部分, 本书包含了这部分课的讲授内容. 对物理系的学生, 这些内容在第五或第六学期学习, 此前已学过的有理论力学 I (第一学期)、理论力学 II (第二学期)、经典电动力学 (第三学期)、量子力学 I (第四学期) 和量子力学 II — 对称性及相对论量子力学 (第五学期). 研究生的课程从量子力学 II 及统计物理开始, 接着是量子电动力学, 弱相互作用的规范理论, 量子色动力学, 以及其它原子核、固体、天体等更专门性的课程.

正像在其它课程里提到的那样, 我们把热力学与统计物理以归纳的方法呈现出来, 这种方法最接近于物理学家研究工作中的方法逻辑. 即从观察到的一些关键的实验出发, 形成理论的框架, 在获得基本方程式后, 再从理论上探索新的现象.

本书的第一部分是热力学基础, 它广泛应用于物理、化学及工程中. 为了引导读者对这一广阔领域的了解, 引进了大量各种各样的例子及应用, 并详尽描述了相应的数学工具. 重点放在对宏观过程的微观理解和描述. 这部分内容是温度及熵 (熵在本书的第二部分将有更详尽的讨论) 的统计描述、热机、相变及化学反应.

第二部分安排统计力学, 引进了微正则、正则以及巨正则系综并且说明了它们的各种应用 (理想的和实际的气体、涨落、顺磁质以及相变).

第三部分为量子统计, 从理想的量子气体开始, 我们讨论了费米以及玻色气体, 并介绍了它们的大量应用, 从固体物理到天体物理 (中子星和白矮星)、核物理 (原子核, 强子物质以及对夸克胶子等离子体的相变).

本书的最后部分为实际气体及相变的介绍. 迈尔 (M. G. Mayer) 的团展开和伊辛-海森伯 (Ising-Heisenberg) 模型是这一挑战性的新领域的科学探索的基础.

现在这些讲义已经是德文第三版了, 在这些年里, 很多学生及同事帮助作了练习和例子的说明. 对英文的第一版我们很高兴得到 Steffen A. Bass, Adrian Dumitru, Dirk Rischke (现在在哥伦比亚大学) 以及 Thomas Schonfeld 等人的热情帮助. Astrid Steidl 小姐帮助画图. 对这些帮

助,我们表示衷心的感谢.

最后,感谢纽约 Springer-Verlag 出版社,特别是 Hans-Ulrich Daniel 博士及 Thomas Von Foerster 博士的耐心和支持,以及 Margaret Marynowski 女士对本书英文版的熟练的打印.

目 录

第一部分 热力学

第 1 章 平衡与状态量	(3)
引言.....	(3)
系统、相以及状态量	(4)
平衡与温度——热力学第零定律.....	(6)
理想气体分子运动论.....	(9)
压强、功和化学势.....	(11)
热与热容量	(14)
实际气体的状态方程	(15)
比热	(17)
状态的变化——可逆与不可逆过程	(19)
恰当微分与非恰当微分、线积分.....	(21)
第 2 章 热力学定律	(28)
第一定律	(28)
卡诺过程和熵	(31)
熵和热力学第二定律	(34)
插入：熵及第二定律的微观解释	(36)
整体与局域平衡	(42)
热机	(43)
欧拉方程与吉布斯-杜哈姆关系	(48)
第 3 章 相变和化学反应	(52)
吉布斯相律	(52)
相平衡与麦克斯韦等面积法则	(56)

质量作用定律	(59)
热力学定律的应用	(67)
第 4 章 热力学势	(70)
熵极大原理	(70)
熵和内能作为热力学势的函数	(71)
勒让德变换	(73)
自由能	(76)
焓	(79)
自由焓	(83)
巨位势	(88)
所有变量的变换	(89)
麦克斯韦关系式	(89)
雅可比变换	(95)
热力学稳定性	(98)

第二部分 统计力学

第 5 章 微观状态数 Ω 与熵 S	(101)
基础	(101)
相空间	(102)
熵的统计定义	(105)
吉布斯佯谬	(108)
量子力学计算 Ω	(111)
第 6 章 系综理论及微正则系综	(117)
相空间密度、各态历经假设	(117)
刘维定理	(119)
微正则系综	(121)
熵作为一个系综平均值	(123)
不确定函数	(124)
第 7 章 正则系综	(131)
吉布斯校正因子的普遍基础	(135)

无相互作用的粒子组成的系统·····	(140)
用系综平均计算可观察量·····	(146)
微正则系综与正则系综之间的联系·····	(154)
涨落·····	(158)
维里定理与能均分原理·····	(160)
进一步了解:正则系综作为所有可能分布的平均值·····	(165)
第 8 章 玻尔兹曼统计的应用 ·····	(172)
玻尔兹曼统计中的量子系统·····	(172)
顺磁质·····	(177)
两能级系统中的负温度·····	(184)
具有内部自由度的气体·····	(186)
相对论理想气体·····	(193)
第 9 章 巨正则系综 ·····	(199)
巨正则系综的涨落·····	(206)
 第三部分 量子统计	
第 10 章 密度算符 ·····	(213)
基础·····	(213)
纯态与混合态·····	(216)
密度矩阵的性质·····	(220)
量子统计的密度算符·····	(223)
第 11 章 多粒子波函数的对称性质 ·····	(236)
第 12 章 理想量子系统的巨正则描述 ·····	(246)
第 13 章 理想玻色气体 ·····	(260)
超相对论玻色气体·····	(269)
第 14 章 理想费米气体 ·····	(282)
简并的费米气体·····	(287)

补充: 自然单位	(318)
第 15 章 相对论玻色气体与费米气体的应用	(321)
在大爆炸以及重离子碰撞中的夸克-胶子等离子体	(321)
第四部分 实际气体和相变	
第 16 章 实际气体	(333)
吸收理论: 迈尔's 集团展开	(336)
维里展开	(344)
第 17 章 相变的分类	(346)
对应态定律	(351)
临界指数	(353)
相变举例	(354)
第 18 章 伊辛和海森伯模型	(364)
索引	(381)

第一部分

热 力 学

第 1 章

平衡与状态量

引言

在理论物理系列课程中，本书在理论上描述的是大量粒子所组成的系统。这种大量粒子所组成的系统在自然界到处存在：如在气体、液体、固体和等离子体中的分子与原子（其中大部分我们每天都碰到），又如半导体和金属中的电子量子气体。

在燃尽的太阳（白矮星）中，人们可以发现电子气体与核物质（在中子星中心以及在超新星爆发中也能找到它们），这些核物质由大量中子与质子组成。我们的宇宙是从轻子、夸克和胶子等大量粒子的系统经“大爆炸”而诞生的。

在下面我们将看到，这些完全不同的体系都遵从共同普遍的物理定律。尤其是，我们将讨论这些多粒子体系在热力学平衡时的性质。并特别着重引进统计力学的微观观点。尽管如此，经典的宏观热力学并不因此而逊色，因为热力学的概念是很普适的，并具有与特殊物理模型无关的广泛性，因此它们能应用于很多物理领域和工程科学中，并有极大的重要性。

热力学的工作是尽可能清楚地定义适当的物理量（状态量），这些物理量能描述物质的宏观性质，即所谓的宏观状态；并把这些状态参量用普遍证实了的方程（物态方程以及热力学定律）联系起来。从日常的经验出发，建立与所考虑的特殊物理体系无关的并得到确证的关系式。这些关系式就是公理性的热力学定律。因此首先，我们必须定义一定的状态量去形成和证实热力学定律，即能量定律与熵定律。这些定律被一些从经验中建立的状态量之间的关系式所补充，这些关系就是物态方程，它们只对特殊体系有效。这样就足够可以分出几个状态量来，称为状态变量，其它的状态量就可以惟一地确定。热力学不能解释为什么一个系统能用一个确定的物态方程来描述，它只对具有一定的物态方程的物理量作出要求。对解释确定的普遍联系，只要知道有状态方程存在（即使人们并没有给出明确的形式）就很有价值了。

总而言之，由于热力学的基础仅仅是几条经验规律，因而它具有很大普遍性，同时也使它

具有很大的限制。状态量是借助于如何去测量它们而唯象地定义的。热力学不能给出在微观水平上的有关理由和解释，微观的理由和解释依赖于物理模型。热学中的重要概念只有借助统计物理才能作出明确的解释，分子的热运动不是热力学的课题。然而，有些时候，我们只有预知属于微观领域的观点才能理解某些概念。上面已经提到过，我们关心的是平衡状态，因此我们要明确地定义平衡态这一基本概念并与稳定和非平衡态分清楚。在这样的定义限制下，平衡态热力学不能去描述随时间变化的过程。然而，对平衡态作一简单比较，就可以确定一过程究竟能否发生。这里对状态的微小变化的概念得到广泛的应用。在热力学中，常常处理函数而不是一个变量，因此我们将经常运用微分与线积分。我们在深入其物理基础时，不会碰到太繁的数学问题。很多学生认为热力学抽象而且枯燥。因而像本丛书中的其它卷一样，本书也包括了大量著名的例子与习题，这些例子与习题将阐明热力学的基本概念。

系统、相以及状态量

热力学系统的概念需要进一步阐明。我们定义热力学系统为一具有任意量的物质，它的性质能惟一且完全地被一定的宏观参量所描述。这些物质被物理墙壁与周围分开，若我们进一步对墙壁（即容器壁）作出特殊要求，可以分为：

a. 孤立系统

这样的系统与周围没有任何相互作用。容器壁不渗透任何形式的能量与物质。对这样的系统总能量 E （力学的、电学的等等）是一守恒量并可以用来显示宏观状态的特性。其粒子数 N 与体积 V 也具有相同的性质。

b. 闭合系统

可以与周围交换能量，但不能交换物质。这样，能量不再是守恒量。当系统与周围交换能量时，系统的实际能量将会出现涨落。因此，一闭合系统与周围平衡时，系统的能量将表现为与系统及周围的温度有关的平均值。可以用温度加上粒子数 N 及体积 V 来描述宏观状态。

c. 开放系统

这样的系统与周围能够交换能量与物质。因此能量与粒子数均不是守恒量。假如一开放系统与周围处在平衡状态，则其平均能量与平均粒子数将与温度及化学势（下面定义）密切相关。可以用温度及化学势来描述宏观状态。

显然，孤立系统是理想化的系统，严格讲，一实际系统与周围交换能量是不可避免的。然而，利用很好孤立的容器（如杜瓦瓶），孤立系统可以近似地实现。

若一系统的任一部分的性质都相同，则该系统称为均匀系统，若系统在一定的界面上有突

变, 则该系统称为不均匀系统. 把不均匀系统的均匀部分称为相, 而分界面称为相边界. 这种系统的典型例子是一闭合容器中的水、水蒸汽和空气, 它的相边界就是水的表面. 两边分别称为气相(水蒸汽和空气)和液相(水). 在某些情况, 一个系统的宏观性质与相界面的大小(以及形状)有关. 如上面的例子中, 水是覆盖了整个容器的底部还是形成小水滴(雾), 其宏观性质是不同的.

描述系统的宏观量被称为状态量, 除了能量 E 、体积 V 、粒子数 N 、熵 S 、温度 T 以外, 还有压强 P 和化学势 μ , 以及电荷、偶极矩、折射率、粘滞性、化学成分和相边界形状等. 而微观的性质, 如粒子的位置与动量, 不是如上定义的状态量. 下面我们将看到(参考吉布斯相律), 惟一确定热力学状态的必要的状态量的数目, 与系统的相数密切关系. 只需选择少数几个状态量(状态变量)就足以确定热力学系统的状态, 而所有其它的状态量为这些状态变量的函数. 联系状态量之间的关系式称为状态方程. 一个系统的状态方程用经验方法确定. 为此, 常常用状态变量的多项式来表示状态方程, 多项式的系数就由实验确定. 必须了解, 这种从经验中获得的状态方程只是状态变量在有限范围内才合理. 例如我们在本课程中常用的理想气体, 它常用作实际气体的模型, 但只能在密度很低的情况下适用.

通常, 我们要区分两类状态量.

a. 广延量(可加量)

这种量, 与体系中的物质量, 也就是粒子数或质量成正比. 典型的广延量是体积和能量. 一个不均匀系统的广延量由各单独相的广延量相加而组成. 因此, 一个包含水、蒸汽和空气的容器的体积是液相和气相的体积之和. 热力学(包括统计力学)中最具有特征的广延量是熵, 它密切关系着一状态的微观概率.

b. 强度量

这种量与质量的多少无关, 并且对体系各相没有相加性. 可以假定它们对不同的相具有不同的值, 但这并不是必要的. 例如, 折射率、密度、压强、温度等等. 强度量还可以区域性地确定, 即它们可以随空间变化. 例如, 大气的密度, 在地球表面最大, 随着高度渐渐变小. 海水压强, 随着深度逐渐增加.

在这里, 我们的讨论限制在强度量不随空间变化的问题上. 去定义强度量随空间变化需要附加的方程(例如流体力学方程)或用进一步的状态方程(对它们的起源还没有确切的知识). 我们常常把广延量转换成物理性质相同的强度量来处理. 例如, 能量、体积、粒子数都是广延量, 而单位体积的能量(能量密度)或一个粒子的平均能量以及一个粒子的平均容积就是强度量. 广延量正比于体系的大小(若强度量不变和忽略表面效应), 但这对体系的热学性质并不产生新的意义.