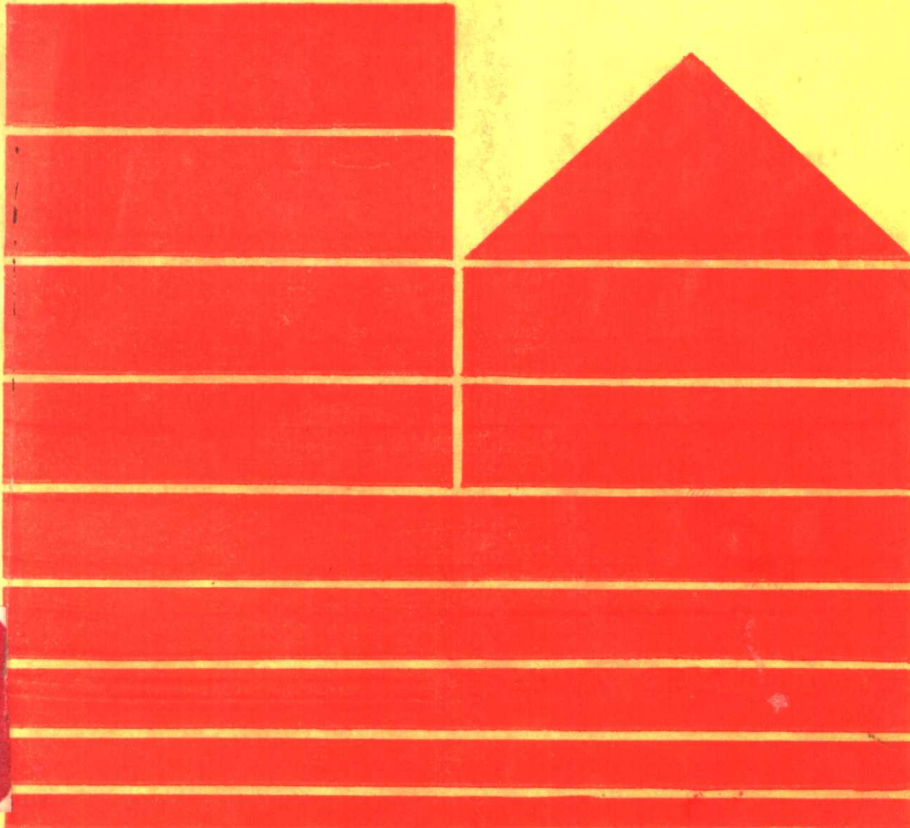


统计热力学

[美] CHANG L. TIEN 著
JOHN H. LIENHARD

顾毓沁 译
过增元 校



清华大学出版社

统计热力学

〔美〕 田长霖 J.H.林哈特 著

顾毓沁 译

过增元 校

清华大学出版社

内 容 简 介

本书是近代工程专业的“统计热力学”入门书。书中复述了经典热力学的基本概念，简介了量子力学的基础知识，着重讲述了统计热力学的主要内容，并概述了它在近代工程问题中的应用。全书共分12章，各章均有例题和习题。

本书可作为近代工程专业大学生和低年级研究生教材，也可供有关科技人员自学参考。

Statistical Thermodynamics

Revised Printing

Chang L. Tien John H. Lienhard

HEMISPHERE PUBLISHING CORPORATION

1 9 7 9

统 计 热 力 学

〔美〕田长霖 J. H. 林哈特 著

☆

清华大学出版社出版

（北京 清华园）

北京昌平县印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

☆

开本：787×1092 1/32 印张：14 字数：310千字

1987年10月第1版 1987年10月第1次印刷

印数：00001—4800

统一书号：平装15235·321 定价：平装2.30元

精装15235·324 精装3.80元

中译本序言

我们很高兴得知我们合著的《统计热力学》中文翻译本将在中国出版。在这里，我们要特别感谢顾毓沁副教授的精心翻译，过增元教授的细致校核，以及清华大学出版社的印刷出版。

多年来，统计热力学一直是学物理、化学的一项基本课目。随着技术科学的突飞猛进，已使现代的技术科学研究人员和工程师必须对统计热力学有一定程度的认识及了解，这也是我们最初写这本书的宗旨。

现在中国正在大力推动科技现代化，这本中译本的出版正符合这个要求，是有它一定的意义的。我们深深希望它的出版能为中国技术科学现代化尽绵薄之力。

田长霖 J. H. 林哈特

1985年1月21日

1046 12/01

译 者 的 话

本书是美国加利福尼亚大学(伯克利)副校长,我国清华大学名誉教授 C. L. Tien 和肯塔基大学 J. H. Lienhard 所著的统计热力学教科书。本书取材广泛,系统地叙述了统计热力学的基本概念,并介绍了有关的工程应用。全书论述深入浅出,并附有例题、习题和参考书目,使具有高等数学和热力学基础知识而不具备较高近代物理水平的读者能顺利地参考学习。

随着当代科学技术的发展,除了基础学科的科技工作者外,技术学科和工程学科的科技工作者也需要学习理论物理的有关理论和思想方法,本书正是一本适应这种需要的统计物理学入门用书,可以作为技术学科和工程学科专业的大学本科生和研究生的教学参考书。

由于译者水平所限,译文中难免有不少错误或不妥之处,诚恳地希望得到广大读者的批评指正。

译 者

1984年9月于北京清华园

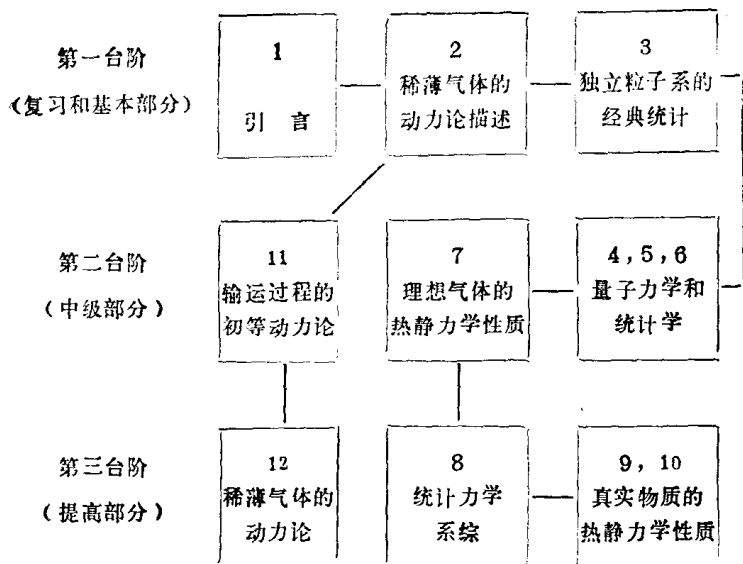
前 言

本书是为近代工程专业的大学生和低年级研究生学习统计热力学入门而用。我们设想学生至少学过热力学的引论性课程，但不一定要学过近代物理学，他们可不具备更高的物理学水平。我们也不认为，他们已修过统计学课程或已具备能从事高级工程工作所必须的数学基础。这样的学生，对于量子力学和近代物理的概念，即使能学得十分快，也还必须从头学起。

近七年来，我们先写出讲义，然后把它们改编为本教科书。本书是在加利福尼亚大学（伯克利）（University of California at Berkeley），波尔曼的华盛顿州立大学（Washington State University at Pullman）以及列辛顿的肯塔基大学（University of Kentucky at Lexington）密切配合下写成的。

我们所采用的方法是随着课程进展逐步提高教学的台阶。十二章内容按三个教学台阶的基本课目组合，顺序安排如下页表。

前三章用来奠定初步的基础以及提出以后各章内容所用的术语。我们的经验是这些内容不该进行得太快。第4和第5章主要包括所需要的初等近代物理课程中已涉及的内容。要根据班级的情况来决定怎样进行这部分内容。第6章和第7及11章的大部分用来介绍统计热力学的办法。根据学生的水平来决定在一个学期的课程内包含8、9、10和12章中提到的部分或全部附加内容和其应用。



讲授本课程有以下目的：让学生了解统计热力学方法的作用，以使他们知道这些方法的重要性以及它们能做什么和怎样把它们用到各种工程系统中去。所以我们力图比较细致地描述这门学科的发展，而且试图让这种发展在实用中取得成果。在这方面我们还尊重本学科公理化的结构，努力使学生对此学科的统一性有一清晰的了解。

例如，在建立计算物质平衡态性质的方法时，我们充分应用了物理性质的基本方程式或基本关系式的概念。在第1章中从严格的宏观观点提出了这个思想。在以后的章节中我们注意去说明微观的母函数（配分函数， q 势，巨正则配分函数等）是怎样和宏观函数（熵、能量、自由能等）联系起来的。

只要可能，我们总努力通过现代工程问题中重要的、简

单的应用实例来说明统计热力学的用途和生命力。例如，这类问题有，Lighthill 解离气体和单次电离气体的处理；计算气体热静力学和输运性质的对应态定律中，统计力学基础的重要性；固态和液态的统计热力学描述以及固体中热和电输运过程的计算。

我们非常感谢学生们——人太多而不能一一列举姓名——他们对我们改进本书还作为讲义时的几次稿本给予的大量帮助。华盛顿大学的 Creighton A. Depew 教授和马省理工学院的 Ernest G. Cravalho 教授都对最后的原稿提出了非常有益的和广泛的评论。肯塔基大学主要承担了筹备出版本书的具体责任；Linda Boots 女士主要承担了手稿打字的任务；Mardell Haydon 和 Bonnie Turner 女士则完成了全部校对工作。我们还要感谢加利福尼亚大学和华盛顿州立大学对完成本书作了许多物质上的支持。

在共同努力的过程中，我们还要表明作者对他们的妻子的谢意。本书出版，有她们的贡献。衷心感谢 Di-hwa 和 Carol，由于她们的帮助，使我们有为完成这项任务所需要的足够宁静的家庭环境。

田 长 霖

J. H. 林哈特

目 录

前 言

第一章 引言	(1)
1.1 热力学对象	(1)
1.2 统计热力学的特性	(2)
1.3 发展历史	(4)
宏观热力学	(4)
统计热力学	(7)
1.4 宏观热力学的假设	(10)
1.5 宏观热力学的公式	(14)
热力学的基本方程	(14)
热平衡和温度的意义	(16)
状态方程	(18)
欧拉 (Euler) 和吉布斯-狄亥姆 (Gibbs-Duhem) 方程	(20)
勒让德 (Legendre) 变换	(21)
1.6 线性变换关系	(24)
第二章 稀薄气体的动力学描述	(28)
2.1 引言	(28)
2.2 术语和基本概念	(31)
位置矢量	(31)
分子速度和速率	(31)
粒子动量	(31)
局域数密度	(31)

局域质量密度.....	(32)
分子质量.....	(32)
相空间.....	(33)
分布函数.....	(35)
分子分布函数.....	(38)
分子平均值.....	(39)
分子性质的输运.....	(42)
2.3 理想气体状态方程的推导.....	(45)
温度的动力学含义.....	(45)
2.4 分子速度分布函数的麦克斯威(Maxwell)	
推导.....	(48)
推导.....	(48)
麦克斯威分布的实验验证.....	(51)
麦克斯威动量分布.....	(53)
2.5 分子流量.....	(55)
第三章 独立粒子系的经典统计	(62)
3.1 宏观态和微观态.....	(62)
先验等几率原理.....	(64)
3.2 物体排列的方式.....	(64)
3.3 分子微观态的描述.....	(66)
3.4 热力学几率.....	(68)
3.5 麦克斯威-玻尔兹曼(Maxwell-Boltz-	
mann) 统计.....	(69)
熵的微观意义.....	(71)
配分函数.....	(73)
3.6 麦克斯威分布.....	(76)
3.7 配分函数和能量均分.....	(78)

能量均分原理	(78)
单原子理想气体的配分函数	(84)
第四章 量子力学的发展	(88)
4.1 黑体辐射的量子前理论	(88)
斯蒂芬-玻尔兹曼(Stefan-Boltzmann)	
定律	(89)
能量谱	(90)
瑞利-金斯(Rayleigh-Jeans) 定律	(92)
4.2 能量谱的普朗克(Planck) 量子理论	(96)
4.3 固体比热	(102)
杜隆(Dulong)和珀替(Petit) 定律	(102)
固体比热的经典均分理论	(103)
爱因斯坦(Einstein) 量子力学比热定律	(104)
4.4 物质的波动性	(105)
经典力学和几何光学间的相似	(105)
物质波	(106)
戴维逊-盖末(Davisson-Germer)实验	(106)
物质波动性的一些量子特性	(107)
4.5 测不准原理	(111)
4.6 薛定谔(Schrödinger)方程	(113)
动量和能量算子	(114)
波函数的解释	(115)
4.7 量子态即本征值问题	(116)
第五章 量子力学的应用	(119)
5.1 三种常用条件下薛定谔方程的解	(119)
盒内自由粒子	(119)
简并度的概念	(121)

谐振子	(121)
刚性转子	(123)
5.2 氢原子问题	(127)
中心场中电子的能级	(127)
玻尔 (Bohr) 氢原子理论	(131)
对应性原理	(132)
5.3 配分函数计算	(135)
量子力学配分函数	(135)
自由平动粒子	(136)
线性谐振子	(139)
刚性转子	(140)
5.4 能量的经典和量子化分配的关系	(142)
第六章 量子统计	(148)
6.1 费米-狄拉克 (Fermi-Dirac) 和玻色-爱 因斯坦 (Bose-Einstein) 分布及其经典 极限	(148)
不可辨别性和简并度的作用	(148)
三种情况下的热力学几率	(148)
分布的推导	(150)
玻尔兹子 (Boltzons) —— 费米子 (Fermions) 和玻色子 (Bosons) 的经典极限	(153)
拉格朗日乘子的计算	(154)
6.2 理想的单原子玻色-爱因斯坦和费米-狄拉 克气体	(157)
简并气体性质的母函数	(157)
玻色-爱因斯坦和费米-狄拉克气体性质的 计算	(158)

爱因斯坦凝聚	(161)
6.3 光子气和声子气	(162)
普朗克分布	(162)
光子的热力学关系	(164)
6.4 金属中的电子气	(165)
电子气	(165)
电子的分析描述	(166)
电子气的性质	(167)
光电效应	(176)
第七章 理想气体的热静力学性质	(176)
7.1 理想气体的热力学几率和配分函数	(176)
热力学几率	(176)
配分函数	(177)
热力学性质	(178)
7.2 单原子理想气体	(180)
配分函数	(180)
热力学性质	(180)
萨克-台脱洛特(Sackur-Tetrode)方程...	(181)
7.3 双原子理想气体	(183)
双原子分子的势能函数	(183)
刚性转子谐振子近似	(185)
同核双原子分子中原子的可辨别性	(186)
非简谐性、转动振动耦合及离心拉伸	(191)
7.4 多原子理想气体	(196)
转动配分函数	(196)
振动配分函数	(199)
7.5 理想气体混合物	(201)

热力学几率和基本方程	(201)
热力学公式	(203)
混合熵和吉布斯(Gibbs)佯谬	(205)
7.6 反应性混合物的化学平衡	(208)
平衡分布	(208)
热力学公式	(211)
质量作用定律	(212)
一般的化学反应	(213)
反应度	(215)
7.7 理想的解离气体	(218)
解离双原子气体	(218)
莱特希尔(Lighthill)理想的解离气体	(221)
7.8 理想的电离气体	(224)
电离	(224)
一次电离气体的电离平衡	(225)
一次电离单原子气体的萨哈(Saha)方程	(227)
第八章 统计力学系综	(232)
8.1 系综概念	(232)
以往方法的局限性	(232)
体系和系综	(233)
基本假设	(235)
系综的种类	(236)
8.2 微正则系综	(238)
系综的解析描述	(238)
基本热力学关系	(239)
8.3 正则系综	(242)

系综的解析描述	(242)
β 的定义	(245)
基本热力学关系	(247)
微正则和正则系综方法的等同性	(247)
8.4 巨正则系综	(249)
巨正则系综的统计描述	(249)
基本热力学关系	(252)
8.5 热力学性质的涨落	(256)
正则系综的能量涨落	(256)
巨正则系综的密度涨落	(258)
8.6 统计力学中系综的描述	(261)
第九章 稠密流体的热静力学性质	(264)
9.1 中等稠密气体的统计力学描述	(264)
正则配分函数和基本方程	(264)
位形积分计算	(266)
维里 (Virial) 状态方程	(270)
9.2 范德瓦尔斯 (Van der waals) 方程和初 级分子模型的其它结果	(272)
分子相互作用的三种简单模型	(272)
范德瓦尔斯方程	(275)
9.3 分子间的势能函数	(282)
分子力的性质	(282)
与角度无关的半经验的势函数	(284)
与角度有关的势函数	(289)
参数 ϕ 的确定	(291)
两个不同分子间相互作用的经验定律	(293)
一些维里系数值	(294)

9.4 对应态定律——应用	(296)
对应 $p-v-T$ 态	(296)
热力学函数	(299)
对应态意义的一些决定性的考察	(300)
第十章 固体和液体的热力学性质	(304)
10.1 固体的结构	(304)
晶体结构的分类	(305)
晶键的分类	(308)
晶体共溶和缺陷	(309)
10.2 晶格振动的统计力学	(310)
爱因斯坦模型	(310)
晶格振动的基本方程	(313)
德拜 (Debye) 近似	(314)
10.3 固体的状态方程	(321)
德拜状态方程	(321)
格留乃斯 (Grüneisen) 关系式	(323)
热膨胀系数	(324)
10.4 液体的格子理论	(326)
格点理论	(327)
其它近似格子理论	(329)
更精确的计算	(330)
第十一章 输运过程的初等动力论	(334)
11.1 引言	(334)
11.2 平均自由程	(335)
11.3 平均自由程和输运性质之间的关系	(339)
影响分子输运穿透的因素	(339)
粘度系数	(340)

导热率.....	(342)
普朗特(Prandtl)数和埃根(Eucken)	
公式.....	(343)
质扩散.....	(346)
几个常用方程的综述.....	(349)
11.4 稠密气体输运性质的对应态定律.....	(355)
11.5 固体的输运性质.....	(358)
介电体的导热率.....	(359)
金属的导热率和导电率.....	(360)
第十二章 更详细的稀薄气体动力论	(368)
12.1 玻尔兹曼积分微分方程.....	(368)
假设.....	(368)
推导.....	(369)
12.2 碰撞项公式.....	(373)
二体碰撞力学.....	(373)
碰撞的特征.....	(375)
二体碰撞的统计.....	(375)
平均自由程.....	(380)
12.3 玻尔兹曼H定理.....	(383)
二体碰撞的碰撞守恒量.....	(383)
H定理的推导和讨论.....	(385)
麦克斯威分布.....	(388)
H函数和熵.....	(390)
12.4 流体力学的基本方程.....	(392)
分子性质变化量的一般方程.....	(392)
连续性方程.....	(394)
动量守恒.....	(396)