



统计物理学

王诚泰

清华大学出版社

统计物理学

王 诚 泰

清华大学出版社

内 容 简 介

本书为清华大学教材,较系统地介绍了热力学与统计物理学。全书共分十一章,即热力学的基本定律,均匀系统的热力学性质,相平衡,近独立粒子系统的统计分布,玻尔兹曼统计理论,玻色统计与费米统计理论,正则系综,巨正则系综,非平衡态的初步理论,涨落理论,实空间重正化群理论等。各章均附有一定数量的习题。

本书可供物理、工程物理、无线电等专业作教材,也可供非物理专业的高年级学生、研究生和其他有关工程技术人员参考。

统 计 物 理 学

王诚泰

☆

清华大学出版社出版

北京 清华园

中国科学院印刷厂印刷

新华书店总店 科技发行所发行

☆

开本: 850×1168 1/32 印张: 17.75 字数: 458 千字

1991 年 7 月第 1 版 1991 年 7 月第 1 次印刷

印数: 0001~4000

ISBN 7-302-00852-3/O·120

定 价: 5.45 元

编写说明

本书是编者在清华大学物理系、电子工程系和工程物理等系讲授热力学与统计物理学所用讲义的基础上,修改补充编写而成的。在编写过程中,编者作了如下考虑: 1. 为了保证宏观热力学方法的独立性,分开介绍热力学与统计物理学。在热力学部分着重介绍了宏观热力学研究问题的特点与方法。2. 在统计物理学部分以平衡态统计理论为主,对非平衡态理论与涨落理论作了适当介绍。在平衡态统计理论中介绍了传统的统计方法,即通过直接计算配分函数(或巨配分函数),进而求得系统的热力学量。在最后一章还介绍了研究平衡相变的近代理论——重正化群理论,介绍了一种不去直接计算配分函数而能求得在临界点附近热力学量的新方法。3. 基本原理与应用相结合,概念与应用并重。本书用一些简单例子直接说明基本概念与原理,也通过介绍一些较复杂的例子说明某一类问题的现象与研究方法。考虑到教学时数的限制,有些章节加了星号。这些章节供学时多者选用。在每章末附有一定数量的习题,并给出了答案,便于读者自我检查。

本书承张泽瑜教授审阅了热力学部分与梅逸集团展开理论,于渌教授审阅了最后一章的初稿,他们都提出了宝贵意见,编者在此表示感谢。

鉴于编者学识水平有限,错误与不妥之处在所难免,恳请读者与同行们批评指正。

编者

前 言

热力学与统计物理是研究由大量微观粒子(包括分子、原子、电子、光子等)组成系统的宏观性质的学科。它讨论物体内部热运动的规律及热运动对物体宏观性质的影响,故称它为热物理。

热力学是从宏观观点观察与研究物体的特性,但不考虑物体内部的结构,所以说热力学是一门唯象理论。人们通过对热现象的观察、实验与分析,从而总结归纳出了热现象的基本规律,即热力学第一、二、三定律。以这三个定律为基础,应用数学方法,通过逻辑演绎可以得出有关物质各种宏观性质之间的关系式,及判断宏观物理过程进行的方向等问题。由于热力学基本定律是无数经验的总结,适用于各种系统,因此在它们的基础上建立的热力学理论具有高度的可靠性与普遍性。正由于热力学定律具有普遍性,不可能单靠它们导出各具体物质的特性。要求得表示具体物质特性的热力学量,必须通过实验测得一些表示这个物质整体性质的物性量,例如物态方程与热容量等量,将其代入热力学的普遍关系式中,就可求得具体物质的具体特性。此外,在热力学中不考虑物质的微观结构,把物质看成连续介质,用连续函数表达物质的性质,因此不能解释宏观性质的涨落现象。这是热力学理论的局限性。

统计物理学是研究热运动的微观理论,它从物质是由大量微观粒子组成的这一事实出发,认为物质的宏观性质是大量粒子热运动的平均效果,把宏观量看作是微观量的统计平均值,因此成功地解释了涨落现象。在统计物理中根据物质结构与粒子热运动的特点,对具体物质作一些简化的假设,提出这个物质的微观模

型，在这个基础上可以用统计物理的理论求得具体物质的具体特性。在统计物理中需要给定的量是微观粒子的属性，如粒子的自旋、质量和粒子间相互作用的位能等。根据粒子的属性得到系统平衡时的几率分布，再应用统计平均的方法，可从理论上求得各种系统的宏观性质。可见，统计物理是把物质的微观结构和它的宏观性质联系起来的一门学科，它从微观层次更深入地揭示了物质宏观特性的物理本质，所以统计物理学是比热力学更为深入一个层次的学科。由于在统计物理中对物质结构所作的简化模型的假设，以及计算方法的近似性，所得到的理论结果往往具有一定的近似性。这是统计物理的局限性。当然，随着对物质结构认识的深入与计算方法的发展，统计理论的结果将会逐步地更加接近实际。对于物质处在非平衡态时的一些性质，特别是关于气体的输运过程，统计物理学也能给以理论解释，并能根据物质的微观结构去求宏观不可逆过程的输运系数。在讨论物质由非平衡态过渡到平衡态时，对过程的不可逆性有更深刻的解释，统计物理中指出宏观的不可逆性是统计的效果，而从经典力学看微观运动是可逆的。

统计物理不仅从微观层次更深入地阐述了物质宏观特性的物理本质，而且能应用到比热力学更为广泛的领域。近二十年来，临界现象的实验与理论都有了飞跃的发展，在临界点附近由于涨落很大，热力学理论是不成功的，但将统计物理用于这个领域时，发展了新的理论方法，并得到与实验相符合的理论结果。

目 录

前言.....	vii
第一章 热力学的基本定律.....	1
§ 1 热力学系统的平衡态	1
§ 2 温度与物态方程	4
§ 3 准静态过程中的功	9
§ 4 热力学第一定律	14
§ 5 热容量与焓	16
§ 6 能量方程式	19
§ 7 热力学第二定律	22
§ 8 卡诺定理与热力学温标	24
§ 9 熵	29
§ 10 熵增加原理	34
§ 11 熵与非平衡状态	42
§ 12 自由能和吉布斯函数	47
*§ 13 最大功	50
*§ 14 平衡条件与平衡的稳定性条件	51
习题	55
第二章 均匀系统的热力学性质.....	69
§ 1 特性函数与麦氏关系	69
§ 2 热力学量的导数之间的变换	74
§ 3 应用热力学定律的一般方法	80
§ 4 气体的节流过程与绝热膨胀过程	81
§ 5 磁介质的热力学性质	88
*§ 6 空腔辐射的热力学性质	91

习题.....	95
第三章 相平衡.....	103
§ 1 粒子数可变系统的热力学方程	103
§ 2 单元复相系的平衡条件	109
§ 3 单元复相系的平衡性质	112
*§ 4 潜热随温度的变化率	118
§ 5 气-液相变与范德瓦尔斯等温线	120
*§ 6 连续相变	129
*§ 7 临界指数	134
*§ 8 平均场理论	138
§ 9 多元复相系的平衡条件与相律	147
§ 10 热力学第三定律	152
习题.....	158
第四章 近独立粒子系统的统计分布.....	162
§ 1 统计法大意	163
§ 2 近独立粒子系统	168
§ 3 粒子状态的量子描述	170
§ 4 系统状态的量子描述	175
§ 5 分布与微观状态数	177
§ 6 等几率假设	180
§ 7 玻色分布与费米分布	182
§ 8 α 与 β 的物理意义	188
§ 9 玻尔兹曼分布	192
习题.....	194
第五章 玻尔兹曼统计理论.....	199
§ 1 配分函数与宏观量	199
§ 2 玻尔兹曼关系	205
§ 3 半经典近似	207

§ 4	量子态与相空间	214
§ 5	理想气体的宏观性质	219
§ 6	麦克斯韦速度分布律	223
§ 7	气体热容量	227
§ 8	固体热容量	237
*§ 9	顺磁物质的磁性	241
*§ 10	负绝对温度	245
	习题	252
第六章	玻色统计与费米统计理论	262
§ 1	玻色系统与费米系统的热力学公式	263
*§ 2	弱简并量子气体的宏观性质	266
§ 3	玻色-爱因斯坦凝聚现象	271
§ 4	光子气体	280
§ 5	声子气体与准粒子简介	287
§ 6	简并性费米气体的性质	299
§ 7	金属中的电子气	309
	习题	315
第七章	正则系综	322
§ 1	系统微观状态的描述与统计系综	322
§ 2	正则分布	327
§ 3	正则分布的热力学公式	334
§ 4	正则分布的连续形式	340
*§ 5	广义能量均分原理	343
§ 6	气体的吸附	347
*§ 7	伊辛模型与布拉格-威廉斯近似	348
§ 8	非理想气体的物态方程	360
	习题	367
*第八章	巨正则系综	372

§ 1	巨正则分布	372
§ 2	巨正则分布的热力学公式	377
§ 3	巨正则系综中的粒子数和能量的涨落	381
§ 4	巨正则分布的简单应用	387
§ 5	梅逸的集团展开理论	392
§ 6	物态方程的维里展开式	401
§ 7	由巨正则分布导出近独立粒子系统的平衡分布	411
	习题	415
第九章	非平衡态的初步理论	418
§ 1	气体分子的碰撞频率	419
§ 2	气体分子的平均自由程	428
§ 3	玻尔兹曼积分微分方程	430
*§ 4	金属的导电率与导热率	438
§ 5	H 定理	448
§ 6	细致平衡原理与平衡态的分布函数	455
	习题	459
第十章	涨落理论	465
§ 1	近独立粒子系统广延量的涨落	466
§ 2	准热力学理论	467
§ 3	光的散射	474
§ 4	布朗运动的朗之万理论	476
*§ 5	福克-普朗克方程	483
§ 6	蒋森效应	488
*§ 7	散粒效应	492
	习题	495
*第十一章	实空间重正化群理论	497
§ 1	涨落与关联	497
§ 2	标度律与普适性	502

§ 3 卡丹诺夫的标准理论	504
§ 4 重正化群的基本思想	508
§ 5 Decimation 与一维伊辛模型	515
§ 6 累积量展开法	521
附录	529
(一) 拉格朗日待定乘子法	529
(二) 有关的数学问题	531
一、 $\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^4} x^n dx$ 积分的计算	531
二、 $\int_0^{\infty} e^{-x} x^{n-1} dx$ 积分的计算	532
三、玻色分布中的积分公式	533
四、费米分布中的积分公式	535
五、半径为 R 的 n 维球的“体积”和“表面积”	536
(三) 玻色气相变公式的证明	538
(四) 维里系数与不可约集团积分关系中的两个公式的证明	545
(五) 在证明关联函数中用到的两个公式	549
常用常数表	552
主要参考书与文献	553

第一章 热力学的基本定律

引言 热力学是研究与热现象有关的学科，它主要讨论物质的能量变化与平衡性质。在热力学中不考虑物质的微观结构，只研究物质的宏观性质。本章复习热力学的基本概念和基本规律，为学习统计物理做准备。

§1 热力学系统的平衡态

热力学与统计物理统称为“热物理”。它们都是讨论与热现象有关的学科。我们知道，与热运动有关的现象是大量粒子混乱运动的宏观表现，因此，热力学与统计物理研究的对象是由大量微观粒子(分子、原子、电子等)组成的有限的宏观物体。我们把研究的物体称做热力学系统，简称系统。热力学系统的特点是包含有极大数目的微观粒子(一般具有 6×10^{23} 的数量级，即一摩尔物质包含的粒子数)，并且在空间上具有宏观的尺度。系统以外，对系统有相互作用的其它物体称做外界。例如，把气缸中气体作为研究系统，限制气体分子活动的器壁、活塞以及通过器壁和系统交换能量的大气组成了系统的外界。也可以把气体与活塞合在一起作为研究的系统，其它部分作为外界。划分方法不同，系统中包含的能量不同。但是系统的外界总是指对系统有影响的局部空间，不是指无限的宇宙空间。

系统与外界的联系是各式各样的，我们根据系统与外界的相互作用情况对系统进行分类。如果系统与外界没有物质交换，也

没有能量交换,称这种系统为孤立系统。在自然界中真正的孤立系统是不存在的,但是当系统与外界的能量交换远远小于系统本身的能量时,则可近似看成孤立系统。如果系统与外界有能量交换,但是没有物质交换,称这种系统为封闭系统,简称闭系。如果系统与外界既有能量交换,又有物质交换,则称这种系统为开放系统,简称开系。

经验表明,孤立系统经过足够长的时间后,必将达到这样的状态,系统的各种宏观性质在长时间内不再发生任何变化,这样的状态称为热力学平衡态,简称平衡态。对于非孤立系统,处于不变的外界条件下,经过一定时间后,

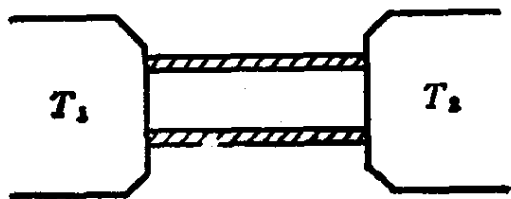


图 1.1

系统也将达到一个宏观上不随时间变化的状态,如果系统周围介质的状态也不再随时间变化,则系统所处的状态为平衡态。如果系统周围介质的状态

仍随时间变化,这时系统内部必然存在持续的“流”,如粒子流、能量流等,这时系统所处的状态被称为似稳态。似稳态是非平衡状态。例如,金属棒处于温度为 T_1 和 T_2 两个热源之间(如图 1.1 示),在不变的外界条件下,经过一定的时间后,棒的状态不再发生变化,但是这种状态不是平衡态,因为棒上各处温度不等,在棒内进行着不可逆的热量传递过程,热量持续不断地从高温热源 T_1 流向低温热源 T_2 ,这时棒所处的状态为似稳态。

根据平衡态的定义,处于这种状态的系统,其宏观性质虽然不随时间改变,但组成系统的大量微观粒子仍在不停地运动着,只是大量粒子运动的平均效果是不随时间变化的,因此热力学的平衡状态是一种动的平衡,通常称为热动平衡。在平衡状态下,表示系统宏观性质的物理量,其数值仍会发生或大或小的变化,这种变化叫作涨落。在适当的条件下可以观察到,这是大量分子运动的必

然结果。在通常情况下，涨落是极其微小而可以忽略的。在热力学中，因不考虑物质结构所以不考虑涨落，而认为在平衡态时表征系统宏观性质的物理量具有确定的数值。在统计物理中，承认涨落的存在，把描述系统在平衡态时宏观性质的物理量看作是各瞬时状态对应量的统计平均值。

下面讨论如何描述系统的平衡状态。在平衡态时，系统的宏观性质不再随时间变化，因此可以引进描述系统宏观性质的各物理量，称这些量为宏观量。处在平衡态的系统，其宏观量具有确定的数值，但各宏观量并不都是彼此独立无关的。例如气体的内能一般讲是体积和温度的函数，所以描述系统平衡性质的宏观量并不都是独立变量。根据系统的性质及其外界条件可以从理论上或实际上确定能独立变化的宏观量的数目，这个数目叫做系统的自由度以 f 表示。因此当系统处在平衡态时， f 个独立变量就完全确定了系统的平衡状态，其它的宏观量可以表示为这 f 个变量的函数。我们把选择为独立变量的宏观量叫做状态参量，其它的宏观量是状态参量的函数叫做状态函数，简称态函数。选哪些量做独立变量，原则上是任意的，一般情况是由系统的性质与研究问题的方便来选定。我们通过具体的例子加以说明。

假如我们研究的系统是具有固定质量的化学纯的气体。气体装在一个封闭的容器中，具有确定的体积和压强。如果对气体加热，而保持其体积不变，则气体的压强增加。因此，要描述气体的状态至少要体积和压强这两个参量，这两个参量是可以独立变化的。体积描述气体的几何性质，叫做几何参量；压强描述气体的力学性质，叫做力学参量。对于液体和各向同性的固体也可以用这两个参量来描述它们的平衡状态。

假如我们研究的是混合气体，例如氧气、氢气和水蒸气三者的混合，要对系统状态作完全的描述，除了体积和压强这两个参量外，还需要知道各种化学组分的数量，因为在一定的体积与压强

下,各化学组分所占百分比不同,系统的某些性质不相同,其状态也就不同。每一种组分的数量可以用质量 m 、摩尔数 n 或粒子数 N 来表示,称这些参量为化学参量。

假如研究的系统是处在电场或磁场之下的电介质或磁介质,则还需引进电磁参量来描述系统的状态,例如电场强度、电极化强度、磁场强度、磁化强度等。

总的说来,在热力学上需要用几何参量、力学参量、化学参量和电磁参量等四种参量来描述系统的平衡状态。我们将会看到,热力学所研究的系统,其全部的宏观性质都可以表达为这四类参量的函数。如果研究的系统是固定质量的化学纯气体,又没有外场作用,就不必引入化学参量与电磁参量了,只需要用体积与压强两个参量来描述系统的平衡状态,所以这类系统的自由度 f 等于 2。

当系统处在非平衡状态下,系统各部分的性质(如:压强、温度等)将不相同,而且不断随时间变化,我们就不能用一个统一的参量来描述,因而也就不能用一组参量来描述系统的非平衡状态。但对于偏离平衡态不远的系统,虽然就整体来说系统没有达到平衡,但可以将系统分成许多的小部分,使每一小部分微观上含有大量微观粒子,在各部分相互作用很弱的情况下,每一小部分能分别保持在局部的平衡状态,因此每一小部分就可以用上述四类参量来描述。再利用某些物理量(如:体积、内能等)的可加性质,就可以进一步得出整个系统相对应的宏观量。

§ 2 温度与物态方程

一、温度

热力学是研究物体中热运动的现象与规律的科学,在热力学中根据直觉引入了表示物体冷热程度的物理量——温度。温度概

念的严格建立与定量测量是以热平衡现象为基础的。我们介绍有关热平衡的实验事实。

如果系统通过器壁(器壁本身是外界的一部分)和外界的其余部分接触,只要器壁位置不变,不管外界的其余部分处于什么状态,都不影响系统的状态,称这种器壁为绝热壁,反之称做导热壁。两个物体通过导热壁相接触,称做热接触。

假设有两个物体,分别处在不同的平衡态,如果让这两个物体进行热接触,一般说来,这两个物体的平衡态都会受到破坏,它们的状态将发生变化,但经过一定时间后,它们的状态不再变化,达到一个共同的平衡态,我们说这两个物体达到了热平衡。从微观上看,热平衡的建立是两个系统的分子通过碰撞交换能量的结果。如果分子热运动的程度相同,分子之间碰撞时交换能量的平均值相同,从而达到热平衡。达到热平衡的两个物体再分开时,在没有其它因素的影响下,它们的平衡状态不变,所以热平衡是反映了各个物体内部分子的热运动状况。

如果有 A , B , C 三个物体,各自处于平衡态,若物体 A , B 热接触,平衡态不变,这表明物体 A 与 B 相互处于热平衡,若物体 A , C 热接触,平衡态也不变,这表明 A , C 两物体也处于热平衡,实验表明,如果将物体 B , C 进行热接触, B , C 必然也处于热平衡。这个事实称做热平衡原理或热力学第零定律。

热平衡原理表明:两个物体是否处于热平衡,并不依赖于两物体是否在热接触,热接触只是给物体是否处于热平衡创造了显示的条件,但两个物体是否处于同一热平衡态,完全由物体内部分子热运动状况所决定,两个不接触的物体完全可能处于同一热平衡态。因此,可以认为互为热平衡的物体必有一共同的物理性质,这个性质保证它们在热接触时达到热平衡。我们把表征物体这个性质的量称做温度。并认为处于同一热平衡状态下的物体具有相同的温度。

二、物态方程

根据热平衡原理,处于同一热平衡状态下的系统具有相同的温度,所以温度是态函数,状态一定温度一定,与到达该状态的过程无关。由上节知,系统处在平衡态时,可以用一组独立的状态参量(如 P, V) 描述,其它的宏观量是状态参量的函数。因此,温度与状态参量之间必然存在一定的函数关系,称这个函数关系为系统的物态方程。

对于固定质量的化学纯气体(即化学成份相同的气体)、液体与各向同性的固体等均匀系统,在没有外场的情况下,只需 2 个状态参量来描述系统的平衡状态。譬如用压强 P 与体积 V 作为态参量,而温度 T 与状态参量 P, V 的关系式

$$F(P, V, T) = 0 \quad (1.1)$$

是这类系统的物态方程。(1.1) 式的具体函数关系对不同系统是不同的。

对于理想气体,其物态方程为

$$PV = nRT \quad (1.2)$$

式中 n 是气体的摩尔数, R 是气体的普适常数等于 8.31 焦耳/开·摩尔 ($J/(K \cdot mol)$)。压强 P 的单位是牛顿/米² (N/m^2), 称为帕 (Pa)。

对于非理想气体,常用的物态方程是范德瓦尔斯 (van der Waals) 方程。范氏方程是在理想气体物态方程的基础上进行修改得到的。它考虑到分子具有一定的体积,从而使气体分子活动的有效体积变为 $V - nb$, b 是实验常数,理想气体物态方程修改为

$$P = \frac{nRT}{V - nb} \quad (1.3)$$

又考虑到分子间在较远距离有弱的相互吸引,使得压强低于没有