

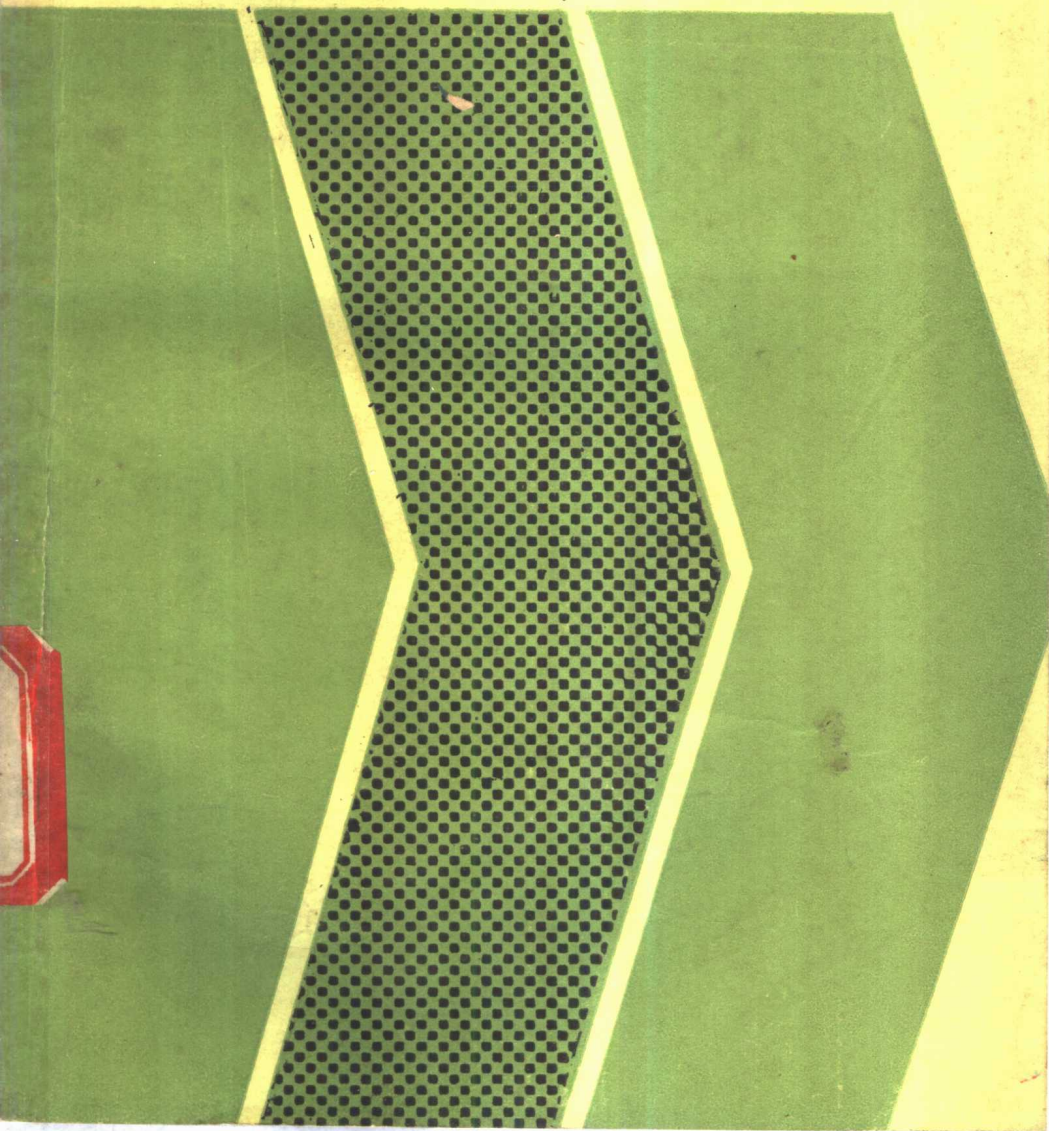
师范专科学校试用教材

理论物理概论

——统计物理学

II

陈光旨 俞雪珍 李法和 编



师范专科学校试用教材

理论物理概论

第二分册

统计物理学

陈光旨 俞雪珍 李法和编

高等教育出版社

内 容 简 介

《理论物理概论》包括电动力学、统计物理学和量子力学三篇。本书是第二篇——统计物理学。

本书系作者在多年讲授统计物理学所用讲义的基础上，根据师专物理专业的教学要求改编而成。

本书内容包括热力学基本定律、统计物理学的基本概念、最可几分布和系综理论简介等四章。其核心内容是第三章最可几分布。作者用并列对比方式对三种统计分布进行了深入浅出的讨论，使读者从三种统计分布的并列对比中更清楚地了解其内在联系与区别。

本书可作为三年制师专物理专业的教学用书，亦可供师范院校本科及工科院校有关专业参考。

师范专科学校试用教材

理论物理概论

第二分册

统计物理学

陈光旨 俞雪珍 李法和 编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河北省香河县印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 8.25 字数 207,000

1985年5月第1版 1987年9月第3次印刷

印数 7,321—11,930

书号 13010-01138 定价 1.45元

编者的话

本书是《理论物理概论》的第二篇，本篇共四章，第一章热力学基本定律和第二章统计物理学基本概念的前三节属于预备知识；第二章统计物理学基本概念的后两节及第三章最可几分布为本篇的核心内容，第四章系综理论简介打有*号，是在前面几章基础上的扩展，是否讲授，由各校根据具体情况取舍。

编写本篇的主旨在于使学生通过对理论物理的一个重要分支——统计物理学的学习，初步了解统计物理学的研究对象、内容和基本方法，掌握平衡态统计理论的梗概。由于着重于方法论的介绍，故应用的实例不多。

考虑到学习统计物理学必须具备热力学的基础知识，所以第一章以复习总结的方式，简要地叙述了热力学的基本概念、基本定律、重要公式和结论。在读者学习了普通物理热学的基础上，本书有关热力学的内容，通过讲解是不难理解的。

本篇的主要特点是，把一些问题用并列对比的方式深入浅出地进行阐述。例如近独立子系的最可几分布采用经典统计与量子统计并列，从对比中展开三种分布的讨论，这样便于在教学中抓住主要问题，节省教学时间。当然，这只是教学方法上的一种尝试，欢迎读者特别是教师提出意见，以便改进。

目 录

第一章 热力学基本定律	3
§ 2-1-1 基本概念	3
(一) 系统和外界	3
(二) 热力学平衡态	5
(三) 状态参量	7
(四) 热力学过程	10
§ 2-1-2 功、热量和熵	14
(一) 功的表达	14
(二) 热量的表达	16
(三) 熵	17
§ 2-1-3 基本定律和三个态函数	19
(一) 三个定律	19
(二) 三个态函数	23
(三) 绝对零度的意义	34
§ 2-1-4 熵的作用和意义	35
(一) 熵增原理	35
(二) 熵变是不可利用能变化的量度	36
(三) 熵是能量在空间分布均匀度的量度	38
(四) 熵与混乱度	39
(五) 熵与信息	40
(六) 局域平衡与广义熵	41
§ 2-1-5 热力学基本方程	43
(一) 基本方程	43
(二) 内能的微分式	45
(三) 熵的微分式	46

§ 2-1-6 热力学函数与过程判据	49
(一) 最大功定理	49
(二) 五个判据	49
§ 2-1-7 特征函数	53
(一) 克劳修斯方程组	53
(二) 特征函数	54
(三) 麦克斯韦关系式	56
(四) 利用热力学函数性质解题的方法	57
§ 2-1-8 焓、自由能和自由焓的意义	59
(一) 焓	59
(二) 自由能	64
(三) 自由焓	65
§ 2-1-9 辐射的热力学理论	67
(一) 基本概念	67
(二) 辐射热力学	68
§ 2-1-10 热动平衡条件	71
(一) 开系的热力学基本方程	71
(二) 热动平衡条件	72
第二章 统计物理学的基本概念	84
§ 2-2-1 几个基本观点	84
(一) 宏观与微观	84
(二) 统计规律性	86
§ 2-2-2 几率及其性质	89
(一) 随机事件的性质	89
(二) 几率的定义	91
(三) 几率的重要性质	94
(四) 等几率原理	98
§ 2-2-3 统计平均值	99
(一) 统计平均	99

(二) 统计平均值的性质	100
§ 2-2-4 统计系统的分类	104
(一) 经典粒子的特征	104
(二) 量子粒子的特征	105
§ 2-2-5 热力学几率和熵	109
(一) 微观状态数	109
(二) 热力学几率	112
(三) 玻耳兹曼定律	116
第三章 最可几分布	122
§ 2-3-1 近独立子系和 μ 空间	122
(一) 近独立子系	122
(二) 经典 μ 空间	123
(三) 量子粒子的半经典描述	129
§ 2-3-2 三种最可几分布	132
(一) 三种系统的热力学几率	133
(二) 三种统计分布	138
§ 2-3-3 三种分布的进一步讨论	141
(一) 最可几分布与平衡分布	141
(二) 分布函数	144
(三) α 和 β 的确定	145
§ 2-3-4 配分函数和热力学参量	149
(一) 配分函数	149
(二) 宏观热力学量	154
(三) 热力学基本方程	156
§ 2-3-5 M-B 分布的应用	158
(一) 理想气体状态方程	158
(二) 气体分子按速度的分布	159
(三) 重力场中气体分子按高度的分布	163
(四) 能量均分定理	166

§ 2-3-6 固体热容理论	171
(一) 杜隆-珀替定律	171
(二) 爱因斯坦的固体热容理论	173
(三) 德拜 T^3 定律	175
§ 2-3-7 B-E 分布的应用 光子气	178
(一) 绝对黑体的辐射能密度	179
(二) 瑞利-金斯定律	181
(三) 普朗克公式	183
(四) 黑体辐射的量子统计诠释	184
§ 2-3-8 金属的自由电子热容	187
(一) 电子气	187
(二) 绝对零度附近的电子气	188
(三) 高于绝对零度时电子气的热容	190
§ 2-3-9 三种统计分布的比较	193
(一) 分布公式与分布曲线	193
(二) 过渡的微观条件	196
(三) 过渡的宏观条件	200
(四) *非简并气体的热力学量	202
第四章* 系综理论简介	210
§ 2-4-1 Γ 空间	210
(一) 为什么要引入 Γ 空间	210
(二) Γ 空间的性质	211
§ 2-4-2 统计系综	215
§ 2-4-3 三种系综分布函数	220
(一) 三种系综	220
(二) 基本假设	221
(三) 分布函数	223
§ 2-4-4 系综分布函数的性质	227
(一) 配分函数	227

(二) 系综平均值	229
(三) 三种系综的比较	231
§ 2-4-5 分布函数的应用	235
(一) 热力学基本方程	235
(二) 正则分布与最可几分布的关系	240
(三) 理想气体状态方程	242
(四) 巨正则分布中各量的意义	245
第二篇附录	250
附录 2-I 泊松积分 $\int_0^{\infty} e^{-bx^2} x^n dx$	250
附录 2-II Γ 函数	251
附录 2-III 频率在 $\nu \sim \nu + d\nu$ 间的驻波数	252
附录 2-VI 费米积分	253
附录 2-V N 维球体积	254
本篇主要参考书目	256

第二篇 统计物理学

绪 论

自然界中物质存在的形态和变化是丰富多采的。我们常见的物质可能呈现为固、液、气三态，并且在一定条件下可以相互转化：大多数固体受热将膨胀，遇冷将收缩；液体将从高温高压处自动流向低温低压一方；气体从高密度处流向低密度处；高温高压气体可以推动活塞作功；极低温下的某些金属或半导体材料呈现超导特性，如此等等。这些在宏观上与温度、压强等有关，在微观上与分子的无规则运动相联系的物质状态的变化，统称为热现象。

自古以来，人们以极大的兴趣探索着物质热现象的奥秘，但至上个世纪才开始形成一门独立的学科——热学，并且已成为物理学的一个重要分支。实际上，研究热现象有两种方法：以观察和实验事实为依据，经过逻辑推理或数学演绎，总结出热现象的规律，是热现象的宏观理论，叫热力学。从物质的微观结构出发，去研究热现象的规律，是热现象的微观理论，叫统计物理学。

热力学和统计物理学研究的对象都是由大量粒子（分子、原子、离子……）组成的系统。

热力学的内容可分为平衡热力学与非平衡热力学两大部分。其主要任务是讨论：① 热力学系统在平衡态下的性质，平衡和稳定的条件；② 能量转换的方式和定量关系；③ 能量转换的条

③ 各种物理或化学过程发生的条件；④ 能量转换的方向和限度；⑤ 处于非平衡状态下系统的热力学性质，等等。

由于热力学的基本定律是以大量实验事实和经验为依据建立起来的，故热力学的理论具有高度的可靠性，并具有普遍的指导意义，但它不过问物质的微观结构，不追究热现象的根源，而是“就事论事”地描述可以直接或间接观测的热现象，因而不能揭露热现象的本质。所以，热力学的理论又叫唯象理论。

统计物理学的内容可分为三部分：第一部分是平衡态的统计理论，它运用微观粒子运动的一般力学规律和统计方法，从理论上导出热力学的基本定律和公式，并给以统计性的解释。这部分理论常称为统计力学或统计热力学；第二部分是涨落理论，主要是讨论系统在平衡态附近的涨落现象和规律；第三部分是非平衡统计理论，其任务是从微观的角度讨论系统处于非平衡态的性质和从非平衡态过渡到平衡态的过程。

统计物理学的理论以关于物质结构的三条基本原理为前提，即：① 任何物质都是由大量微观粒子所组成；② 这些粒子总是处在无规则的不停息的运动之中；③ 各粒子间存在着相互作用，并在相互作用中交换着能量。统计物理学抓住粒子的“大量性”和运动的“无规则性”两个特点，认为宏观物体所表现出来的宏观热现象，乃是大量粒子运动所产生的平均效果。因此，统计物理学研究问题的方法，不是追究个别粒子运动的特殊经历或规律，而是从一定的假设条件出发，寻求大数目粒子运动的统计平均值。

由于统计物理学追究了问题的根源，揭示了热现象各种规律的本质，故比热力学的理论更深刻。它的理论也构成了从微观到宏观的桥梁。但是，统计物理学对物质微观结构的描述采用的是理想化的模型，这些模型只是物质真实结构的近似写照，故从这些模型和假设条件出发导出的统计理论，往往只能近似地反映物质的热性质。而且统计物理学也需要热力学为它提供实验依据或

实际的检验。所以,一方面统计物理学弥补了热力学之不足,另一方面统计物理学并不能取代热力学。统计物理学与热力学是相辅相成的。因此,至今人们往往还是把这两种理论作为一门学科来看待,尤其在教学中仍然常把它们视为同一门课程。

长期来热力学与统计物理学主要限于研究平衡态的理论。虽然,非平衡态统计理论几乎与平衡态统计理论有同样长久的历史,但只是最近二三十年才有了较快的发展。物理学家们提出了一些新概念,利用新的数学工具,得出了一些新结果,使人们对非平衡系统的性质有了新的认识。现在已将这些理论与固体、等离子体、激光、天体物理、化学、生物、甚至社会生活结合起来,不仅丰富了热力学与统计物理学的理论,也使其它学科更加生气勃勃。不过,平衡态的理论仍是最基本的理论。按师范院校理论物理概论教学要求,本课程只讨论这部分内容。

第一章 热力学基本定律

尽管热力学的基本定律在普通物理学中已有所陈述,但学习统计物理学所需要的热力学知识,远比普通物理热学部分所涉及的内容要多。所以本章除了复习普通物理热学的某些知识外,着重讲述读者可能还没有接触过,或了解不深的一些问题,重点是讲熵的概念、熵增原理和由此延伸而得到的各热力学特征函数,以及许多重要的热力学关系式。

§ 2-1-1 基本概念

(一)系统和外界

要研究任何物质的某种性质,总是要把此物质与其它物质或

空间区别开来,才能认识和描写这个对象。这个被区别开并为我们研究的物质对象就称为系统。与此系统有关的其它物质或空间称为外界或环境。根据系统与外界相互作用的关系,系统可分为三类:

(1) 如果系统与外界没有能量和物质粒子交换,此类系统称为孤立系统;

(2) 如果系统与外界之间只有能量交换,而无粒子交换,此类系统称为封闭系统;

(3) 如果系统与外界之间既有能量也有粒子交换,此类系统称为开放系统。

有两点必须强调,第一,系统的选取是根据讨论问题的需要确定的,系统的界面取得不同,系统的性质也就不同。例如,只考虑水而把水面上部的蒸汽视为外界,则水是开放系统,若把密闭容器中的水与蒸汽视为一个系统,此系统是封闭的。若水和蒸汽被一个这样的容器所封闭,以致外界与此系统无任何形式的能量交换,则此系统是孤立的。第二,绝对孤立的系统是没有的,当讲到孤立系统时,实际上还不能避免外界的作用,如引力场的作用,静电场的作用等,只是要求不存在能量交换和粒子交换而已。

我们还可以根据物质的物理和化学性质来划分系统。通常把一种能单独稳定存在的化学均匀物质称为一种组元。若系统中某一部分物质在宏观上具有相同的组成、相同的物理和化学性质,则这部分物质的总体便称为一个相。因此:

(1) 如果系统只含一种组元,此系统叫单元系;

(2) 如果系统有两种以上组元,此系统叫多元系;

(3) 如果系统中没有明显的界面把它分为几个相,此系统叫单相系;

(4) 如果系统有两个以上的相,称为复相系。

于是,当我们把组元和相一道考虑时,热力学所讨论的系统可分

为单元单相系、单元复相系、多元单相系和多元复相系等等。例如纯水是单元单相系，水与冰共存是单元复相系，某种合金的熔体是多元单相系，合金的固液两相共存是多元复相系。

值得注意的是，应当把均匀系、非均匀系与单相系、复相系加以区别。所谓均匀系是指整个系统在物理、化学性质上都均匀一致的系统，反之就是非均匀系统。均匀系肯定是单相系，但单相系不一定是均匀系，因为单相系内部还可能形成各种梯度而未能均匀。如重力场中的空气柱，器壁作用下的液体层或气体层都是单相系，但不是均匀系。复相系肯定不是均匀系。铁粉和砂子即使均匀混合后也仍是非均匀的复相系。因为每粒铁粉和石砂都包含着大量分子，已经可以视为一个宏观物体了。

(二) 热力学平衡态

一个系统呈现什么状态与它所处的环境有关。经验证明，在不变的外界条件下，系统将自动达到一个宏观性质不随时间变化的状态，叫做热力学恒定态，简称定态。所谓不变的外界条件，是指系统不仅处在恒定的外力场中（如恒定的重力场、电场、磁场或温度场等等），并且决定系统体积的界面位置（如活塞位置、容器壁的位置）也都是恒定的。这时，系统的任何宏观性质都将保持恒定。

但是，一个已经处于定态的系统，在外场的影响下还可能与外界有能量或粒子的交换，从而在系统中出现某种宏观“流”。温度梯度将引起“热流”，电场梯度将会引起电流，密度梯度引起粒子流动等等。显然，如果有某种“流”在系统中出现，系统的外界可能会发生变化。譬如将一金属棒两端分别与温度不同的两个物体接触，在金属棒中将建立起温度梯度，则有热量从高温物体通过金属棒传到低温物体。这样，高温物体的温度将降低，低温物体的温度将升高，外界发生了变化，因而金属棒这个系统不处于定态。但是，如果两个物体是足够大的热源，以致得失热量并不改变它

们原有的温度,它们就是恒温热源,尽管通过金属棒使一端热源输出了热量,另一端热源吸入了热量,但因热源温度不变,故金属棒处在不变的外界条件下,因而它的宏观性质也不随时间变化,其状态就是定态了。如果金属棒两端接触的热源温度完全相同,就不会在棒中出现热流。我们在本章中主要关心的正是这种没有“宏观流”的定态。于是我们定义:一个已经处于定态的系统,如果它的内部不存在各种形式的宏观“流”时,这样的定态称为热力学平衡态,简称平衡态。也就是说,定态可以是平衡态,也可以是非平衡态。今后各章讨论的内容,在未特别说明时,都视系统处于平衡态。

一个系统要达到热力学平衡态必须同时满足如下条件:

(1) 系统各部分之间及系统与外界之间没有因力的不平衡而产生能量的传递,这时便达到了力学平衡。

(2) 系统各部分间因冷热程度相等,而没有能量的传递,系统便达到了热平衡。

(3) 如系统由多个相组成,各相物质的成分和质量不随时间而变,这就是相平衡。如水和它的蒸气平衡共存就是一例。

(4) 如系统内有化学反应,当系统的各化学成分的数量不随时间改变时,系统便达到了化学平衡。

同时实现以上四种平衡是系统达到热力学平衡态的必要和充分条件。大量事实证明,当上述四种平衡都满足时,系统可能出现这样的情况。第一,系统中一切宏观变化均已停止,描写系统平衡性质的各宏观物理量不再随时间变化。第二,如果没有改变外界的影响,已处于热力学平衡态的系统将一直停留在该状态。第三,当外界条件改变破坏了系统的平衡时,系统的宏观性质必然要变化,在新的恒定条件下系统又会自动趋向新的平衡态。

需要说明的是,热力学平衡态不是一切都静止的状态。在平衡态下,系统内部粒子仍处在不断地无规则运动之中,因此系统中各部分之间还可能有粒子和能量的转移,例如,液体和它的蒸汽处

于平衡时,实际上每时每刻都有分子从液体蒸发出来,也有分子从蒸汽凝结为液体,只是蒸发与凝结的分子数在单位时间内数目相等而已。可见热力学平衡态是一种动态平衡,故通常又叫热动平衡态。其次,一个处于热动平衡的系统,在局部上可能会经常发生偏离平衡的微小变化,这种现象叫涨落。例如,气缸中的气体处于平衡时,在宏观上气体是均匀的,但在某一时刻各个部分的密度和压强会因气体分子的无规则运动而有微小差异,偏离了在这一时刻气体的密度和压强的平均值。所以系统在平衡态下,总是伴随着涨落的。在涨或落都不大的情况下,系统的宏观状态不变。

(三) 状态参量

一个系统总是需要若干物理量去描写它的性质,能够确定系统处在平衡态时宏观性质的物理量叫状态参量。一般说来,描写一个系统的状态参量可分为如下几类:

- (1) 几何参量: 如体积、长度、面积等;
- (2) 力学参量: 如压强、张力等;
- (3) 电磁参量: 如电量、电场强度、磁场强度等;
- (4) 化学参量: 如化学成分、浓度等;
- (5) 温度,这是一个重要的参量。其它各种状态参量都可随温度的变化而发生变化。反之,温度是上述四类状态参量的函数。

由于状态参量描写的是热力学系统的宏观性质,故又叫宏观参量或热力学坐标。根据状态参量对热力学系统所起的作用,可以划分为两大类。

- (1) 强度量: 如温度、压强、张力、电动势、电场强度、磁场强度等等。这类参量的特征是: 第一,它的大小与系统的总质量的多少无关。一个处于热力学平衡态的系统,在保持其平衡不受破坏的情况下分隔成若干宏观部分,则每一部分的强度量值仍等于分隔前的强度量值。例如用隔板把气缸内气体分隔之后,若平衡不受

破坏,各部分的温度仍等于分隔前的温度。第二,一般地说,强度量是引起系统状态发生变化的主动因素。就是说,如果系统某强度量(如压强)与外界有差异,系统状态可能会发生变化。借用力学的概念,强度量可视为广义力。广义力作功将使系统状态发生变化。

(2) 广延量,如体积、长度、面积、内能、熵、电量、总磁矩等等。这类参量的特征是:第一,广延量与系统的总质量成正比。总系统某一广延量之值等于各部分该广延量之和。例如系统的总体积等于各部分体积之和,在保持同一平衡状态下,质量增加体积也相应增大。反之,质量减小,体积也减小。第二,一般地说,广延量是状态变化的被动因素。借用力学概念,广延量可视为广义坐标,它的变化量是广义位移。在某强度量作用下引起相应的广义位移,系统就作了功。但是任何广延量与质量之比是强度量,这类量称为比广延量,如单位质量的体积叫比容,单位质量的内能叫比内能。

上述这些参量又可从系统的性质和与外界的关系来划分,一类参量完全由外界环境决定,如气体的体积由器壁位置决定,电容器内的电场强度由电容器两端电压决定等等。这一类表征外界加给系统的条件的参量,叫做外参量。另一类参量则和系统内部大量粒子的特征及运动状况有关,如气体的温度和压强取决于气体分子热运动剧烈程度和分子间的相互作用。电极化强度和磁化强度分别取决于分子电偶极矩和磁矩的大小及取向分布状况等等。这一类由系统内部粒子运动状态所决定的宏观物理量,称为内参量。

不管如何划分各种状态参量,所有参量的共性是:这些参量不需对物质的微观结构作特定的假设或描述;它们是宏观物理量,通常可以为人的感觉器官所感知或借助仪器所测量;这些参量是代表系统在平衡态下的性质的。对于非平衡状态或状态变化过程中,在没有特殊假定和规定下,状态参量不确定,例如迅速膨胀中的气