

热力学与统计物理学

许国保 主编

华东师范大学出版社

热力学与统计物理学

许国保 主编

501/216/21



热力学与统计物理学

许国保主编

华东师范大学出版社出版

(上海市中山北路 3663 号)

新华书店上海发行所发行 宜兴南漕印刷厂印刷

开本: 787 × 1092 毫米 32 开 印张: 15.25 字数: 336 千字

1982 年 1 月 第一版

1982 年 11 月 第一次印刷

印数 1 — 5,500 本

统一书号 13135·005

定价: 1.60 元

序

本书原是在1957年3月教育部召开的师范院校教材会议上拟定编写的，曾在华东师范大学物理系作为《热力学与统计物理学》的讲义应用，逐年由任课教师加以修改补充。

1978年6月教育部在济南召开的教材会议上，许多兄弟院校的代表认为该讲义在讲授过程中同学比较易于接受，希望整理出版。后因原编者年迈，由教研组沈仲钧、钟纫工、徐文柳三位同志仔细地対原讲义作了改编和补充。

本书系统地阐述了热力学和统计物理学的基本概念和定律，力求将概念叙述得清楚易懂。在统计物理学部分以叙述吉布斯的系综方法为主，玻耳兹曼统计法作为附录，以便查考。

编者限于水平，书中难免会有缺点和错误，请读者指正。但作为师范院校物理系《热力学与统计物理学》的参考读物，也许对学生有些帮助。

编 者

00650

目 录

序	
引 言	1
第一章 热力学的基本概念	10
§ 1.1 热力系, 态和平衡态	10
§ 1.2 温度与态式	12
§ 1.3 似静态过程和非静态过程	14
§ 1.4 功的概念	16
§ 1.5 功在各种物理过程中的表示式	18
§ 1.6 功的图示法	21
§ 1.7 最简单的热力系的例子	23
第二章 热力学第一定律及其应用	29
§ 2.1 能量守恒和转化定律	29
§ 2.2 内能和热量	31
§ 2.3 热力学第一定律	33
§ 2.4 内能作为体系的态函数的实验证明	34
§ 2.5 第一定律的简单应用的例	37
§ 2.6 焓的定义及性质	42
§ 2.7 理想气体的内能和热容量	46
§ 2.8 绝热方程, 等温压缩系数及绝热压缩系数(对于理想气体)	48
§ 2.9 多方过程	53
§ 2.10 循环, 卡诺循环, 卡诺循环的效率	55
§ 2.11 理想气体的似静态卡诺循环的效率	60
第三章 热力学第二定律及其对于可逆过程的应用	63
§ 3.1 可逆过程与不可逆过程	63
§ 3.2 可逆过程与似静态过程的关系	66
§ 3.3 正过程, 负过程和循环过程	70
§ 3.4 第二定律的各种说法及其等效性	71
§ 3.5 卡诺定理, 可逆及不可逆卡诺循环的效率的比较	75

§ 3.6	卡诺定理的一些应用	79
§ 3.7	热力学温标	87
§ 3.8	克劳修斯等式及不等式	90
§ 3.9	平衡态的熵的定义, 熵为态函数	93
§ 3.10	第二定律在气体上的应用, $C_p - C_V$ 的计算	95
§ 3.11	理想气体和范德瓦耳斯气体的熵	98
§ 3.12	热力学函数, 自由能, 热力势	101
§ 3.13	热力学恒等式及其应用	107
§ 3.14	焦耳-汤姆孙效应, 实验温标的校正	115
§ 3.15	第二定律对于电极化及磁化的应用	120
§ 3.16	第二定律对于平衡辐射的应用	124
第四章	不可逆过程的热力学第二定律	138
§ 4.1	对于始终二态均为平衡态的不可逆过程的热力学第二定律	138
§ 4.2	不平衡态的熵和其他热力学函数	141
§ 4.3	熵在不可逆绝热过程中的增加, 气体的膨胀和热的传导	150
§ 4.4	在一般不可逆等温过程中自由能或热力势的变化	158
§ 4.5	宇宙热寂论及其批判	162
第五章	平衡条件及其应用	166
§ 5.1	在各种条件下热力系的平衡条件	166
§ 5.2	化学均质的两相平衡问题	169
§ 5.3	第一级相变和第二级相变	174
§ 5.4	过冷汽相和过热液相	178
§ 5.5	多元复相系, 组元, 化学势	184
§ 5.6	吉布斯相律, 三相点	187
§ 5.7	混合理想气体的熵与稀溶液的熵和热力势	190
§ 5.8	稀溶液的渗透压和沸点改变	200
第六章	获得低温的方法与热力学第三定律	207
§ 6.1	级联降温法	207
§ 6.2	节流降温法	209
§ 6.3	利用高压气体可逆绝热膨胀的降温法	211
§ 6.4	退磁降温法	214
§ 6.5	热力学第三定律	216
第七章	统计方法的主要概念	223
§ 7.1	几率的主要概念	223
§ 7.2	统计规律性	228

第八章	分子运动论初步	231
§ 8.1	气体分子运动论的基本概念	231
§ 8.2	气体的压强	233
§ 8.3	绝对温度与平均动能的关系	236
§ 8.4	麦克斯韦速度分布定律	239
§ 8.5	分子碰撞的有效截面, 碰撞率, 自由路程	246
§ 8.6	平均自由路程的严格推导	251
§ 8.7	实际气体态式的初步讨论	257
第九章	统计力学的基本概念	263
§ 9.1	宏观量是微观量的平均	263
§ 9.2	体系的微观模型——经典的及量子的	266
§ 9.3	哈密顿正则方程	270
§ 9.4	经典体系在相空间中的表示, 吉布斯系综	276
§ 9.5	相体积不变定律	279
§ 9.6	刘维定理	283
§ 9.7	微正则分布是隔离体系的分布	286
第十章	正则分布	290
§ 10.1	正则分布是一个与热库平衡的体系的分布函数	290
§ 10.2	正则分布也是近独立子系的分布函数	297
§ 10.3	正则分布参数的热力学意义——温度	302
§ 10.4	配分函数	304
§ 10.5	正则分布与热力学的关系, 自由能及熵的表示式	306
§ 10.6	吉布斯巨正则分布	314
§ 10.7	化学势和热力学基本公式	321
第十一章	统计力学的一些应用	325
§ 11.1	理想气体的自由能及态式	325
§ 11.2	能量均分定理, 经典的比热理论	334
§ 11.3	麦克斯韦——玻耳兹曼分布, 大气压公式	341
§ 11.4	经典统计力学对于辐射平衡态的应用, “紫外灾难”	346
第十二章	起伏理论	352
§ 12.1	起伏理论初步	352
§ 12.2	玻耳兹曼原理, 爱因斯坦的起伏几率公式	357
§ 12.3	布朗运动	364
第十三章	物质的电磁性	369
§ 13.1	电介质的郎之万公式	369

§ 13.2 顺磁性.....	378
§ 13.3 抗磁性.....	380
§ 13.4 铁磁性, 居里温度.....	385
第十四章 量子统计法.....	388
§ 14.1 微观粒子全同性的合理估计.....	388
§ 14.2 统计分布的另一推导方法.....	389
§ 14.3 理想气体的量子统计分布.....	394
§ 14.4 振子能量的量子化, 辐射平衡态的普朗克公式.....	402
§ 14.5 普朗克公式与比热理论.....	407
§ 14.6 玻色——爱因斯坦统计对光子气体的应用.....	414
§ 14.7 费密函数的一些主要性质.....	417
§ 14.8 金属中自由电子的平均能量的计算.....	421
第十五章 不可逆过程的统计物理学.....	429
§ 15.1 慢弛豫过程的方程式和物理动力学.....	429
§ 15.2 动力方程和细致平衡原理.....	436
§ 15.3 玻耳兹曼动力方程.....	442
§ 15.4 理想气体的熵的变化(玻耳兹曼 H 定理).....	448
§ 15.5 少量轻分子杂质在重分子气体中的扩散.....	450
§ 15.6 气体中的热扩散.....	459
附 录.....	463
§ 1 麦克斯韦——玻耳兹曼统计法.....	463
§ 2 玻色——爱因斯坦分布和费密——狄拉克分布.....	472
§ 3 参数 α 和 β 的物理意义.....	480

引 言

§ 1. 热力学与统计物理学的 研究对象和方法

热力学与统计物理学是研究热现象的两种学问，前者是宏观理论，后者是微观理论。它们都是以由大量分子和原子所组成的宏观体系为研究对象，探求在宏观体系中所发生的与热现象相联系的规律。但是它们所采用的方法不同，各有所长，互相补充。下面简单说明一下这两种方法的特点和它们的相互联系。

1. 热力学方法的特点

热力学的方法是不考虑物质的微观结构，它只是根据由大量实验总结出来的自然界基本规律而作演绎的推论。我们知道，热力学所根据的基本实验定律就是一切完全隔离的体系必然要达到热动平衡的事实，指出能量守恒的热力学第一定律，熵不可能减少的热力学第二定律，绝对零度不可能达到的热力学第三定律。从这些定律出发，应用数学方法，原则上可以得出描写宏观物体的平衡性质的一切结论。

但是以上所述的基本定律也只能完满地解决物质的平衡性质及可逆过程的性质。对于不平衡现象或不可逆过程，热力学只能作出定性的或方向性的指示。因此热力学基本上是热现象的静力学而不是热现象的动力学。现今关于不平衡现

象和不可逆过程的热力学研究已有了初步的理论并正在发展之中，这种理论叫做不可逆过程热力学。

热力学理论的方法，完全以上述的三个定律为根据来作出推论。这些定律并非由个别实验得出，而是无数经验的总结。因此这些定律是十分可靠的，用数学方法从它们推出的结论也同样十分可靠，所以从来没有发现过热力学的推论有与事实不符合的情形。我们可以肯定地说，如果某种结论是从热力学定律推出的，且在推论中并不引入其他的假设，那么这个结论必有高度可靠性。

另一方面，在热力学理论中既然不对物质的结构作任何假设，所以热力学理论有高度的普遍性，对于一切物质都适用。可靠性和普遍性是热力学方法的主要优点。但是正因为这样，热力学也有它的缺点。由于它是对于一切物质都适用的普遍理论，所以它就不能对某一种物质的特殊性质作出推论。个别物质的特殊性质必须另外从实验观察中得来，例如理想气体的态式或理想气体的内能只依赖于温度等等，就不得不作为实验事实。一般地说，对于任何一个体系，必须从实验知道它的一个态函数（如内能或自由能等）的具体形式，才能作出热力学的其他具体结论。所以，热力学不能给出关于物质特性的具体知识。

由于热力学从总结出来的实验定律出发而根本不考虑到物质由原子或分子构成的事实，热力学在讨论物质的性质时把物质作为连续体看待，把物质的性质用一些连续函数（例如一切态函数）表达。因此，热力学只能推出热学量之间的联系而不能更深入地讨论现象的本质。例如在热力学中只知道有热动平衡的现象，而不知道体系在热动平衡状态的本

质；只知道在不可逆绝热过程中体系的熵要增加，而不知道熵增加的意义。所以热力学理论是现象性理论，而热力学本身又叫做唯象性热力学。然而，这也是人们对客观世界的认识总是先现象后本质，先了解事物的外部联系后进入事物的内部联系的这一辩证唯物主义认识论的具体表现，是人们认识客观规律的必经阶段，因此热力学方法在解决实际问题方面还是有广阔的发展前途的。

2. 统计物理学方法和特点

统计物理学从物质是由大量的分子、原子等微观粒子组成，而分子、原子等微观粒子又有十分复杂的联系和运动这一事实出发，深刻地认识到它的微观状态是瞬息万变的，热现象是大量分子无规则运动的宏观表现，我们所观察到的表征物质宏观性质的宏观量是瞬息万变的微观量的统计平均值。因此，统计物理学的基本方法是对微观量求统计平均值。这样，统计物理学从微观状态与宏观状态之间的联系来建立宏观理论的基础，揭示了热现象的分子运动本质，并且成功地解释了热力学所不能解释的起伏现象。

在统计物理学中，能对从非平衡态过渡到平衡态过程的不可逆性给出统计性解释，指出不可逆过程并非绝对不可逆，而只是由于在一方向进行的机会远大于在反方向进行的机会，因此在宏观上表现为不可逆过程。

统计物理学还可以在对某种特殊物质的分子结构模型作出简化的假设下，推导出这种物质的特性，例如推导出它的态式或它的能量与温度的关系等等。理想气体是统计物理学中最简单也是最重要的例子。

如果对物质的分子间的相互作用过程（碰撞机构）作出

简化假设，统计物理学还能对物质在非平衡态过程中的性质作出分析，这就是非平衡态统计理论。

一般说来，由于对物质的分子、原子结构模型的简化假设只是实际情况的近似，所以理论的结果与实际情况不能完全符合，只能是实际情况的一种近似。随着人们对物质结构的认识逐步深化和数学工具的不断完善，统计物理学的方法越来越深入到热现象的各个领域以及其他科技领域中去了。

§ 2. 热力学与统计物理学的发展简史

1. 热力学的发展简史

远在实验科学开始以前，人类已经知道物体有冷热的区别，并且也知道使冷热不同的物体互相接触后，它们会达到冷热均等的热平衡状态。人类甚至也知道，如果物体 A 同时与物体 B 和物体 C 处于热平衡，那么物体 B 与物体 C 也互相处于热平衡。这些经验知识在发展成科学以前已使人类有定性的温度概念，在不联系到数字量度的情况下辨别温度的高低。

科学的发展，要求能够定量地测定物体的温度。伽利略（1564—1642）、托里拆利（1608—1647）和同时代的其他学者，致力于创造温度计。他们利用液体和气体的热膨胀作为量度温度的基础，与现今在大多数情形中所采用的相类似。不过在这些原始温度计中，没有考虑到许多次要的影响，例如空气压强的影响等，所以不能得到良好的结果。最早克服这种缺点，把液体放在带泡玻璃管内，先加热逐出空气，然后封闭而制成温度计者，是华伦海脱（就是现在所谓

华氏温标的华氏 1686—1736), 所以华氏可称为计温术的创始人。他采用冰和盐的混合物的温度为 0 度, 人体的血温为 100 度。但是这两个固定点不够稳定。后来摄耳西 (1701—1744) 采用水的冰点和沸点为固定点, 才创立现代所用的摄氏温标。

约在 1760 年, 勃来克 (1728—1799) 首先明确指出热量与温度的区别, 并初步规定了使 1 克水升高摄氏 1 度 (1°C) 所需要的热量为热量单位 (卡)。勃来克与维耳克 (Wilke) 又各自独立地引入比热、熔解热和汽化热等概念。测定热量的最早仪器是由拉瓦锡 (1743—1794) 和拉普拉斯 (1749—1827) 所描写的冰卡计 (1780)。但因那时在实验上当温度均等化时总是一个物体获得多少热量, 另一个物体就损失多少热量 (就是现代量热学中的混合法), 所以勃来克和他的同时代者认为热量是一种不能创造和不可消灭的物质, 叫做“热质”。甚至在瓦特 (1736—1819) 等人发明并不断改进了蒸汽机后, 仍不明瞭蒸汽机所作的功是由蒸汽所放出的热量转变得来的。由于这种误解, 虽然卡诺 (1796—1832) 指出了蒸汽机所作的功由热量从高温物体传递到低温物体的普遍规律所确定, 提出了热机的最高效率的概念, 但由于卡诺是以“热质”说作为自己的理论基础, 所以没有得出进一步的结论。

我国古代燧人氏钻木取火的传说, 在战国时代驸衍创五行之说, 后世遂以为木能生火而不了解生火的真实原因不在于木而在于钻。在西欧热学开始时代, 情况也是一样。摩擦生热是人人知道的, 但因迷惑于热质说, 把摩擦生热曲解为摩擦必有碎屑擦下, 认为由于碎屑的比热远小于整体的比

热，因而它们的温度升高。但是抱有与热质说不同见解的也不乏其人。古希腊已有认为热是物质运动的一种表现的学说。英国培根（1214—1294）也根据摩擦生热现象而相信热是一种运动。俄国罗蒙诺索夫（1711—1765）也论证了热是分子运动的表现。然而热质说直到1798年才开始动摇。德国伦福德（1753—1814）在1798年把一个炮筒固定在水中，用马转动钝钻使与炮筒内壁摩擦，基本上不钻下任何铁屑，但能使大量的水沸腾。又过一年（1799）英国化学家戴维（1778—1829）把两块冰互相摩擦，使完全融化成水。这些实验的结果无法用热质说来解释，才使人们开始逐渐了解热和功之间的关系。

最早得出热功当量的，实在是卡诺。但是他错误地认为热量是在数量上不能改变的热质。直到1878年（当时能量守恒定律早已获得公认），才把久已遗忘的卡诺遗著出版。在这篇论文中卡诺放弃了先前的错误观点，正确地指出热功当量的数值关系。第二个提出能量守恒理论而从空气的定压比热与定容比热之差算出热功当量的是德国医生迈尔（1814—1878），他的论文发表于1842年。但是他的工作在当时并未受到人们的重视。至于用实验方法准确测定热功当量，因而奠定能量守恒定律基础的，必须归功于焦耳（1818—1889）。焦耳于1843年写了关于伽伐尼电流的热效应的论文（1846年发表，因此电流通过电阻所放出的热量，后来就叫做焦耳热），又于1845年发表了用机械生热法求得热功当量的结果。到1850年，能量守恒定律才被科学界公认为自然界的普遍定律。

能量守恒定律组成了热力学第一定律，它指出机械功必

须由能量的转变来获取，因此否定了创造机械功的所谓第一类永动机的可能性，但是它对于热能转变为机械功并未加以任何限制。开耳芬（原名汤姆孙，1824—1907）在1848年根据卡诺在1824年所发表的定理，规定了绝对温标，指出从单一热源取出热量来完全变为机械功而不附带其他效果（所谓第二类永动机）的不可能性。克劳修斯（1822—1888）又在1850年根据同一定理建立了热力学第二定律。

上述两个定律组成了完整的热力学系统。1912年，能斯特（1864—1941）又根据实验资料，补充一个关于低温现象的热定理，或称热力学第三定律。此定理指出温度的绝对零点的不可能达到性。

二十世纪五十年代以来，不可逆过程热力学得到迅速的发展，并应用于化学、生物学等领域中，取得了初步的成效。

2. 统计物理学的发展简史

前面已经谈到，关于热现象本质的探讨，在古希腊和我国古代就已开始，不过那时都属于朴素的粗浅的认识。直到十八世纪，在物质结构的分子学说进一步发展后，伯努利（1700—1782）在他的《流体力学》一书（1738年出版）中，从气体分子对器壁碰撞时的动量变化，推出气体对器壁的压强（玻义耳定律），与他同时代的俄国学者罗蒙诺索夫对热的分子运动本质作了较详细的定性阐述，引入了分子热运动的概念。

伯努利和罗蒙诺索夫之后，分子运动的学说经过了百余年的停顿，直到十九世纪中叶。其时热力学已有相当发展，能量守恒定律和热力学第二定律已明确地建立起来，热的分

子运动论才得到进一步的发展。克伦尼希 (Krönig) 在 1856 年和克劳修斯在 1857 年推出了分子平均自由路程, 分子的平均速度与温度的关系, 并初步估计了一些气体分子的平均速度。克劳修斯并作出所谓维里定理, 从而推出理想气体的态式。能量均分定理和比热理论在这时也有了初步的发展。麦克斯韦 (1831—1879) 更进一步地在 1860 年得出气体分子的速度分布定律。

后来, 玻耳兹曼 (1844—1906) 正确地理解到, 要说明热现象的规律性必须充分运用统计方法。虽然在克劳修斯和麦克斯韦的分子运动论中也曾用到统计性的概念, 不过在他们的理论中, 统计概念被视为是一种在推导上不可缺少的辅助工具。玻耳兹曼才系统地引用统计的概念和方法作为理论的基础, 引入体系的微观状态的概念和体系在某一微观状态的几率的概念, 把体系的宏观平衡态视为它的微观状态的平均表现, 因而能够正确地作出热力学第二定律的统计理解。后来吉布斯 (1839—1903) 又推广了玻耳兹曼的方法, 使能应用于更广泛的体系, 这样, 在 1890 年左右, 统计物理学 (或称统计力学) 已成为理论物理中的一门不可缺少的完整学科。

统计物理学的经典理论虽然已在十九世纪末年完成, 然而在那时还没有得到物理学界的公认, 尤其是所谓唯能论学派尖锐地反对物质具有原子结构的观点及物理现象服从统计规律的概念。直到 1908 年皮兰 (1870—1942) 完成了他的布朗运动实验, 爱因斯坦 (1879—1955) 作出了布朗运动的统计理论, 这样才在目击的事实之下摧毁了唯能论者的一切论点, 而统计物理学乃成为由实验完全证明的理论。

量子理论发现以后，统计物理学又得到进一步的改善。事实上，普朗克（1858—1947）的量子论就是在统计理论的基础上发现的。后来爱因斯坦开始把量子理论与统计方法结合起来作出物质的比热理论。1924到1926年，玻色（1894—1974）和费密（1901—1954）分别得出了适用于光子和电子的量子统计法，统计物理学遂成为一门适用于宏观现象和微观世界的广泛学科。