

全国高等教育自学考试指导委员会物理专业委员会
建议试用教材

热力学与统计物理

(下 册)

钱平凯 编著

电子工业出版社

(京)新登字 055 号

内 容 提 要

本书是为参加高等教育自学考试的大读者而编写的自学教材。下册是统计物理部分。主要内容分为五章，每章讲解其基本内容后，还指出了学习重点，并配有例题、习题和提示与答案，书后附有考试大纲与本书各章的对照表及常用积分的计算方法等，供自学者参考。

《理论物理自学丛书》编委会

主 编	喀兴林 章立源 蔡伯谦
编 委	卢圣治 宋玉升 吴 哲 郑锡珽
	胡 静 钱平凯 钱伯初 徐世良
	梁昆森 彭宏安 惠和兴 管 靖

(按姓氏笔划为序)

学术秘书 惠和兴

热力学与统计物理

(下 册)

钱平凯 编著

责任编辑 宋玉升

*

电子工业出版社出版(北京万寿路)

电子工业出版社出版发行 各地新华书店经售

河北省雄县电脑服务部排版

冶金印刷厂印刷

*

开本: 850 × 1168 毫米 1/32 印张: 9.5625 字数: 250 千字

1991 年 10 月第一版 1991 年 10 月第一次印刷

印数: 1—4200 册 定价: 5.00 元

ISBN7-5053-1446-7/O · 6

自学高考物理专业委员会

致读者

高等教育自学考试物理专业本科阶段设有理论力学、热力学与统计物理学、电动力学、量子力学以及数学物理方法等课程。这些课程理论要求较高,全日制高校的学生学习起来,也是不轻松的。对这些课程,国内已先后出版了许多很好的教科书,但这些教科书都是与系统讲授并辅之以其他辅助教学环节这种教学方式相适应的,对自学不尽合用。自学高考的考生及有志于提高自己物理素养等各方面读者,很切望有一套与现有教材相比,有不同特点的、比较适合于自学的理论物理自学教材供他们使用。值得高兴的、许多高校有经验的教师、专家和许多出版社都热情支持理论物理自学教材的出版工作。课程的自学考试大纲只规定了每门课程的自学和考试的要求,不同的作者根据大纲编写的教材,还能反映作者对课程内容的理解和体会,还有他自己的讲述方式和自己的特色。我们认为,发动社会力量编写和出版符合大纲要求的不同风格的理论物理自学教材供读者选用,无疑是有益的。电子工业出版社组的这套从《理论物理自学丛书》将是最早出版的一套,《丛书》的内容符合自学考试大纲的要求,并力求适应自学的特点。

物理专业要求委员会将这套《理论物理自学丛书》作为自学考试“建议试用”教材之一,愿这套自学丛书对自学考试、成人教育,对工程技术人员和全日制高校的教师和学生都有裨益。

全国高等教育自学考试指
导委员会物理专业委员会

一九八七年四月

前 言

当前,在全国范围内,学习先进自然科学和先进技术科学的热潮正在高涨。这套《理论物理自学丛书》就是为适应广大读者自学的需要而编写的。

理论物理学不仅是物理学的精华、也是很多自然科学如化学、生物学、天文学和地质学等的理论基础。同时理论物理学又是现代许多技术科学如电子学、材料科学、半导体技术和激光技术等的基础。为了学习物理学本身,为了学习有关的自然科学和技术科学,都必须首先掌握一定数量的理论物理学的知识。我们充分认识到当前理论物理学的重要地位,所以我们首先给各界读者提供这套《理论物理自学丛书》。

《理论物理自学丛书》主要是为各界自学读者编写的。它的读者对象有三个方面:第一是需要知识更新的实验物理学工作者和广大物理教师,第二是为了掌握本门学科的现代知识而要求学习理论物理的生物学、化学工作者和技术科学工作者,第三是有志于自学成材的广大青年。这套丛书的取材内容大体上相当于综合性大学物理专业的理论物理课程,包括了全国高等教育自学考试指导委员会物理专业委员会颁布的理论物理课程考试大纲的全部内容。《丛书》的编写方法则尽量适应自学的特点。因此我们想这样一套《丛书》对广大在校学生也可能有所裨益。

《理论物理自学丛书》一共十本,包括理论物理中的四门课程即“理论力学”,“热力学与统计物理学”,“电动力学”和“量子力学”,以及一门数学课程“数学物理方法”,每门课程有一本课本和一本自学指导书。

每门课程的课本是一本完整的和系统的教材。它的内容大体上与综合性大或师范院校的相应课程内容相同,属于理科教材的性质。我们说适应其他自然科学和技术科学的需要,主要是向这些方面的读者提供他们所需要的理论物理的基础知识,并不涉及这些学

科本身的内容。为适应自学的特点,我们力求把课本写得活泼一些,如概念的讲解比较细致周到,对重点和难点部分给予更多注意,对学习方法加以一定的引导,附有一定数量的例题和习题,有些重要的预备知识以附录的形式给出等等。我们希望在课本中适当地写进一些通常教材中不写而在课堂上要讲的内容。

自学指导书则对于课本的自学给予更为的具体的指导。如果说课本中应该突出学科的主线,不宜用过多的题外话去打断主要思路的发展的话,那么自学指导书就不受这个限制。在自学指导书中可以对重点和难点内容给以更多的讲解,对自学方法给以更多的指导,可以用思考题等形式讨论一些疑难问题,可以给出更多的例题和习题,对解题的方法和思路给以更多的指导和训练,也可以给出一些学习中需要的补充材料等等。此外我们还希望自学指导书能适当地具有一定的相对独立性,使利用其他教材作为自学课本的读者,也能从这套自学指导书中得到一定的收获。

学习理论物理学的起点本来应该是学过大学本科物理专业的高等数学和普通物理课程(即力学,分子物理和热学,电磁学、光学和原子物理学)。为适应自学读者的情况,我们把这套《理论物理自学丛书》的起点略为放低一些。我们希望学过工科的高等数学(例如樊映川的书)和工科的普通物理(例如程守洙和江之永的书)的读者也能开始自学这套丛书。为此我们在课本和自学指导书的编写上都作了一些安排,以便使更多的读者能够通过自学掌握理论物理的内容。当然,这也要求读者付出更大努力和作出一些适当的安排(例如承认某些预备知识和公式,对课本中的一些内容降低一点要求等等)。

我国实行高等教育自学考试制度,全国高等教育自学考试委员会物理专业委员会已于1984年正式成立,物理专业的考试已经开始,特别是已对具有专科学历的读者已开始本科证书的考试(本丛书中的五门课是这一考试的主要内容)。我们希望自学这套《丛书》的读者踊跃参加单科或系统的考试,取得合格证书。也希望那

些具有专科学历的读者和已取得专科合格证书的读者再接再厉,接着自学这套丛书,争取取得本科毕业的资格。

祝大家自学成功!

喀兴林

1987年1月

序 言

热力学与统计物理学都是研究热现象的理论,两者研究的对象是同一个,但研究的方法不相同,彼此相辅相成。热力学是研究热现象的宏观理论。热力学以实验总结出来的普遍规律为依据,这就是热力学中的三个定律,然后用逻辑推理的方法得出热力学的各各结论。它不需要对物质的微观结构建立模型假设,它的逻辑推理是严格的、结论也具有普遍的意义。也正因为它不涉及物质的微观结构,所以对热运动规律的解释也就不能深入到微观结构的层次说明其内在原因,也无法求出具体的物性结果。在热力学中物性参量要靠实验求得。

统计物理学是热现象的微观理论。它从物质的微观结构出发,用统计的方法处理大量运动的微观粒子的集体行为,从而求出热现象的结果。因而它解释了热运动规律的内在原因。但在统计计算过程中常遇到很大的困难,为能求出一些具体结果,不得不作些简化或近似假设,建立一个较简单的模型,这就使得它求得的某些最后结果不十分准确。

检验微观理论是否正确,要看它求得的统计平均结果是否与实验测量值一致。这时也需要热现象的宏观理论,没有宏观理论微观理论也难于发展。

这两种理论就其体系特点来说,除去一方面是宏观的,另一方面是微观的之外,热力学中待测量是物性,然后用热力学关系求出全部热力学性质;而统计物理学则需要先给出微观粒子的属性,比如质量、自旋、电荷等等,然后才能确定它的统计方法。

对于含有大量粒子的系统,由于涨落相对很小,热力学与统计物理学结果一致;但对于粒子数少的系统涨落显著,热力学方法的局限性就暴露出来。

本书介绍的是经典热力学,它的基本原理就是热力学的三个定律。但是它对不可逆过程进行的快慢不能给出答案。近二、三十年来不可逆过程热力学发展很快,但对于初学者这可以作为下一个层次学习的内容,因此本书没有讨论。

本书统计物理学部分介绍的是平衡态的统计理论、非平衡与涨落的初级理论。这些内容对初学者是合适的。近年来统计物理学领域出现了许多新的进展,诸如各态历经理论、非线性化学物理、随机理论、量子流体、临界现象、流体力学及输运理论等等。这使统计物理学发生了巨大变化,这部分应作为统计物理学的高级课程。

我们不想在前言中作过多的介绍,初学者只有学过一些具体内容之后才能对上述介绍逐步了解。

北京大学物理系章立源教授为本书审稿并提了许多宝贵意见,谨致衷心的感谢。

编者

1989年9月

目 录

下册 统计物理学

致读者	(1)
前言	(2)
序言	(5)
第一章 统计基础	
§1.1 动力规律性与统计规律性	(1)
§1.2 几率理论的基本概念	(4)
§1.3 统计平均值	(9)
本章小结	(13)
习题	(15)
第二章 麦克斯韦-玻尔兹曼统计	
§2.1 近独立子系及其经典运动状态	(18)
§2.2 对子系运动状态的经典描述	(19)
§2.3 等几率原理 几率法	(27)
§2.4 麦克斯韦-玻尔兹曼分布律的推导	(29)
§2.5 配分函数 热力学公式	(37)
§2.6 玻尔兹曼关系	(49)
§2.7 麦克斯韦-玻尔兹曼分布对理想气体的应用	(54)
§2.8 麦克斯韦速度分布律	(54)
§2.9 子系在力场中的分布	(65)
* §2.10 负绝对温度	(71)
§2.11 能量均分定理	(78)
§2.12 经典统计的局限性	(81)
本章小结	(87)
习题	(90)
第一、二章自我检查题	(94)
第三章 量子统计	
§3.1 对微观粒子运动状态的量子描述	(96)
§3.2 对系统微观状态的量子描述	(105)
§3.3 定域系统的分布	(112)
§3.4 玻色-爱因斯坦分布	(114)
§3.5 费米-狄拉克分布	(118)
§3.6 三种分布的关系 经典极限条件	(127)
* §3.7 非退化的理想气体 吉布斯佯谬	(132)
§3.8 光子气体 黑色辐射	(136)

§3.9 固体热容量的爱因斯坦理论	(142)
* §4.10 固体热容量的德拜理论	(145)
§3.11 金属中的自由电子	(149)
本章小结	(162)
习题	(164)
第三章自我检查题	(169)
* 第四章 系综理论	
§4.1 系统微观状态的描述	(171)
§4.2 统计系综	(176)
§4.3 微正则分布	(177)
§4.4 微正则分布的应用	(179)
§4.5 正则分布	(186)
§4.6 正则分布的应用	(193)
§4.7 正则系综与微正则系综的等价性	(202)
§4.8 巨正则分布	(204)
§4.9 巨正则分布的热力学公式	(207)
§4.10 巨正则分布与正则分布的等价性	(210)
本章小结	(212)
习题	(217)
* 第五章 非平衡态统计理论	
§5.1 气体分子的平均自由程	(221)
§5.2 输运现象的初级理论	(227)
§5.3 玻尔兹曼方程	(235)
§5.4 玻尔兹曼积分微分方程	(241)
§5.5 玻尔兹曼 H 定理	(246)
本章小结	(253)
习题答案	(257)
附录一 排列组合法则	(263)
附录二 斯特令公式	(268)
附录三 拉格朗日待定乘子法	(271)
附录四 几个常用积分的计算	(275)

附录五 涨落 · · · · ·	(284)
附录六 函数的奇偶性 · · · · ·	(287)
考试大纲与本书章节对照表 · · · · ·	(290)

第一章 统计基础

§1.1 动力规律性与统计规律性

本节将说明大量分子集团所遵从的规律,这一规律称统计规律,它与宏观物体作机械运动的规律有着根本的区别,但其间也有着一定的联系。本节所陈述的内容并不期望读者一次即全部领会,读者如能在学习第二章后再来悉心阅读本切的内容,定能得到更多的收益。

力学系统的运动决定于动力规律性,其特征为:如果知道了系统的起始状态以及周围物体对它所施的作用,则可单值地决定系统在以后任一时刻的运动状态。换言之,机械力学系统的运动规律可用微分方程来表达,知道了运动的起始状态,就可以依靠微分方程的解决来确定系统以后的运动状态。这种因果规律称为动力学的因果律。动力规律的这一普遍特征不但表现在机械力学中,而用也表现在广大范围的其它物理现象中,如表现在电动力学中。但是历史上,许多学者都作出了一个具有原则性错误的论断:认为动力规律概括了自然界现象的一切因果性和相互,制约性。这种论断同近代物理学以及其它自然科学和社会科学的材料直接抵触。

在形形色色的物理现象中,普遍因果规律的表现要广泛得多,而并不是都能归结为动力学类型的规律性。譬如,对于个别分子来讲,其运动遵从经典力学的规律,但当系统内分子数大量增加时,大量料五整体的性质并不是单个粒子性质的简单迭加,此时个别分子的运动规律变为不重要的详情细节,即个别分子的运动规律退居背景,而居于前景的是一种新的因果律—统计规律性。

为了说明统计规律性的特征,我们先叙述一下气体分子运动的情况,从而指出在处理气体分子运动这一问题上经典力学理论所遇到的困难。

我们已知 1 摩尔物质中的分子数为 6.02×10^{23} 。因此一般情况下,任一热力学系统内都包含数以万计的分子,它们处于瞬息万变的运动中。我们举出下列数据,读者或许能从中体会到一些分子运动的复杂性。

单位体积内分子数(常温常压下)	$n \sim 10^{19} \text{cm}^{-3}$
分子直径	$d \sim 10^{-8} \text{cm}$
分子运动速度	$v \sim 300 \text{ms}^{-1}$
分子的平均自由程	$\lambda \sim 10 \text{cm}^{-5}$
每个分子每秒的平均碰撞次数	$\nu \sim 10^8$
分子每次平均碰撞时间	$\Delta t \sim 10^{-13} \text{s}$

以上数字说明了有关气体分子运动的特征。可以想见,分子的轨迹是极度复杂的。

一般情况下,每一个气体分子的运动是服从机械力学规律的,因此,在原则上,只要将气体中所有分子的运动方程都积分出来,就可以求出每一个分子的轨迹,但是事实上,这种类型的计算碰到世大的因的难。对于相互作用着的三个质点,积分它们的运动方程(三体问题)就已经是十分复杂的了,何况在常温常压的气体中,每立方厘米中相互作用的质点数目为 10^{19} 的数量级,因此这样的力学问题是根本不能解决的。

再进一步讲,即使知道了起始条件,也无助于问题的解决(事实上,则于微观粒子运动的复杂性,因此它的起始条件是无法用宏观实验手段来控制的),因为从根本上来说,微观粒子具有波粒二象性,它们要遵循测不准关系的制约,一个具有波粒二象性的粒子,其位置 q 动量 p 不能同时准确确定,即其位置的不确定范围 Δq 动量的不确定范围 Δp 能同时为零。由此,分子在频繁的碰撞中,每一次碰撞都要出现一个位置和动量的不准确量。而在标准状

普遍说来,粒子可能既有平动又有转动,因此粒子系不是质点系。这样,仅用笛卡尔坐标和动量来描写粒子的运动常感到不便,理论力学中采用更广义的方式来描写:用拉格朗日的广义坐标 $q_1, q_2, \dots, q_1, \dots, q_l$ 和广义动量 $p_1, p_2, \dots, p_1, \dots, p_l$ 描写,其中 q_i 为系统的第 i 个广义坐标, p_i 为系统的第 i 个广义动量, f 为系统的自由度。

态下,若对氧分子来讲,每走 0.1 微米就要碰撞一次,每秒要碰撞 50 万万次!这样,在跟踪某一分子时,由于多次碰撞而引起位置、动量的不准确,至使经典力学失效,无法跟踪下去。这在宏观上即体现为,大量分子的性质与起始条件无关!例如封闭容器内,气体的性质是和气体充入容器的方式完全无关的。

那么,对于大量分子的无规律运动是否真的无规律可循了呢?

统计理论的回答是说:大量分子的运动是乱中有序的。这里所谓的“乱”是指系统内分子可能出现的位置、动量的多样化程度;“序”则指大量分子所服从的必然规律—统计规律性。统计规律性是:在一定条件下,在某一时刻力学体系有某种几率处在某一运动状态。

例如,某系统内有 N 个分子(N 足够大),在一定的宏观状态下(如在一定的压强、温度下),每个分子的运动是无规律的:分子运动方向各异,速率可从零变化到无穷大,……。单从力学理论出发是无法探求系统内分子速率的规律的。某个分子速度或快或慢完全是偶然的。然而,这偶然现象的大量积累,导致了统计的必然规律。统计规律正是在大量分子作无规则运动的条件下发生效力,它用几率的概念指出了个别分子行为的几率性。如指出某分子出现在某一速率间隔中之几率,从而由整体上来看,得以说明大量分子的综性质;具有某一速率区间的分子数是一个稳定的、平均的数值。当然,这一数值还存在涨落*,但分子数目愈大涨落愈小,平均值愈趋于真实。这一稳定的规律,就是我们所熟知的麦克斯韦速率分布律。

还可以举一个统计规律性的简浅实例:在同一个容器,如果没有外力场存在,则相等体积内的分子数近似地相等。

可见,统计物理虽从个别粒子入手(当然要用到一些力学的基本概念及定律),但作为主导的是它运用了统计规律,即通过几率性的论断,而求出热力学量的平均值,由此来扫映系统的某宏观性质。

※见附录七

需指出,由大量粒子组成的宏观系统,统计规律与动力规律都起作用,只不过它们决定着事物的不同方面。个别粒子的运动仍遵循机械力学的规律,因此描写它们的物理理仍是速度、动量、动能等等,其运动受机械力学一对一因果律的支配,但当粒子的数目积累到大量,则其运动规律引起了质变,系统的宏观状态由统计规律性支配,因而服从广义因果律。

思考题1 有人说,对于由大量微观粒子组成的体系来说,要知道它的宏观性质就必须将其中每一个粒子的运动轨迹描绘出来,但这样做太麻烦了,因而对这种系统由统计规律性求其宏观性质更方便些。你的看法如何?

思考题2 有人说,分子愈多其运动愈复杂,愈无序,因而就整体看无规可循。你对此说法有何评论。

§1.2 几率理论的基本概念

统计物理中以几率方法阐述大量微观粒子的运动规律,几率计算是统计物理的数学基础。

一、几率的定度

几率的概念广泛地运用于科学研究、生产实践以及日常生活之中,如对到达地球表面的宇宙射线的测量和计算,对放射性衰变的处理,对民意测验的取样手段等等无不涉及到几率。为了弄清几率的科学定义,先要介绍几个名词。

1. 事件 一次实验或观测的结果称事件。
2. 必然事件(非随机事件)当一组条件具备时,必定发生的事件。如在一个大气压下,把水加热到 100°C 便必然沸腾。
3. 不可能事件 当一组条件具备时,必定不发生的事件,如当温度高于临界温度时,气体不可能等温液化。
4. 随机事件(偶然事件)当一组条件具备时,可能发生也可能不发生的事件。如投掷一枚硬币,掷得微花向上的事件就是随机事件。

如果试验时,由于某种对称性条件,使得若干个随机事件中每

一事件发生的可能性在客观上完全相同,则称它们是等可能性事件。如果试验时,若干个随机事件中任何两个事件都不可能同时发生,则称它们为相互排斥事件,或不相容事件。譬如,投掷一枚质量均匀,形状对称的硬币,出现“徽花”和出现“币值”就是等可能事件,因此它们是互斥事件。

随机事件在单独的一次试验里是否发生是不确定的,因为决定该事件出现与否的因素往往是随机性的,无法控制的。但当大量重复这一组件时,随机事件发生的可能性就呈现某一个稳定的几率。

在投掷硬币的实验中,如果 N 为总的投掷次数, i 为徽花向的事件, N_i 为徽花向上的次数, $\frac{N_i}{N}$ 为徽花向上的频率。显然,投

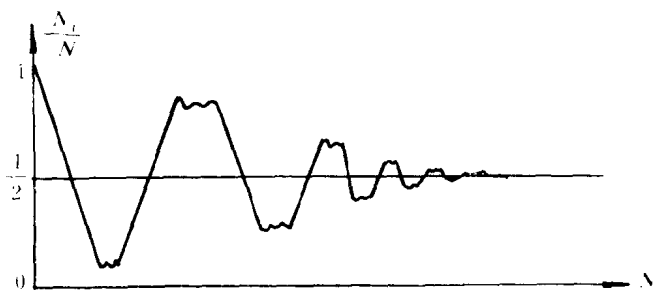


图 1-1

掷一次或数次,很难确切预言结果,频率摆动得很厉害,但随着投掷次数的增加,频率越趋稳定,当 $N \gg 1$ 时, $\frac{N_i}{N} \approx \frac{1}{2}$ 。如图 1-1 所示。

另外,我们如把 N 枚相同的硬币同时投掷,则得到徽花朝上的频率也是 $\frac{1}{2}$ 左右。

可见,大量随机事件在总体上反映了一种确定的规律性,即统计规律性。这一规律性可以出现于同等事件的多次复演之中,也可

以出现于一大群同等事件的同时表现之中,其要点在于必须有大量的同等事件。

上例中, $N \gg 1$ 时, $\frac{N_i}{N}$ 趋于一个极限 $\frac{1}{2}$, 它就是“徽花向上”这一随机事件的几率。

定义: 若试验的对象由互斥的可能性相等的随机事件 i 所组成, 则在一定的外界条件下, 当试验的总次数 N 为无限大时, 出现随机事件 i 的次数 N_i 与 N 的比值的极限称为随机事件 i 的几率。即

$$P(i) = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} \quad (1-2-1)$$

显然 $N_i < N$, 所以随机事件 i 出现的范围是

$$0 < p < 1.$$

当 $p = 0$ 时, 即为不可能事件;

当 $p = 1$ 时, 即为必然事件;

当 $0 < p < 1$ 时, 即为随机事件。

二、几率运算的两个基本定理及归一化条件

1. 互斥事件的几率加法定理

若随机事件 i 与 k 互斥, 则两事件之一出现的几率 $p(i+k)$ 等于两事件几率之和。即

$$p(i+k) = p_i + p_k \quad (1-2-2)$$

证

$$P_{(i+k)} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i + N_k}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} + \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_k}{N} = p(i) + p(k).$$

例题: 投掷一个骰子时, 出现 1 点或 2 点(此两状态是相斥的)的几率等于“1 点”出现的几率 $\frac{1}{6}$ 和“2 点”出现的几率 $\frac{1}{6}$ 之和, 即

$$p(1+2) = \frac{1}{6} + \frac{1}{6} = \frac{1}{3}$$

2. 归一化条件 由几率加法定理可以得到一个重要的推论: 如果随机事件 $1, 2, \dots, n$ 为系统所有可能出现的状态, 若这些状态是不连续的, 即从一个状态变为另一个状态差一个有限值, 则称这