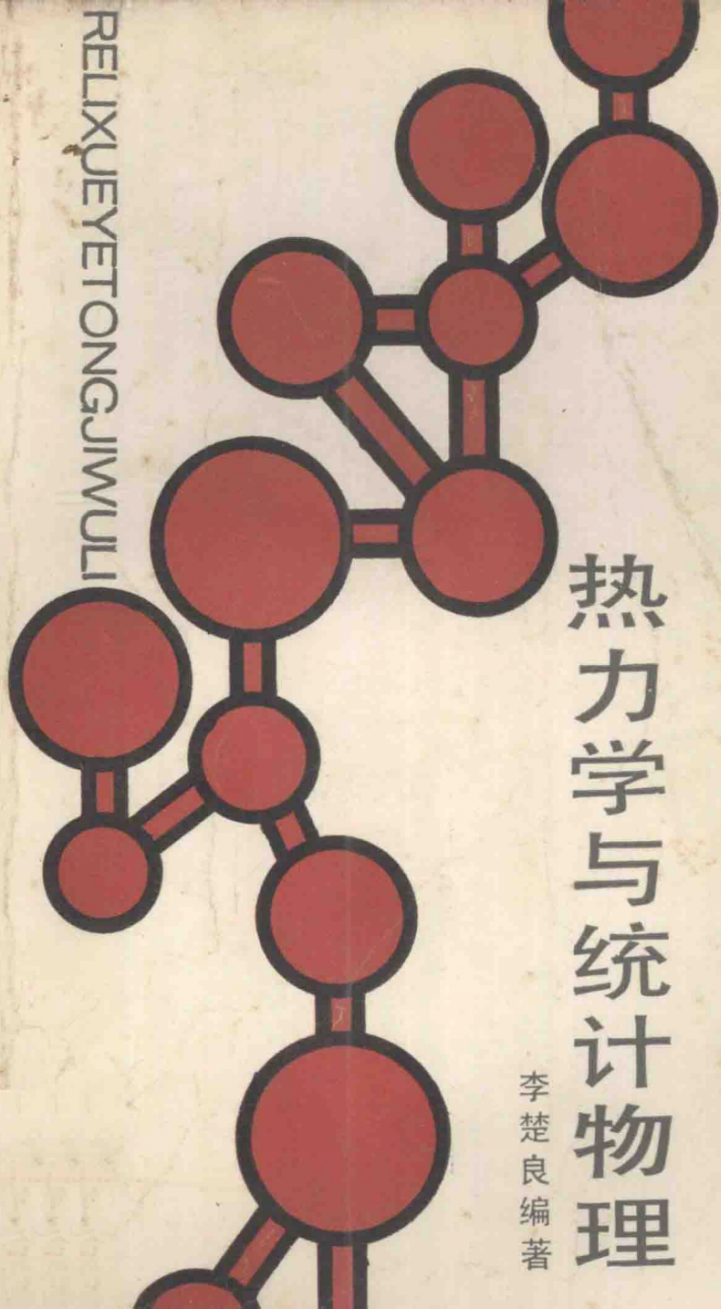


# 热力学与统计物理

李楚良 编著

RELIXUEYETONGJIWULI



李楚良 编著

# 热力学与统计物理

湖南科学技术出版社

长沙 湖南路

（原湖南人民出版社）

湖南科学技术出版社

（原湖南人民出版社）

湖南路 湖南路

湖南科学技术出版社

湖南科学技术出版社

湖南科学技术出版社

湖南科学技术出版社

湖南科学技术出版社

湖南科学技术出版社

李楚良著

湘新登字004号

湘潭大学  
图书馆  
藏书

## 热力学与统计物理

李楚良 编著

责任编辑：周翰宗

\*

湖南科学技术出版社出版发行

(长沙市展览馆路3号)

湘潭大学印刷厂印刷

\*

1991年10月第1版第1次印刷

开本：787×1092毫米 1/32 印张14.75 字数340000

印数：1—3000

ISBN 7—5357—0994—X/0·94

定价 6.80元

湖南科学技术出版社

## 序

本书是作者多年讲授《热力学与统计物理学》的讲义改编的，作者在教学过程中，对教学内容的安排和取舍作了较深入的研究。本书的热力学部份抓住了熵这一重要物理概念，突出了热力学的核心——熵的讲授；统计物理部份则采用了国外《热力学与统计物理学》教材的讲法，突出了系综理论的讲授，避免了教学内容的重要复性。取舍恰当，合理，全书编排层次分明，重点突出。全书物理概念明晰、数学推导严谨，说理较为透彻，并能深入浅出。特别在统计物理部份，对于一些重要的物理概念，如“系综”、“近独立子系”、“哈密顿原理”、“涨落”等，作者均提出了一些独特的见解；在热力学第二定律的适用范围的讨论中，作者也发表了一些独特的看法，强化了宇宙不会热死的概念。在全书中，作者既继承了“苏式”教材的完整性，又吸取了“欧美式”教材的简洁性和实用性，使读者学而易读，学而易通、学而易懂。全书共有十二章，包括了现行《热力学与统计物理学》的教学大纲的全部内容。作者对全书各章节作了恰当安排，使本书既可作为本科院校物理系的教材，亦可给专科学校物理专业作教材使用。特别适合师范院校物理系（科）使用。全书各章都附有习题，全书各章习题选用难易适当，题型多样，内容覆盖面较广，能启发读者积极思维，拓宽知识面。

彭景翠

1991年9月于湖南大学

本书对于热力学与统计物理学的基础理论作了系统的阐述，全书共有十二章，内容包括温度、内能、熵、热力学函数及其应用、单元系的复相平衡、多元系的复相平衡、不可逆过程热力学简介、统计物理学的基本原理、平衡态的经典统计理论、平衡态的量子统计理论、非平衡态的统计理论、涨落理论等。

本书包括了现行《热力学与统计物理学》教学大纲的全部内容，可作为高等院校物理系《热力学与统计物理学》课程的试用教材和教学参考书，特别适合师范学院物理系（科）使用，也可供高等工业学校相近专业选用。

蔡景雄

武汉大学物理系

试读结束，需要全本请在线购买：[www.cnx.com](http://www.cnx.com)

# 绪 言

## 一、热力学与统计物理的任务

构成宏观物体的大量微观粒子（分子、原子及电子等）都在不停地作毫无规则的运动，这种无规则运动称为物质的热运动。尽管这大量的微观粒子中的每一个粒子的运动完全是无规则的，但实验告诉我们这大量的微观粒子运动的集体行为表现出固有的规律性。

我们知道，在一个大气压下，纯水的温度在  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上时为气态， $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  以下时为固态， $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  至  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  之间为液态。从分子物理学得知，水的温度不同，表明水分子热运动的剧烈程度不同，在不同的温度范围内水可以呈不同的物态，可见物质的热运动可以影响物质的物态；坚硬的钢铁被加热至一定的温度时开始变软，表明热运动可以影响物质的力学性质；磁铁被加热后失去磁性，有电阻的导体在温度极低时出现超导现象，证明热运动可以影响物质的电磁性质；某些化学反应需要加热后才能进行，说明热运动影响化学反应进行的方向和限度。上述诸例说明：构成物质的大量微观粒子的热运动影响物质的各种宏观性质。

热力学与统计物理学的任务是研究构成物质的大量微观粒子的热运动规律及热运动对物质的宏观性质的影响。

## 二、热力学与统计物理学研究方法

热力学与统计物理学所研究的任务相同，但研究的方法不同。

热力学是研究热现象的宏观理论。人们通过对热现象的长期观测、实验和分析，总结出热现象的基本规律，即热力学第

一、第二和第三定律。这几个基本规律是通过无数实验事实总结出来的,适应于一切物质系统,具有高度的可靠性和普遍性。热力学以第一和第二定律作为其理论基础,运用数学方法,通过逻辑推理得出有关物质的各种宏观性质与热运动之间的关系,宏观过程进行的方向和宏观过程进行的限度等结论。由于它不深入研究物质的微观结构,只能说明其宏观的热现象,而不能解释物质的宏观性质为什么会出现涨落现象,也不能对物质的许多性质(如比热)提供它的理论。

统计物理是热运动的微观理论。它从物质内部的微观运动来阐明物质的热性质,即:它从物质是由大量的微观粒子所组成,构成物质的大量微观粒子都在不停地作毫无规则的热运动这一基本事实出发,提出物质结构的简单模型,认为组成物质的大量微观粒子中的单个粒子仍遵循经典的或量子的力学规律,而对大量的微观粒子运动的集体行为则采用统计的方法来研究。认为物质的宏观性质是大量微观粒子运动的平均效果,宏观物理量是其相应的微观物理量的统计平均值。由于统计物理是从物质的微观结构出发,它深入到热运动的本质,所以能够从理论上得出热力学的三个基本规律,并把这三个相互独立的基本规律归结为一个基本的统计原理。统计物理理论成功地解释了物质的宏观性质所出现的涨落现象,也给物质的许多性质提供了它的理论。但由于统计物理所假设的物质结构模型不完全符合物质结构的实际,从而使得理论结果与实验结果并不是精确的符合,当理论值和实验值不符的时候需要修改物质结构模型,以使得理论结果更接近于实际测量结果。

我们知道,宏观理论是微观理论与物质世界联系的纽带。没有宏观理论作纽带,微观理论的正确与否便无法用实验来进行验证。可见没有宏观理论,微观理论便难于发展,所以说热

力学与统计物理学是从两个方面来研究物质的热运动的两个相辅相成的理论。

### 三、热力学与统计物理学在自然科学中的地位

近代力学的发展是从实际问题中产生的，热力学是围绕着如何提高热机效率的问题发展起来的。热力学发展到今天，它的研究范围远远超出了热机效率问题。目前热力学出现了许多分支，研究如何提高热机效率的有工程热力学；研究化学反应的有化学热力学；研究物质的低温性能的有低温热力学等等。

二十世纪是物理学发展的峥嵘岁月，把十九世纪的经典统计发展到今天的量子统计，并把量子统计成功地应用到各个领域。量子统计是构成固体物理、低温物理、化学物理、原子核物理、等离子体物理等中的重要组成部分。统计物理的方法在天体物理等学科中的应用也获得了重大成就。

热力学和统计物理理论在生产技术中也得到广泛的应用，如冶金工业中合金的相图分析，在原子能工业中，反应堆里面的中子运动的规律的详细研究；在电子工业中，噪声的研究，半导体的导电性的研究都是以热力学与统计物理作为理论基础的。可见统计物理与热力学在自然科学中占有重要的地位。



# 目 录

绪言.....	(1)
---------	-----

## 第一章 热力学第零定律—温度

§1 预备知识.....	(1)
§2 热力学第零定律—温度.....	(7)
§3 温度计的标度—理想气体温标.....	(10)
§4 状态方程.....	(13)

## 第二章 热力学第一定律—内能

§1 准静态过程中功的表达式.....	(20)
§2 热力学第一定律.....	(27)
§3 热容量和焓.....	(31)
§4 第一定律对理想气体的应用.....	(35)

## 第三章 热力学第二定律—熵

§1 热力学第二定律的定性表述.....	(42)
§2 热力学第二定律的数学表述.....	(45)
§3 热力学基本等式与不等式 熵增原理.....	(57)
§4 理想气体的熵.....	(63)
§5 热力学第二定律的适用范围.....	(65)
§6 不可逆过程中熵增加的计算.....	(70)

## 第四章 热力学函数及其应用

§1 系统在等压过程中热量的计算·焓.....	(76)
§2 自由能, 等温等容过程的判别.....	(79)

§ 3	自由焓 等温等压过程的判别	(83)
§ 4	麦克斯威关系及其应用	(86)
§ 5	特性函数	(92)
§ 6	吉布斯——亥姆霍兹方程的应用	(95)
§ 7	磁介质的热力学性质	(98)
§ 8	热辐射的热力学理论	(101)
§ 9	焦——汤效应与气体的液化	(106)

## 第五章 单元系的复相平衡

§ 1	热力学系统的热平衡的普遍条件	(114)
§ 2	单元复相系的平衡性质	(119)
§ 3	汽、液二相的转变	(124)
§ 4	液滴和蒸汽的平衡	(131)
§ 5	二级相变	(138)

## 第六章 多元复相系的平衡

§ 1	多元系的热力学基本等式	(145)
§ 2	多元复相系的平衡条件—相律	(148)
§ 3	混合理想气体的性质	(153)
§ 4	化学平衡条件和质量作用定律	(158)
§ 5	热力学第三定律	(168)
§ 6	负绝对温度	(172)

## 第七章 不可逆过程热力学简介

§ 1	非平衡态的热力学函数—熵产生率	(177)
§ 2	翁萨格理论	(180)
§ 3	温差电效应	(182)

## 第八章 统计物理的基本原理

§ 1	几率论的基本知识	(190)
§ 2	相宇	(199)

§ 3	经典玻耳兹曼分布	(207)
§ 4	宏观量的统计性质	(213)
§ 5	理想气体压强公式的导出	(216)
§ 6	统计系综	(223)
✓ § 7	刘维定理	(226)
§ 8	统计平衡条件, 稳定系综及统计物理的基本假设	(225)

## 第九章 平衡态的经典统计理论

✓ § 1	微正则系综	(234)
✓ § 2	正则系综	(235)
§ 3	热力学公式	(238)
§ 4	近独立子系的分布	(244)
§ 5	正则系综中的能量涨落	(252)
§ 6	麦克斯威的速度分布律	(255)
§ 7	气体在重力场中的密度分布	(260)
§ 8	能量均分定理—理想气体和理想固体热容量的经典理论	(262)
✓ § 9	巨正则系综	(271)
§ 10	实在气体的状态方程	(281)

## 第十章 平衡态下的量子统计理论概要

§ 1	量子力学简介	(297)
§ 2	量子统计理论概略	(305)
§ 3	近独立子系的分布	(309)
§ 4	三种统计分布的关系及玻耳兹曼分布律的适用范围	(321)
§ 5	气体热容量的量子理论	(325)
§ 6	固体热容量的量子理论	(338)
§ 7	辐射场——光子气体	(349)
§ 8	*声子气体	(356)
§ 9	玻色气体的性质	(360)
§ 10	费米气体的性质	(368)
§ 11	*铁磁性与合作现象	(379)

## 第十一章 非平衡态的统计理论

- §1 玻耳兹曼积分微分方程..... (391)
- §2 金属的导电性和传热性..... (402)
- §3  $H$ 定理..... (413)

## 第十二章 涨落理论

- §1 热力学量围绕平均值的涨落..... (423)
- §2 光的散射..... (428)
- §3 布朗运动理论..... (431)
- §4 热噪声..... (442)
- §5 涨落的空间相关性..... (448)
- §6 翁萨格倒易关系的导出..... (456)

# 第一章 热力学第零定理——温度

## § 1 预备知识

### 一、热力学系统及其分类

我们从客观世界中抽出其一部分来研究，这个被研究的部分称为物质系统，简称系统。而包围系统的框架，即被研究部分的外围称为外界。若要描述系统的某种性质或研究系统内所发生的某过程的规律时，都需要选择适当的量来描述系统的状态，用来确定系统状态的量称为状态参量。例如，当我们研究物体在空间的位置随时间的变化时，我们只要知道物体在某一时刻它所在的空间位置和此时刻它所具有的速度便可以知道物体在任何时刻所在的位置和速度。位置和速度便称为状态参量，又称力学参量，只须用力学参量来描述的系统叫做力学系统。

在热力学中所研究的是大量微观粒子的总体运动所反映出来的系统的宏观物理性质及各种宏观物理过程，故可不必牵涉物质的微观结构，而用几个能反映系统状态的宏观参量（如压强、温度、体积、密度等）来描述。用几个宏观参量来描述的系统称为热力学系统。

若系统与外界之间既有物质交换又有能量交换，如敞口玻

璃杯中盛的一杯热水，它与空气之间有物质交换（水分子蒸发），也有能量交换（热水冷却），这样的系统叫开放系统。

若系统与外界只有能量交换而无物质交换，这样的系统称为封闭系统。

若系统与外界之间既无能量交换，又无物质交换，这样的系统称为孤立系统。当然孤立系统只是一种理想模型，在实际中我们把与外界交换能量和物质极少的系统近似地看成孤立系统。这就是说，按照系统与外界的关系来区分，系统可分为三类。

另一种分类法是按照系统的内部情况来分。从化学成分来看，假如系统是由一种化学纯物质组成，则称此系统为单元系，若是由多种化学纯物质组成，则称为多元系。

就物理性质而言，如果系统的各个部分性质完全一样，则称此系统为均匀系统。一个均匀部分称为一个相，因此均匀系又称单相系；若整个系统是不均匀的，但可分成若干个均匀部分，则此系统称为复相系。比如，系统可能是气态、液态、固态或等离子态。若系统是单一种态（如气态）便称为单相系。若系统是多种态（如气、液；气、固；固、液两种态或气、液、固三种态等）便称为复相系（注）。可见按系统的内部情况来分，系统可分为单元单相系、多元单相系和多元复相系三种。

## 二、热力学状态与状态参量

对于某热力学系统的状态的描述不是唯一的，我们称用宏

注：有些物质的固态还可以具有不同的晶格结构，不同的晶格结构也是不同的相，所以当系统为固态时不一定是单相系，而可能是多相系。

观参数量来描述的系统状态为热力学状态或宏观状态。

要完全描述系统的一个热力学状态，通常要用到哪些状态参量呢？

假如我们研究的是质量一定的一种化学纯气体，若把气体封闭在体积一定的容器中，当对它加热时，气体对容器的压力会增加。若将气体封闭在压力一定的带活塞的气缸中，加热的结果是气体的体积会增大。可见气体的压强和体积可以独立地变化。当气体的体积和压强都确定时，气体的状态也就完全确定了。可见要完全描述一种一定质量的化学纯的气体只要两个独立变量——体积和压强就够了。我们称气体的体积为几何参量，称气体的压强为力学参量。

对于多元单相系统，光有几何参量和力学参量是不能完全描述系统的状态的，在此我们还必须引进一个化学参量（浓度）来描述系统的化学成分。

若我们研究的系统是由电介质或磁介质组成，当系统处在电场或磁场中时，我们还必须引入电磁参量来描述系统的电状态或磁状态。

可见，在一般情况下，要完全描述系统的状态，通常需要用几何参量、力学参量、化学参量和电磁参量这四类参量。当系统的这四类参量完全确定了时，系统的状态也就完全确定了。但是这四类参量并不能直接表示系统的冷热程度，要表明物体的冷热程度，必须引入一个新的物理量——温度来描述。上面已经说明，上述四类参量可以完全确定系统的状态，可见温度不可能是一个新的独立变量，而只能是上述四类变量的函数。

有时，我们将系统状态参量分为两类，即内参量和外参量，内参量是描述系统内部的参量；外参量就是外界条件，即

系统的周围环境。对于孤立系统而言，因为它不受周围环境的影响，所以我们只需要内参量就足以确定系统的状态了。对于非孤立系统而言，系统受周围环境的影响，所以光有内参量还不足以完全描述的系统的状态，还必须知道系统的外界条件，即外参量。

具体说来，哪些参量是内参量，哪些参量是外参量呢？这要看具体问题而定。这就是说内参量和外参量的区分不是绝对的，如仅把带活塞的气缸中的气体看成系统，则活塞的位置（即气体的体积）是外参量，而气体的压强为内参量。如果把活塞也包括在所研究的系统中，则活塞的位置（即气体的体积）也属内参量。而外界加在活塞上的压强（当活塞处于平衡时，它等于气体内部的压强）便是外参量了。

### 三、热力学平衡态

一个系统的热力学状态可以是多种多样的。我们着重讨论的是其中最简单最基本的态——热力学平衡态。

什么叫热力学平衡态呢？对于热力学中这一最基本的概念的定义是：一个系统在不外界影响的条件下，经过足够长的时间后，系统的宏观性质将不随时间变化，这样的状态称为热力学平衡态。

由定义可知，系统达到平衡态后，系统内部的宏观过程（如导热、导电、扩散等）便停止了。值得指出的是：系统达到平衡态后，系统内部的大量微观粒子仍在作无规则运动，但这大量的微观粒子的集体运动行为所表现的宏观性质不变，这样要求组成系统的大量微观粒子的运动是最无规的。热力学平衡是宏观平衡，当系统达到热力学平衡时，组成系统的微观粒子仍在作不停的运动，所以它是一种热动平衡。它与力学中所



讲的平衡有区别。由于微观粒子仍在作无规运动，故系统仍可能发生偏离平衡态的微小偏差，这种现象称为涨落。

我们说系统在不受外界影响的条件下，经过足够长的时间后，系统将达到热力学平衡态。这是否意味着只有孤立系统才可以达到热力学平衡呢？否。开放系统和封闭系统同样可以达到热力学平衡态。当我们考察开放系统或封闭系统是否达到热力学平衡态时，我们可以把开放系统或封闭系统看作是从一个大的孤立系统中划出来的一部分，孤立系统的其余部分就是系统的外界。当这个大的孤立系统处于热力学平衡态时，作为其中一部分的开放系统或封闭系统必然也处于平衡态，如某系统与一个大热源热接触，可见此系统不是孤立系统，但当系统与大气源达到热力学平衡态时，系统也处于平衡了。

一个系统不是处于热力学平衡态，便是处于非平衡态。系统从非平衡态自发地过渡到平衡态的过程称为弛豫过程。发生弛豫过程所需要的时间称为弛豫时间。弛豫时间的长短取决于系统的性质和弛豫机制。

系统达到热力学平衡态的条件是什么呢？系统处于热力学平衡时，系统内的各种宏观过程都停止了。这样要求当系统达到热力学平衡态时，也一定达到了力学平衡、化学平衡、相平衡和热平衡，否则系统中的宏观过程不可能停止。这可作如下说明：

若我们研究的系统是单元二相系，如系统是水和水蒸汽。要使水和水蒸汽之间的宏观过程停止，条件之一是水和水蒸汽的压力必须相等这就是力学平衡条件，否则宏观过程将会发生。如若水蒸汽的压力大于水的压力，水蒸汽的体积将变大，而水被压缩，体积变小。条件之二是水蒸发成水蒸汽的质量要等于水蒸汽凝结成水的质量，这就是相平衡条件。否则将会是