

高等学校教学用书

热力学及统计物理

徐树山 王秀珍 编

北京师范大学出版社

内容简介

本书是根据1980年全国师范教育工作会议精神以及1984年原教育部颁发的中学教师进修高师本科物理专业教学大纲编写的。全书分热力学、统计物理两部分。热力学部分有四章：热力学的基本规律，热力学函数及其应用，相平衡，不可逆过程热力学简介。统计物理部分有六章：统计物理学基本概念，玻尔兹曼统计分布律，量子统计学，系综理论，涨落理论，非平衡态统计等。每章配有适量的例题、习题和小结，并在书末附有习题答案。

本书可作函授、教师进修学院的教材或教学参考书；也可作师院和师专物理专业的教材或教学参考书。

高等学校教学用书

热力学及统计物理

徐树山 王秀珍 编

责任编辑：戴俊杰

*

北京师范大学出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京师范大学印刷厂印刷

开本：850×1168 1/32 印张：12.75 字数：310千

1987年12月第1版 1988年8月第2次印刷

印数：4 001—6 000

ISBN7-303-00204-9/O·51

定 价：2.75元

编者的话

本书是为在职中学教师或其他成年人，通过函授自学攻读高等师范本科而编写的理论物理教学用书。

编者给自己提出的任务是：使具有普通物理知识但数学基础不够扎实的读者，能通过自学本书，对热力学及统计物理学的基础及其初步应用有一个较为清晰完整的概念，并为深入学习这方面的知识奠定初步基础。

本书编写的形式为：每章都包括有五个部分：第一部分为扼要的说明，给出其主要的内容和必须掌握的重点。第二部分是课程内容，力图深入浅出，并使数学推导较为详细以便于读者自学。第三部分是为掌握重点内容搭配的一定数量例题。第四部分是本章的小结。第五部分是习题，并在书末附有答案。

本书采取热力学和统计物理分开讲述的方法，顺序是由宏观到微观、由现象到本质，便于读者接受。考虑到函授和成人教育的特点，书中有部分章节打*号供师生选用，或在第一遍阅读时暂先放过。

全书共十章，热力学部分四章：热力学的基本规律，热力学函数及其应用，相平衡，不可逆过程热力学简介。统计物理部分包括：统计物理学的基本概念，玻尔兹曼分布律，量子统计学，系综理论，涨落理论，非平衡态统计等六章。量子统计学放在系综理论之前，目的是便于和玻尔兹曼分布律对照比较，便于自学，使教材系统性更强。

本书的编写，得到杨朝演教授的热情帮助，编者在此表示衷

心感谢。

本书可作为教育学院、师院及师专物理专业的教材或教学参考书。

编者

导 言

热力学、统计物理学的任务是：研究宏观物体的热现象及其有关现象的规律性，主要对象是气体、液体、固体、等离子体，这样一些多体系统，也涉及更复杂的化学和生命过程。

所谓宏观系统是在时间和空间上具有宏观的尺度及包含极大数目的力学自由度的系统。只具有很少数力学自由度的系统不是热力学、统计物理学的研究对象。物质的各种物理性质会随温度改变而发生相应的变化，例如导体在低温时出现的超导现象，流体的超流现象，等等，都属于本学科的研究对象。热现象和与之有关的现象是很广泛的。

但是本学科并不局限于讨论气体、液体、固体等某一类具有具体结构的宏观物体，凡是由大量较小单位或较多层次构成的系统都属于它研究的范围。例如本世纪八十年代刚刚兴起的人工材料：《超薄层共格结构》就属于由较多层次构成的系统。它是通过人工溅射的方法，形成十至二十个原子厚的一层铜一层镍构成的多层结构，在20K左右就出现超导现象。当然这种多层次结构还可以由一层金属一层半导体构成，超导的温度比20K还高。与此类似的一些结构的形成、稳定和变化的条件及过程，系统从有序状态到无序状态的联系和转化都可以用热力学统计物理学的理论方法加以研究。总之在研究对象上，热力学、统计物理学不象经典力学、量子力学、电动力学等具有确定的研究领域；从这个意义上说，它是物理学又是方法论。

热力学和统计物理学的任务虽然是相同的，但研究的方法不同。

热力学并不着重于考察宏观物体系统的微观结构，而是采用一些可以直接测量的“宏观变量”如体积、压力、温度、化学组分，及电磁场强度等去确定系统的状态。科学家通过观测，实验和分析总结出三条基本定律，用它们去推断物质在平衡态下各宏观参量之间的关系，因此它是一门宏观物理学，是唯象的经验性的理论。它也是一门极严格的科学。在研究方法上类似于数学里的平面几何，从三个基本定律出发，通过逻辑演绎导出一系列结论。它在推理过程中不允许加进任何微观模型，其结论是普遍可靠的。因此可以应用热力学理论研究一切宏观物质系统。但是由于从热力学理论得到的结论与物质的具体结构无关，也就不可能由它导出具体物质具体特性。在实际应用上往往必须结合实验观测的数据，才能得到具体的结果。此外，热力学理论不考虑物质的微观结构，把物质看成连续体，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。这是热力学的局限性。

统计物理学是关于热现象的微观理论，它如实地认为，表征宏观物体性质的宏观变量是相应的微观力学量的统计平均值。并深入到热现象的本质，把热力学三个基本定律统一于一个基本的统计原理，并阐明了三个定律的统计意义，进而解释了涨落现象。不仅如此在对物质的微观结构作出某些简化的假设之后，还可以得出该物质的特性。统计物理也有它的局限性，由于对物质的微观结构仅是作某种简化的假设，因此所得的结论也就往往是近似的。当然，随着对物质结构认识的深入和理论方法的发展，所得的结论会越来越接近于实际。

总之，热力学和统计物理学的研究方法不同，但它们存在着密切而深刻的联系，并且在热现象的研究中起到相辅相成的作用。

热力学统计物理学是一门前沿非常活跃的学科，近年来出现了许多鼓舞人心的进展。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、流体力学以及输运理论等方面的新成果，使这门学科发生了革命性的变化。尤其是将这门学科和数学、生物学、化学等结合起来，新奇的特点就会不断地出现，随着科学技术的迅速发展，热力学统计物理这门学科将更加生气勃勃。

目 录

导言	(1)
第一章 热力学的基本定律	(1)
§ 1 几个基本概念	(1)
§ 2 温度 物态方程	(5)
§ 3 准静态过程及其功的表达式	(17)
§ 4 内能 热量 热力学第一定律	(24)
§ 5 热力学第二定律 可逆过程与不可逆过程	(33)
§ 6 卡诺定理 热力学温标	(41)
§ 7 克劳修斯等式与不等式 熵	(47)
§ 8 理想气体熵的表达式 熵增原理	(56)
小结	(62)
习题	(65)
第二章 热力学函数及其应用	(69)
§ 1 焓 自由能 吉布斯函数	(69)
§ 2 麦氏关系 特性函数	(76)
§ 3 气体的节流膨胀与绝热膨胀	(85)
§ 4 平衡辐射场的热力学性质	(91)
§ 5 表面热力学函数	(97)
§ 6 磁介质的热力学性质 绝热去磁	(101)
§ 7 热力学第三定律	(104)
小结	(109)
习题	(111)
第三章 相平衡	(115)
§ 1 开放系统的热力学基本等式化学势	(115)
§ 2 单元系的复相平衡条件	(118)

§ 3	单元两相系的平衡 克拉伯龙方程 相图	(121)
• § 4	气液二相转变 范德瓦尔斯等温线	(126)
• § 5	液滴与蒸气的平衡 核心	(131)
• § 6	二级相变	(140)
§ 7	多元复相系的平衡条件 相律	(152)
小结		(156)
习题		(158)
• 第四章	不可逆过程热力学简介	(162)
§ 1	不可逆过程的熵产生率	(162)
§ 2	昂萨格倒易关系	(167)
§ 3	温差电效应	(171)
小结		(176)
第五章	统计物理学的基本概念	(179)
§ 1	统计物理学的研究对象和方法	(179)
§ 2	几率理论的主要概念	(181)
§ 3	随机变量的几率分布 统计平均值涨落	(188)
§ 4	微观运动状态的描述	(194)
§ 5	多个随机变量的联合分布	(206)
小结		(212)
习题		(216)
第六章	玻尔兹曼统计分布律	(220)
§ 1	玻尔兹曼分布律	(220)
§ 2	热力学公式 熵的统计解释	(227)
§ 3	玻尔兹曼分布律应用于单原子分子理想气体	(231)
§ 4	能量均分定理 气体固体热容量的经典理论	(238)
小结		(242)
习题		(244)
第七章	量子统计学	(247)
§ 1	量子玻尔兹曼分布律	(247)
§ 2	费米分布 玻色分布 退化条件	(257)

§ 3	理想费米气体和玻色气体的性质	(265)
§ 4	金属中自由电子气	(272)
§ 5	光子气体	(282)
§ 6	声子气体	(286)
• § 7	白矮星 中子星 黑洞	(292)
• § 8	负绝对温度	(299)
	小结	(302)
	习题	(305)
第八章 系综理论		(309)
§ 1	统计系综 Γ 空间 微正则分布	(309)
§ 2	统计和热力学之间的联系 $\Omega(N, V, E)$ 的物理意义	(314)
§ 3	正则分布	(318)
• § 4	巨正则分布	(333)
	小结	(343)
	习题	(345)
第九章 涨落理论		(348)
§ 1	涨落的准热力学理论	(348)
• § 2	光的散射	(354)
§ 3	布朗运动	(356)
	小结	(363)
	习题	(364)
•第十章 非平衡态统计理论简介		(365)
§ 1	玻尔兹曼积分微分方程	(365)
§ 2	H 定理	(371)
§ 3	金属的电导率	(374)
	小结	(377)
	习题	(379)
附录		(380)
习题答案		(388)

第一章 热力学的基本定律

本章在普通物理学中的热学基础上，除基本概念以外，只作复习性简述，给出热力学基本定律，以保持理论体系的严格性与系统性。

应该掌握的基本内容是热力学平衡态，准静态过程及其可逆性；能够用热力学方法寻求物态方程，深入理解内能、熵这两个态函数是怎样引入的？重点是热力学第二定律的数学表述、熵的计算，熵增原理及其应用。

§ 1 几个基本概念

1. 系统与外界

热力学的研究对象是由大量粒子组成的宏观物体（例如 1 摩尔的气体就含有 6.025×10^{23} 个分子），人们常对研究对象预先确定其范围和界限。人为地把物体一部分与其余部分划分开，而作为研究的对象。被划分出来作为研究对象的部分称为系统；系统以外的其余部分则称为外界。通常，外界是指与体系有相互影响的有限部分物质。例如，容器中的气体，当我们只研究其中气体的性质时，可以把气体划分出来作为系统，而容器和容器以外的其它物质就是外界。又如在磁场中的磁介质，电场中的电介质，如果把磁介质和电介质看成是系统，则外加磁场和电场便是外界。系统的选择是否恰当往往是解决问题难易的关键。

系统和外界之间往往进行着物质和能量的交换。按着物质和能量交换的不同情况，要采用不同的热力学方法来处理。因此可

将系统分为三类。

(1) 开放系统

系统和外界之间既有物质交换，又有能量交换。

(2) 封闭系统

系统和外界之间没有物质交换，仅有能量交换。

(3) 孤立系统

系统和外界既没有物质交换，也没有能量交换。

例如，一杯水放在绝热箱里，如果把水选为系统，则此系统为开放系统，因为它既有水分子逸入空气中，又和外界交换热量。如果进一步把空气中的水蒸汽也包括到系统中，则此系统就成为封闭系统，因为它和外界只有热量交换。假如再进一步把绝热箱内的物质也加到系统中，该系统即为孤立系统。

2. 热力学系统的平衡态

经验指出，一个孤立系统经过足够长的时间，将会达到这样的状态，即系统的各种宏观性质在长时间内不发生变化，这样的状态称为热力学平衡态。应当指出，平衡态是指系统的宏观性质不随时间变化，从微观方面看，在平衡态下，组成系统的大量微观粒子仍在不停地运动着，但分子运动的平均效果不随时间改变，这种平均效果的不变在宏观上就表现为系统达到了平衡态。因此，热力学中的平衡态是动态平衡，通常把这种平衡态叫做热动平衡。

如果孤立系统开始处于非平衡态，经过一定的时间之后，才能达到平衡态。系统从非平衡态过渡到平衡态的过程称为弛豫过程。所需的时间为弛豫时间，弛豫时间的长短由大量微观粒子热运动的性质及系统的结构决定。

系统处于热力学平衡态，其宏观性质在长时间里不发生变化，此平衡态一定是稳定态。但是系统处于稳定状态不一定是平衡态。例如一金属杆在空气中被一酒精灯加热，杆上各点的温

度也可以在特定的条件下形成稳定的分布而不随时间改变，系统处于所谓的稳定状态但不是热力学平衡态。这是因为系统不断地受到来自外界的影响，不能看作是孤立系统。即使把酒精灯以及周围大气一并视作系统也不是通常意义下的孤立系统，这是因为酒精燃烧转换为热量传递给系统，因而不能视为热力学平衡态。

若系统包含气态和液态两个部分，在热力学平衡态下，整个系统并非宏观性质处处均匀一致。只有在系统包含一种形态的物质时，热力学平衡态才是均匀一致的状态。把这种宏观性质均匀一致的状态简称为均-态。因此，热力学平衡态不一定是均-态，而均-态一定是热力学平衡态。

当系统处于非平衡态时，系统内部会存在各种宏观物理过程，如导电、导热、扩散等。也就是说系统内部的微观粒子呈现某种有序的运动。当系统达到平衡态以后，系统内的微观粒子不显任何有序的运动。因此与非平衡态相比，系统处于平衡态时其内部微观粒子的运动是最无序、最无规则的。

至于封闭系统或开放系统则看成是从一个大的孤立系统中划分出来的一部分，其余部分就是外界。孤立系统处于平衡态，则作为其一部分的封闭系统或开放系统当然也处于平衡态。

3. 热力学平衡态的描述

经验告诉我们，系统处于平衡态时具有一些可以用确定的物理量表征的属性。表面上看，似乎系统的状态要在所有的这些物理量确定之后才能确定。实际上由于系统的各种宏观性质或参量彼此之间相互联系、相互制约，因而只需要选择几个量作为描述系统的参量，就可以确定热力学平衡态。这些参量称为状态参量。通常用最少的但不能再少的而独立的状态参量确定系统的平衡态。其数目由经验决定。而系统的其余宏观物理性质或参量均可由独立状态参量的函数确定，称为状态函数。

假设所研究的系统是贮存在气缸中的一定质量的单一成分的

气体，即均匀的物质系统，保持系统的压力恒定，并对气体加热，则可发现气体的体积膨胀。反之，若加热时使气体的体积保持不变，则气体的压力就会增大。由此可见，气体的体积和压力是可以独立改变的，所以需要这两个参量才能完全描述系统的状态。

通常把状态参量分为内参量和外参量两类。内参量表示系统的内部状态，它取决于组成系统的大量微观粒子的热运动的情况，是系统本身的宏观物理特性；外参量描述外界的情况，即加于系统上的外界条件。例如装有活塞的气缸中的气体系统，气体的密度、温度等是内参量，因为它决定于气体本身的特性，而活塞的位置（即气体的体积），作用在系统上的外电场或外磁场都是外参量。但是，一般说来内参量与外参量的区分不是绝对的，而是由所研究的系统及系统的外界的界限划在什么地方来确定的。在上例中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）应算作是内参量，外界加在活塞上的压力为外参量。

不论内参量还是外参量，如果参量的数值等于系统内部各部分相应参量的和，即具有可加性，则该种参量是所谓广延量。在平衡态时广延量与系统总质量成正比。如果参量的数值与系统总质量无关且不具有可加性，则称之为强度量。

4. 过程

当外界对系统施加作用与影响时，系统与外界的状态均会改变。外界与系统之间的相互作用可分为三类：第一类是力学的或机械的相互作用，表现为系统对外界、或外界对系统以机械力或电磁力作宏观功，通过宏观功来改变系统的能量，从而达到改变系统状态的效果。第二类是热相互作用，通过系统与外界之间的直接接触，二者之间传递了或交换了某种会导致二者的状态都发生变化的东西。我们称它为热量。热量是不借助于宏观功而是通

过系统与外界之间的热接触传递的能量。我们把系统与外界间，在不作宏观功的情况下靠相互接触以改变系统的状态的方式称为热接触或热交换。通过热交换同样能改变系统的能量，从而达到改变系统状态的目的。第三类是系统与外界之间发生物质的交换，也可称为物质相互间的转移作用，同样能达到改变系统状态的目的。

热力学系统的状态随时间变化的经过称为过程。这一变化可以是孤立系统由非平衡态过渡到平衡态的自发过程，也可以是系统在和外界相互作用下由某初始的平衡状态变化到某个终了的平衡态。当然外界的作用既可以是二类作用中的某一类，也可以是兼而有之。

§ 2 温度、物态方程

1. 温度

上节我们提到均匀的物质系统在没有外场作用时，其平衡态由体积、压力两个独立的状态参量唯一地确定。然而在热学中还常用温度、体积或温度、压力来描写系统的状态。现在我们来讨论温度是怎样的一个物理量？它是怎样建立起来的？

温度表征物体的冷热程度。是热现象所特有的一个物理量。严格地建立这一概念及其测定原理基于下述的实验事实。

当两个系统 A 和 B 发生热接触时，组合系统 $A+B$ 最终达到热力学平衡态。那么，我们就说 A 和 B 彼此处于热平衡。两个系统 A 和 B 本身也分别处于热平衡状态。将这两个系统分开一段时间以后再进行接触，平衡态并不遭到破坏。

如果根据上述意义系统 A 和 B 处于热平衡， B 和 C 也处于热平衡，那么 A 和 C 必定处于热平衡。即：

$$A \sim B, B \sim C \rightarrow A \sim C,$$

这个经验规律叫做热力学第零定律。

由第零定律可知，彼此处于热平衡的系统具有共同的物理性质。我们定义这个决定系统热平衡的宏观性质为温度。也就是说，温度是某一系统的宏观性质，它决定该系统是否与其它系统处于热平衡。一切彼此处于热平衡的系统有共同的温度。换言之，温度反映了系统本身内部热运动的特征。由普通物理学中的分子运动论知道，温度反映的是组成系统的大量分子的无规则运动的剧烈程度。它是由系统的状态决定的，因此是独立参量的函数即状态函数。现在我们来证明温度是由系统的状态参量决定的状态函数。

系统的平衡态可以由两个独立参量 p 、 V 完全确定。系统 A 和系统 B 处于热平衡态则描述它们的状态参量就不完全是独立的，而是为一定的函数关系所制约，则有

$$f_{AB}(p_A, V_A, p_B, V_B) = 0 \quad (2.1)$$

式中 p 、 V 下面的脚注表示参量所属的系统。若系统 A 和系统 C 也处于热平衡，同样有

$$f_{AC}(p_A, V_A, p_C, V_C) = 0 \quad (2.2)$$

方程(2.1)和(2.2)都含有 p_A ，则可以解出 p_A ，

$$p_A = g_{AB}(V_A, p_B, V_B)$$

$$p_A = g_{AC}(V_A, p_C, V_C)$$

因此

$$g_{AB}(V_A, p_B, V_B) = g_{AC}(V_A, p_C, V_C) \quad (2.3)$$

根据热力学第零定律，系统 B 和系统 C 也处于热平衡，则有

$$f_{BC}(p_B, V_B, p_C, V_C) = 0 \quad (2.4)$$

方程(2.4)必定与方程(2.3)一致，因为它们表示同一个平衡态。因此(2.3)式中的 V_A 能够消掉，否则不能与(2.4)式一致。这样(2.3)式可以化为

$$h_B(p_B, V_B) = h_C(p_C, V_C) \quad (2.5)$$

如果以相同的方法讨论系统 B 和系统 C 处于热平衡，系统 B 和系

统 A 处于热平衡,那么系统 C 和系统 A 也处于热平衡。得到

$$h_C(p_C, V_C) = h_A(p_A, V_A) \quad (2.6)$$

由此可见,当几个系统处于热平衡时,存在着(2.5)式、(2.6)式这样的由系统独立参量决定的状态函数,它对各个系统都具有共同的数值。即

$$h_A(p_A, V_A) = h_B(p_B, V_B) = h_C(p_C, V_C)$$

上式说明互为热平衡的若干系统,具有一个数值相等的状态函数,我们把这个决定系统热平衡态的函数定义为温度,用 t 表示。它反映了系统彼此处于热平衡这一宏观性质。即

$$t = h_A(p_A, V_A) = h_B(p_B, V_B) = h_C(p_C, V_C)$$

上述结果是由第零定律得到的。

热力学第零定律为用温度计测量温度提供了依据。我们在比较两个物体的温度时,不需要令两个物体直接进行热接触,只需取一个标准的物体分别与这两个物体进行热接触即可。这个作为标准的物体就是温度计。

为了定量地确定温度的数值,可以选定标准物体的某一个状态参量,在保持其它参量不变的条件下,只让该参量随标准物体的温度变化而改变,通过适当的方式用它的数值来标志温度,即温标。一般说来,任何物质的任何特性,只要它随冷热程度发生单调的、显著的变化,都可以用来计量温度。例如,压力一定时气体的体积,体积一定时气体的压力,金属丝的电阻等等都可以作为测温特性。因此,可以有各种不同的温度计。凡是以某一物质(测温物质)的某一特性(测温特性)随冷热程度的变化为依据而确定的温标称为经验温标。显然,选择不同的测温物质或对于同一种测温物质选择不同的测温特性而确定的温标并非是严格一致的。这正是加上“经验”一词的原因。以后我们将以热力学第二定律为基础确定一种不与测温物质有关的温标,称为热力学温标。因为它与测温物质无关,所以是客观的,因此,一切温度