

高等学校教材

热力学与统计物理

(修订版)

李卫编

北京理工大学出版社

热力学与统计物理

(修订版)

李 卫 编

北京理工大学出版社

内 容 简 介

本书是在1983年版基础上修订而成，章节和内容基本保留，删繁就简，增加了热力学第三定律、等几率原理等内容。全书分热力学和统计物理两编，共九章：热力学基本概念，热力学第一定律，热力学第二定律，热力学函数，热力学的应用，统计物理基本概念，经典统计，量子统计，涨落现象。

本书仍是为适应工科中需要物理基础较多的专业编写的，以工科普通物理和高等数学为起点，着重介绍物理概念，选材结合专业需要，而又尽量保持课程内容本身的系统性。讲述方法便于自学，习题量已适当加大。

本教材可供工科半导体、电子元器件、电子材料、激光等专业师生使用，也可供有关工程技术人员参考。

热力学与统计物理

(修订版)

李 卫 编

*

北京理工大学出版社出版

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防科工委印刷厂印刷

*

850×1168毫米 32开本 10.25印张 265千字

1989年12月第一版 1989年12月第一次印刷

ISBN 7-81013-250-4/O·42

印数：1—1000册 定价：2.65元

出版说明

根据国务院关于高等学校教材工作分工的规定，我部承担了全国高等学校、中等专业学校工科电子类专业教材的编审、出版的组织工作。由于各有关院校及参与编审工作的广大教师共同努力，有关出版社的紧密配合，从1978年至1985年，已编审、出版了两轮教材，正在陆续供给高等学校和中等专业学校教学使用。

为了使工科电子类专业教材能更好地适应“三个面向”的需要，贯彻“努力提高教材质量，逐步实现教材多样化，增加不同品种、不同层次、不同学术观点、不同风格、不同改革试验的教材”的精神，我部所属的七个高等学校教材编审委员会和两个中等专业学校教材编审委员会，在总结前两轮教材工作的基础上，结合教育形势的发展和教学改革的需要，制订了1986~1990年的“七五”

(第三轮)教材编审出版规划。列入规划的教材、实验教材、教学参考书等近400种选题。这批教材的评选推荐和编写工作由各编委会直接组织进行。

这批教材的书稿，是从通过教学实践、师生反映较好的讲义中经院校推荐，由编审委员会(小组)评选择优产生出来的。广大编审者、各编审委员会和有关出版社为保证教材的出版和提高教材的质量，作出了不懈的努力。

限于水平和经验，这批教材的编审、出版工作还会有缺点和不足之处，希望使用教材的单位，广大教师和同学积极提出批评建议，共同为不断提高工科电子类专业教材的质量而努力。

电子工业部教材办公室

前 言

本教材系按电子工业部制定的工科电子类专业教材 1986~1990 年编审出版计划, 由电子材料与固体器件教材编审委员会半导体物理与器件编审小组组织征稿、评选、推荐出版的。

本教材由北京理工大学李卫担任主编, 天津大学朱履冰担任主审。

本课程的参考学时数为 50 学时。本书是在 1983 年版基础上修订而成, 其主要内容为热力学与统计物理两部分。热力学部分包括基本概念, 热力学第一、第二定律, 热力学函数及热力学第三定律, 还有热力学的应用属选学内容, 可根据实际需要选学一部分。统计物理部分包括基本概念, 三种统计法和涨落现象。三种统计法中的玻色-爱因斯坦统计法也列为选学内容。凡属选学内容在标题前均加 “*” 号。另有附录介绍一些有关数学工具, 如排列、组合、几率、斯提令公式、勒让德变换等。

本书内容的选择尽量照顾后续课程的需要, 但也注意了学科本身的系统性。编写本教材的起点为工科大学普通物理与高等数学。编者认为学生自学能力之提高在于养成独立阅读课外书的习惯, 所以在每章后所附参考资料不仅仅是指出教材内容的来源, 更希望学生认真地去选读一部分, 这当然希望老师给予指导和帮助。

由于编者水平有限, 书中存在一些缺点和错误是难免的, 殷切希望广大读者批评指正。

编 者

1989.2.

目 录

结论	1
§0-1 发展简史	1
§0-2 宏观的描述方法与微观的描述方法	4
参考资料	7

第一编 热力学

第一章 热力学基本概念	9
§1-1 热力学系统	9
§1-2 系统的状态	10
§1-3 热平衡 温度 *温标	14
§1-4 物态方程	25
§1-5 热力学过程和过程的可逆与不可逆性	34
*§1-6 关于全微分与线积分的复习	39
习题	42
参考资料	44
第二章 热力学第一定律	45
§2-1 能量守恒定律	45
§2-2 功	46
§2-3 热量 热功当量	53
§2-4 热力学第一定律 内能	56
§2-5 热力学第一定律的应用	59
习题	78
参考资料	82
第三章 热力学第二定律	83
§3-1 热力学第二定律的叙述方法	83
§3-2 卡诺定理	88
§3-3 热力学温标	91

§3-4 克劳修斯不等式	96
§3-5 熵	100
§3-6 熵增原理	110
习题	118
参考资料	119
第四章 热力学函数	120
§4-1 独立变量的选择	120
§4-2 焓 自由能 吉布斯函数	124
§4-3 麦克斯韦关系 吉布斯、亥姆霍兹方程	127
§4-4 热动平衡判据及条件	134
§4-5 化学势 相平衡条件	139
§4-6 热力学第三定律	142
习题	149
参考资料	151
*第五章 热力学的应用	152
§5-1 相律	152
§5-2 化学平衡 质量作用定律	158
§5-3 绝热去磁以获得低温	162
§5-4 热辐射问题	168
参考资料	174

第二编 统计物理

第六章 统计物理基本概念	175
§6-1 分子运动论 统计力学	175
§6-2 相空间	180
§6-3 微观态与宏观态 等几率原理	182
§6-4 热力学几率	187
§6-5 最可几分布	196
§6-6 熵的统计意义	201
习题	208
参考资料	209

第七章 经典统计	210
§7-1 麦克斯韦-玻耳兹曼函数	210
§7-2 配分函数与诸热力学函数	212
§7-3 麦克斯韦分子速度分布律	218
§7-4 内能与熵	227
§7-5 气压方程	229
§7-6 能量均分原理	231
习题	232
参考资料	233
第八章 量子统计	234
§8-1 预备知识	234
§8-2 粒子按不同量子态的分布	236
§8-3 费米-狄拉克统计	239
§8-4 电子的平均能量与比热	261
*§8-5 热电子发射	264
*§8-6 玻色-爱因斯坦统计	272
*§8-7 光子统计 普朗克黑体辐射公式	277
习题	283
参考资料	285
第九章 涨落现象	286
§9-1 布朗运动	286
§9-2 散粒噪声与热噪声	291
习题	297
参考资料	298
附 录	299
I 勒让德 (Legendre) 变换	299
I 排列 组合 几率	300
II 阶乘的计算 斯提令公式	309
IV 积分 $\int_0^{\infty} x^n e^{-ax^2} dx$ 的计算	312
V 误差函数简表	318
VI 常用常数表	319

绪 论

§ 0-1 发展简史

恩格斯在《自然辩证法》中写到：“在实践上发现机械运动可以转化为热是很古的事情，甚至可以把这种发现看做人类历史的开端。即使是工具和动物驯养的发明在先，但是人们只是在学会了摩擦取火之后，才第一次迫使某种无生命的自然力替自己服务。”^①确实，火的使用在人类发展史上的意义是重大的，然而从利用和保存天然火种到能“造火”的意义更为重大，可以说是一次伟大的飞跃。“燧人氏钻木取火”的传说所以能流传下来，实际是反映了我们的祖先对这一发明的珍视。机械运动产生热，是人类控制自然力发展进程的一方面，另一方面，是把热转化为机械运动，如果略去细节，应当说到1705年才真正实现。在这一年出现了第一部实用的蒸汽机，到1768年为瓦特（J. Watt）所完善。在人类控制自然力的发展史上，这又是一次重大的突破。

关于热的理论，在物理学方面，第一件重要的发明是温度计。由于温度计的发明，才可以对温度进行测量，从而把热现象的研究建立在实验基础之上，明确地区分开温度和热量这两个概念。

对于热的本质的正确认识，直到19世纪才解决。17、18世纪对这个问题的不同看法一直是存在的。一种看法即是所谓“热质说”，认为热是一种可以透入一切物体之中的、不生不灭的物质；一种看法是所谓“热的运动说”，即认为热是一种运动的表现。在17世纪主张热的运动说的代表人物有牛顿、波义耳等；主张热质

① 恩格斯：《自然辩证法》，人民出版社，1971年版，[论文]热，91页。

说的有布莱克 (J.Black) 等人。第一次明确地区分开温度和热量两个不同概念的就是布莱克。

对于解决“热的本质”问题具有判决性的研究工作，是伦福德 (C.Rumford 也名 B.Thompson) 在1798年完成的。他发现在钻炮膛时要发生大量的热，只要不断地使钻头与金属摩擦，热就能不断地产生，这用热质说是很难解释通的。经过一系列的实验和分析，伦福德得出结论：热来源于运动。

在英国，焦耳从1840年开始做了一系列周密的实验，研究了机械的、电的、化学的能量与热的能量之间的转换，测定了热功当量，给出 $1 \text{ 卡(cal)} = 4.154 \text{ 焦耳(J)}$ 的结果。焦耳的工作为能量守恒定律，即热力学第一定律，建立了可靠的实验基础，这时能量守恒的观点才被普遍接受。热力学第一定律的建立，对于不能制成第一类永动机（即不需要任何能源供给能量，就可以不断地做功的机器）给予最后的判决。

现代热力学的奠基人之一萨迪·卡诺 (Sadi Carnot)，在1824年提出有名的“卡诺循环”，以讨论热机的效率，但是，他的推理是建立在错误的热质说基础之上的。自热力学第一定律被人们公认之后，为了使卡诺的论证建立在一个正确的基础之上，克劳修斯 (R.J.Clausius) 和开尔文 (W.T.Kelvin) 在1850年左右，分别提出一个新的原理，即热力学第二定律。

此后，再一个重大的发现，是1912年由能斯特 (W.Nernst) 提出的热力学第三定律。

抛开技术上的应用不谈，就归纳实验事实而建立起来的宏观热学理论而言，其发展梗概即如上述。

经典热力学限于研究处于平衡状态的系统，它所处理的过程也限于理想化了的可逆过程。推广平衡态热力学，使之包括不可逆过程在内，以研究与非平衡态有关的理化现象而发展起来的一门科学，称为“不可逆过程热力学”（或简称不可逆热力学；亦称“非平衡热力学”）。不可逆过程热力学的重要理论基础是

“昂萨格倒易关系”，由昂萨格 (L. Onsager) 于1931年发表，但它需靠统计物理中的涨落理论来得到。不可逆过程热力学的历史不算太长；约自第二次世界大战后才得到系统的发展。近年来，它所取得的成就极其引人注目，它的奠基人之一普里高津 (I. Prigogine) 即因其非平衡系统的自组织过程——耗散结构理论而获得1977年的诺贝尔奖金。

热学的微观理论，大约在18世纪初才开始发展。较早试图以分子运动的观点解释一些现象和规律的，是贝尔努意 (D. Bernouilli)。他在1738年曾根据“气体的压强起源于气体分子对器壁的撞击作用”，而导出了波义耳定律。分子运动论的大发展约在19世纪中叶，在这个时期，计算了分子运动速度，提出了平均自由程的概念，并解释了输运现象等等。发展电磁场理论的麦克斯韦 (C. Maxwell)，在1860年第一次发表了“分子速度分布律”。玻耳兹曼 (L. E. Boltzmann) 在1872年提出了H定理，讨论了一个物理系统趋向平衡状态的自然趋势，给“熵”以统计意义，1876年他又导出了有名的输运方程。

克劳修斯、麦克斯韦和玻耳兹曼是分子运动论的主要奠基人。他们工作的重要意义在于把统计概念引入物理学，在宏观与微观之间建立起一座联系的桥梁。以后进一步的发展是统计力学的建立。1902年，吉布斯 (J. W. Gibbs) 在其著作《统计力学基本原理》中，把玻耳兹曼和麦克斯韦所创立的统计方法，推广成为系统的理论。并创立了统计系综的方法。从原则上说，用此方法，能根据一给定系统的微观组成成分的纯力学性质，计算出该系统的全部热力学函数。

1900年在物理学史上是具有重要意义的一年，这一年普朗克 (M. Planck) 因研究黑体辐射创立了量子理论。这是一场对传统物理观念的挑战。此后不久，1905年爱因斯坦 (A. Einstein) 通过“光电效应”的研究以及1923年康普顿 (A. H. Compton) 通过X射线散射的研究确立了“辐射量子”——光子的存在。

1924年玻色 (S.N.Bose) 和爱因斯坦建立了“玻色-爱因斯坦统计”，这一工作是玻色想从光子气模型导出黑体辐射定律开始的，包含在他使用的方法中最根本的一个思想就是“光子是不可区分的”。1925年泡利 (W.Pauli) 提出著名的不相容原理，随后费米 (E.Fermi) 在1926年证明受不相容原理限制的粒子系统遵从另一种统计规律，由于这一结果同时为狄拉克 (P.A.M. Dirac) 发现，所以称这种统计规律为费米-狄拉克统计，1928年索末菲 (A.J.W.Sommerfeld) 应用费-狄统计于金属中的电子，从而发展了金属电子论，取得了很大成功，差不多全部由传导电子所引起的金属性质都能得到解释。至此，我们已提到三种统计方法：一种是麦克斯韦-玻兹曼所建立的统计，由于它是基于经典力学，因而称为经典统计；其余两种为玻色-爱因斯坦统计与费米-狄拉克统计，因为它们是基于量子理论而统称为量子统计。实质上，麦-玻统计是量子统计的经典近似。1940年泡利证明了自旋为整数(包括零在内)的粒子服从玻-爱统计；自旋为半整数的粒子服从费-狄统计。到现在为止，还没有发现在此之外的统计法。

以上仅介绍了热力学与统计物理发展史的大致轮廓。有些问题，如涨落现象、低温现象等的研究历史，此处从略。建议读者在“绪论”后所附参考资料中选择一些自学，这对于开阔我们的眼界是有益的。

§ 0-2 宏观的描述方法与微观的描述方法

热力学和统计物理都是研究有关热现象的理论。热力学是宏观理论，统计物理是微观理论，两者不同之处在于采用了不同的出发点，因而也就决定了采用不同的处理方法。

在宏观理论方面，大约有如下特点：

①它完全不考虑物质的微观结构。

②用来描述被研究对象状态的物理量，都是可以直接测量

的宏观量。

③它的全部理论支柱是热力学第一、第二、第三定律。这三个定律是通过无数次观察与实验总结出来的基本规律，具有高度的可靠性与普遍性。

④以三个定律为依据，进行逻辑推理（数学运算也包括在内），可以找到物质特性之间的关系，这些关系象它们据以导出的基本定律一样，也是可靠与普遍的，适用于一切物质。但正是由于它具有普遍性，因而不能对特定物质的具体性质做出推断。这些性质必须由实验提供。

举例说明：对于一瓶气体，首先，我们是把它当作一个连续体，而不是当作不连续的分子集团来处理。从这个宏观的角度来描述它的性状时，使用的物理量包括：质量、体积、密度、压强、温度以及各种特性常量（例如，比热、压缩率、热导率、介电常数等等）。这些量都是直接可测的。其次，当我们提到压强时，指的是连接于气瓶上的压力计的读数；提到温度时，指的是与气体接触的温度计的读数，而不去追问这些值与分子运动有什么关系。

根据热力学第一、第二定律，不难推论出定压热容量 C_p 与定容热容量 C_v 之间的关系为

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \ominus$$

式中 T 、 V 、 p 分别代表温度、体积、压强。尽管有此关系，但不能进一步求得某种物质的 C_p 、 C_v 的具体数值，因此，不得不求助于实验，量出恒温下压强与体积的关系，及恒压下体积与温度的关系，以决定 $\left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T$ 和 $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ ，再测出 C_p ，以算出 C_v 来（从实验的角度来说，测 C_p 比测 C_v 容易实现）。对于理想气

⊖ 此式在第四章 § 4-3 中有推导过程。

体, 根据 $pV = RT$, 由上式可求得 $C_p - C_v = R$, 然而, $pV = RT$ 也是由实验得到的结果。

现在再来看微观理论的特点:

①它是以物质由分子、原子等微观粒子组成 为出发点, 同时, 还要对这些微观粒子的运动规律做出一定的假设。例如, 假定它们服从牛顿力学或量子力学等等。

②它的目的是根据微观粒子的运动来解释物质的宏观性质, 也就是说, 它的目的不是预言微观粒子的个体行动, 而在于它们的集体表现。

③描述微观个体的物理量, 一般不能直接测量。例如, 不能测量分子的坐标和速度。

④要把不能直接观测的微观粒子的个体运动与它们的集体表现 (可直接观测的宏观现象) 联系起来, 必须用统计方法, 即把宏观量解释为微观量的统计平均值。

以上几点, 并不难从推导气体压强公式的方法中看出来。这里不对统计方法进行具体的讨论, 只对宏观量的统计性质再做一些说明。

现在以气体的密度为例来说明宏观量的统计性质。就同一种气体来说, 气体的密度反映着单位体积内气体分子的数目。以 n 代表单位体积内的分子数, 则小体积 dV 内的分子数应为 ndV 。既然分子是在不停地运动着, 那么, 由于运动分子出入于体积 dV , 所以其中的分子数就不是固定不变的。要使 n 有稳定的数值, 必须满足体积 dV 相对于分子大小来说是足够大, 能容纳大量的分子; 同时, 观察时间从微观方面来说要足够长, 即能包括多次的分子碰撞。只有这样, 才能使分子运动造成的分子数密度起伏的影响变得不明显。正是由于这种起伏不定, 才使得宏观密度具有统计的性质, 即它是变动中的分子数的统计平均值。

“ dV ”从物理意义上来说, 代表的是一个微小的体积, 这个“小”要理解为宏观上的小, 是相对于整个被研究对象的体积

而言的，否则不能显示出所表示的是空间某“点”处的密度。至于时间方面，宏观上又要求观察时间足够短，以保证能发现宏观量随时间的变化。这样，空间上和时间里就满足了两条——空间：宏观小而微观大；时间：宏观短而微观长。

我们观察到的宏观物理量，能代表空间为某点、时间为某时刻的值。这就某一观测来说是如此，但统计物理要解释的宏观性质，应是在一定的宏观条件下，大量观测数值的平均结果，即统计物理所要求的统计平均值，是在一定的宏观条件下，对一切可能的微观运动状态的平均值。由于每一次观测是在微观长时间内进行的，微观运动状态已经有了很大变化，所以每一次观察的结果，近似等于一切可能的微观运动状态的平均值。

为了有数量上的概念，下面举一个具体的例子。已知：在 0°C 和一个大气压下， 1cm^3 体积中气体的分子数为 2.7×10^{19} 个，一秒钟内要相互碰撞 10^{29} 次。如果取一个小体积为 10^{-9}cm^3 ，这在宏观方面是足够小了，但其中仍含有 $2.7 \times 10^{19} \times 10^{-9} = 2.7 \times 10^{10}$ 个分子，从微观方面看来，数目还是足够大的。如果宏观时间要短，取 10^{-6}s 是足够短了，但在 10^{-9}cm^3 的体积内分子仍会碰撞 $10^{29} \times 10^{-6} \times 10^{-9} = 10^{14}$ 次，这在微观方面也是足够长了。这就是说，空间和时间上的要求条件是能实现的。

总之，由于统计物理是以物质由微观粒子组成这一认识出发的，所以它更能洞察物质内在的性质和规律。又由于它应用统计方法，使得在大量粒子的个体运动与集体表现之间建立了联系，因而它能对宏观的现象和规律做出微观的解释。

参 考 资 料

[1] 王竹溪：《热力学》，高等教育出版社，1955年版，绪论。

[2] 王竹溪：《统计力学导论》，高等教育出版社，1956年版，第一章，§1-4。

- [3] 福瑞德里许·洪德著, 黄席棠译: 《热学理论》, 科学出版社, 1956年版, 导言及附录——热学历史摘录。
- [4] Paul S. Epstein, *Textbook of Thermodynamics*, pp.27~34.
- [5] R.K. Pathria, *Statistical Mechanics*, pp.1~9.
- [6] M.V. 劳厄著, 范岱年、戴念祖译: 《物理学史》, 商务印书馆, 1978年版, 第7~9章。
- [7] 乔治·伽莫夫著, 高士圻译: 《物理学发展史》, 商务印书馆, 1981年版, 第4章。
- [8] 弗·卡约里著, 戴念祖译: 《物理学史》, 内蒙古人民出版社, 1981年版, 有关17~20世纪各时期的热学部分。

第一编 热 力 学

第一章 热力学基本概念

§1-1 热力学系统

在热力学中，可以把系统理解为：作为研究的对象，任何一部分物质世界都可以称为系统(有时也称为“体系”)。一瓶气体，一杯冰和水的混合物，自地面向上升的一团空气，一副热电偶，一空腔中的热辐射，以至一台蒸汽锅炉等等，都可构成一个系统。从上面所举的这些例子中可以看出，既然作为研究的对象，一个系统总是一部分有限量的物质，因而总是有一个真实存在的或想象中的界面，把它们与周围分隔开来。如一瓶气体，界面就是瓶壁的内表面，这个界面当然是真实的；但一团正在上升的空气中的界面就必须加以想象。对界面，不一定要求其本身的形状和它所包围的体积固定不变，如膨胀中的气体的界面显然是变化的。总之可以说，系统的界面把空间分成了两部分：一部分是界面以内的部分，即是它所包含的系统本身；一部分是界面以外的部分，相对于系统而言，称之为外界或环境。一般说来，这两部分之间是互相影响的。系统与外界之间可以经过界面交换热，交换功，也可以交换物质，如流体的流入与流出。

按物质或能量(热与功)交换的情况不同，可以将系统分为以下几种类型：

①开放系统——系统与环境之间既有能量交换，也有物质交换。