

高等
学校
教材

统计物理学简明教程

王竹溪 编

高等教育出版社

高等学校教材



统计物理学简明教程

王竹溪编

高等教育出版社

本书扼要地讲解经典统计物理学,内容包括平衡态的统计理论,非平衡态的输运过程理论及涨落理论;对量子统计物理学也有简单的介绍。

本书可作为综合大学及高等师范学校物理各专业“热力学及统计物理学”课程中统计物理学部分的教材,也可供高等工业学校的相近专业选用。

统计物理学简明教程

王竹溪 编

北京市书刊出版业营业许可证出字第 119 号

高等教育出版社出版(北京沙滩后街)

上海新华印刷厂印装

新华书店上海发行所发行

各地新华书店经售

统一书号K13010·1241 开本 850×1168¹/₂ 印张 3¹³/₁₆

字数 87,000 印数 0,001—5,000 定价(5) 0.38

1966年4月第1版 1966年4月上海第1次印刷

序

这本简明教程是由“统计物理学导论”一书加以删节改写而编成的，删去了“导论”中带星号的各节，还删去了一些不带星号的，分量大约只有“导论”的三分之一，大体上适用于26学时左右的讲授。这本简明教程中也有一些章节打了星号，这是为了学时不够时可以再删节的。在删去了这些带星号的各节之后，大约可作为20学时左右课程的讲授之用。当然，在使用时，无论是讲授的次序，还是内容的选择，教师都可以根据自己的意见加以变动。

本书的理论系统与“导论”有比较大的差异，这是为了在学时较少的情况下也能方便地使用这本教材。主要的差别是先讲玻耳兹曼求最可几分布法而不用系综的概念。系综作为一个概念来说，在统计物理学中是基本的，但是从实用的角度来看，可以在讲玻耳兹曼统计理论时不用这个概念。因此本书把系综理论放在最后一章，在这一章中通过相宇的描述对微观运动的概念有所提高，在热力学公式中给出正则系综的更普遍的结果，最后应用到求非理想气体的物态方程。

书末附有少数习题，供学生练习选用。

本书的取材是否适当，讲解是否符合学生学习的规律，还有待于今后实践的检验。希望教师和同学多提意见，以便将来修订得更适用些。

王竹溪

1965年12月2日

目 录

(带 * 号的各节若时间不够可删)

序	ⅴ
第一章 绪论	1
1. 统计物理学的对象	1
2. 宏观量的统计性质	3
3. 理想气体的压强	5
第二章 玻耳兹曼的统计理论	9
4. 等几率原理	9
5. 近独立子系的最可几的分布	9
6. 麦克斯韦速度分布律	18
7. 在重力场中的密度分布	21
8. 能量均分定理	23
9. 气体的比热	25
10. 固体的比热	31
11. 热力学公式	33
12. 玻氏关系	38
第三章 非平衡态的统计理论	40
13. 气体分子的碰撞频率	40
14. 自由程	46
15. 气体分子碰壁数·蒸发与凝结	48
16. 输运过程的初级理论·粘滞性	51
*17. 热传导	57
*18. 扩散	60
第四章 涨落理论	65
19. 布朗运动理论	65
20. 仪器的灵敏度和振荡电路中的电涨落	70
*21. 用准热力学方法处理围绕平均值的涨落	72
第五章 量子统计物理学大意	75
22. 量子统计法	75
23. 量子态与经典子相宇的对应关系	81
24. 费密气体的性质·金属中的自由电子	82
25. 光子气体·普朗克辐射公式	87

第六章 系综理论.....	91
*26. 相宇.....	91
*27. 统计系综.....	94
*28. 微正则系综与正则系综.....	97
*29. 正则系综平均值的偏差.....	103
*30. 非理想气体的物态方程.....	105
习题.....	111

第一章 绪论

1. 统计物理学的对象

热现象的理论有两方面：一是宏观理论，即热力学；一是微观理论，即统计物理学。热力学理论是根据三个基本法则而作演绎的推论，解释各种物质热的性质。所根据的三个基本法则就是热力学的三个定律，这是由直接观测的现象总结归纳而得到的自然界的关于热现象的三个基本法则。热力学理论有高度的可靠性与普遍性，但对特殊物质的特性不能给出具体的知识，而在这方面需要从实验观测中得到必要的数据。例如气体的性质在热力学理论中必须根据特殊的关于气体的实验定律来讨论，这些定律是玻意耳定律，焦耳定律，阿伏伽德罗定律等。热力学在处理物质的性质时，把物质作为连续体看待，把物质的性质用确定的连续函数表达。实际上，由于物质是由有限多个原子所构成的，宏观性质是微观性质的统计平均值，所以宏观性质会表现有统计平均所必然具有的涨落现象。这种涨落现象在布朗运动中表现得很明显，这是热力学理论所不能解释的。

统计物理学从物质是由大量的分子和原子组成的这一事实出发，把宏观性质作为微观量的统计平均结果，因而成功地解释了涨落现象。不但如此，统计物理学还可在对某种特殊物质作一些简化的物质的微观模型假设之后，利用求微观量的统计平均法，推论得到这种物质的特性。最重要的特殊物质的例子是理想气体和理想固体。此外，对于物质不处在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的解释。统计物理学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,指出宏观的不可逆性是统计的效果,而微观运动则是可逆的。

由上面所说的总结起来是:统计物理学所研究的对象是大量分子(包括原子,电子,辐射场等)所组成的体系,它的目的是根据分子的运动来解释所观测到的物质的宏观热性质,它的方法是对分子的微观量求统计平均值。关于具体的求统计平均的方法将在后面各章节中详细讨论。关于科学的目的性,应当指出,解释自然现象只是初步目的,科学的最终目的在应用客观规律能动地改造世界。

我们看到,热力学所不能解决的问题——特殊物质的具体性质和涨落现象,统计物理学解决了,而且统计物理学使我们对自然的认识更进了一步,深入到物质的内部结构。但是统计物理学也有它的局限性。由于在统计物理学中对物质的分子结构模型所作的简化假设只是实际的近似代表,所以理论的结果与实际不能完全符合,而只是或多或少的近似于实际。

当统计物理学的理论应用到辐射和固体比热的问题上与实际不合时,使我们对微观世界的运动规律,即原子和分子所遵循的运动规律,有了新的看法,这些看法逐渐发展而构成一个新的力学——量子力学。在量子力学建立以后,统计物理学的基础应当建筑在量子力学之上,而不是建筑在经典力学之上。根据经典力学而建立的统计物理学叫做经典统计物理学,根据量子力学而建立的叫做量子统计物理学。

统计物理学是作为基本科学理论发展起来的,它服务于科学实验,但与工业生产没有直接的关系。在关于热现象的实验资料积累得相当多之后,要进一步掌握热现象的规律,必须从物质的结构来研究热现象的本质。这样就产生了热现象的微观理论——统计物理学。这是在十九世纪的后半,在热力学定律建立之后,发展

起来的。统计物理学的发展在开始时虽然与工业没有直接的关系，但它所赖以发展的实验资料则同工业的关系比较密切。没有工业的发展，实验资料的取得就不会有足够的丰富，科学理论就不能巩固地建立起来。因此，统计物理学的发展与工业生产的发展还是有关系的，可以说是一种间接的关系。这是早期的情况。现代工业技术水平大大提高，直接牵涉到物质的各种微观过程，统计物理学与工业的关系比过去密切得多。例如，在原子能工业和电子器件工业中，必须考虑原子和电子的统计分布才能作好设计工作。这说明科学理论的发展又反过来促进工业的发展。

2. 宏观量的统计性质

统计物理学的主要任务是从物质的微观结构和微观运动来说明物质的宏观性质。什么是宏观性质呢？这就是一些可以观测的物理量，也就是热力学里的变数和函数，如密度，压强，内能等。怎样从微观量来得到这些宏观量呢？这有两种情形。一种情形是有明显的微观量与宏观量相对应，例如密度，内能等。这些是在力学中已有的一些物理量，内能就作为分子运动的机械能。另外一种情形是没有明显的微观量与宏观量相对应，例如温度，热量等。这是热现象中出现的新的物理量。对于第一种情形说，由微观量求宏观量是比较简单的，那就是对微观量求统计平均。所以统计物理学的一个基本原理是：**宏观量是相应的微观量的统计平均值。**下面对统计平均作进一步的解释。

举气体的密度为例来说明宏观量的统计性质。设 ρ 为气体的密度， m 为每个分子的质量， n 为分子的数密度，则 $\rho = mn$ 。说 n 是分子的数密度，那就是说，在一个小的体积 dV 内有 ndV 个分子。从微观看来，在任何短的时间中，都有很多分子出入于 dV 内，因此在 dV 内的分子数目是涨落不定的。由此可见，宏观密度是

一种微观量的统计平均值。只有当我们所选的 dV 从微观方面看来是够大的时候，当我们所考虑的时间从微观方面看来是够长的时候，作为统计平均的 n 的数值才能稳定。我们说， dV 从微观方面看来够大，那就是说， dV 必须包含非常多的分子。从微观方面看来， dV 固然要够大，但从宏观方面看来， dV 却要够小，否则密度随地点改变的现象就不能显示出来了。事实上，在通常所遇到的问题中，宏观要小，微观要大的条件是可以办到的。在冰点温度和一个大气压下，一立方厘米体积中所含气体分子数约为 2.7×10^{19} 。我们如果考虑一个体积等于 10^{-9} (厘米)³，这要算宏观方面很小的体积了，这里面也还有 2.7×10^{10} 个分子，所以在微观方面看来，还是非常大的。

宏观和微观时间的长短也可同样地考虑。我们要求所观测的时间在宏观方面看来是短的，为了可以表现出宏观量随时间改变的情形。但是宏观短的时间在微观方面看来是很长的，因而使得微观方面随时间急剧变化的情形在宏观上不显示出来。以后在 45 页中我们可以看到，在冰点温度和一个大气压下，一个气体分子在一秒钟内平均要碰撞约 10^{10} 次。从这一数字可以看出，要使宏观时间短，比如说是 10^{-6} 秒罢，一个分子仍然要碰上万次，这显然在微观方面看来，时间是够长的了。

由此可见，宏观量的观测是在宏观短而微观长的时间内进行的，所得结果是微观量在微观长的时间中的平均值。这是就某一观测说的。统计物理学所要解释的宏观性质应该是在一定的宏观条件下大量观测数值的平均结果。因此统计物理学所求的统计平均值将不是简单的时间平均值，而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。应当指出，由于每一次观测是在微观长的时间内进行的，在观测中微观运动状态经历着很大的变化，所以每一次观测的结果应当几乎等于对一切可能的微观运动

状态的平均值。

上面讨论了第一种情形,即宏观量有明显的相对应的微观量。对于第二种情形,没有明显的微观量与宏观量相对应,我们在第二章中将看到,这可以在第一种情形的计算基础上通过与热力学的结果相比较而求得。熵的微观解释就是这样得到的。

有一些书上说,求解大量分子的运动微分方程是不可能的,因而要采用统计方法;并且说,统计方法很幸运地躲避了解微分方程的困难。这样说是不恰当的,好像是因为解微分方程没有办法才采用统计方法的。实际上不是这样。实际上是宏观量本身是微观量的统计平均,客观上要求采用统计方法。

3. 理想气体的压强

在讨论普遍的统计平均方法之前,我们对分子运动论中计算理想气体的压强的方法作一简单介绍,借此指出与宏观量压强相当的微观量是什么。

气体分子对器壁所施的压力主要是由于分子对器壁的碰撞所引起的。考虑器壁的一个面积元 dA (图 1), 并且为讨论方便起见,假定 x 轴与 dA 垂直而向器壁之外。设在 dt 时间内气体分子碰撞 dA 后在 x 方向的总动量改变为 dM 。根据牛顿运动定律, dM 应等于 dA 面作用于分子的力乘 dt , 即

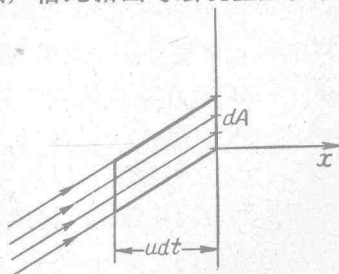


图 1. 气体对壁的碰撞。

$$dM = -pdAdt, \quad (1)$$

其中 p 为分子施于器壁的压强, 故 $-p$ 为器壁对分子的反作用。很显然, 由于分子的碰撞不是连续的, dM 的数值涨落不定。只有当宏观的微量 dA 和 dt 在微观方面看来够大时, dM 的数值才可

能有稳定的统计平均值。因此，根据分子运动论，压强是一个统计平均量。

要计算 dM ，必须把在 dt 时间内所有一切可能与 dA 碰撞的分子都考虑到。假定速度为 \mathbf{v} 的分子在单位体积内的数目为 $n(\mathbf{v})$ 。根据上节对密度的讨论，可以知道 $n(\mathbf{v})$ 是统计平均数。设气体的体积为 V ，分子总数为 N ，则单位体积内分子数为 $n = N/V$ 。分子的速度是多种多样的，速度 \mathbf{v} 的分子数密度为 $n(\mathbf{v})$ ，总的数密度为 n ，必有

$$n = \sum_{(\mathbf{v})} n(\mathbf{v}), \quad (2)$$

其中 Σ 号表示对各种可能速度 \mathbf{v} 求和。

在经典力学中各种可能速度的数值是连续的。因此，我们不应该考虑速度为某一固定值的分子数，而应该考虑速度在某一小的范围内的分子数。所以 $n(\mathbf{v})$ 应当改为

$$f(u, v, w) du dv dw, \quad (3)$$

其中 u, v, w 是 \mathbf{v} 的三个分量。这是速度位于 $(u, u+du; v, v+dv; w, w+dw)$ 内在单位体积内的分子数。同时(2)式应改为

$$n = \iiint f(u, v, w) du dv dw. \quad (4)$$

下面为书写简单起见，仍然用 $n(\mathbf{v})$ 。这里的 $f(u, v, w)$ 称为速度分布函数。

对速度为 \mathbf{v} 的分子说，他们要在 dt 时间内能碰到 dA 上，必须在 dt 时间开始时恰好位于以 dA 为底，以 $u dt$ 长为高，以 \mathbf{v} 的方向为轴线的柱体内。这个柱体的体积为 $u dt dA$ ，在这个体积内的分子数为 $n(\mathbf{v}) u dt dA$ 。这些分子在 dt 时间内都与器壁发生了碰撞，而且它们原有的动量 $m\mathbf{v}$ 消失了，而取得了新的动量 $m\mathbf{v}'$ 。故速度为 \mathbf{v} 的这一类分子对 dM 的贡献是 $n(\mathbf{v}) u dt dA$ 乘 $-m\mathbf{v}$ ，即

$$-n(\boldsymbol{v})mu^2dAdt.$$

这是向器壁碰的分子所消失的动量。同样的考虑求得反射的分子所获得的动量为

$$-n(\boldsymbol{v}')mu'^2dAdt.$$

对所有可能的 \boldsymbol{v} 和 \boldsymbol{v}' 求和即得 dM ，但在求和时必须注意 $u > 0$ ， $u' < 0$ ：

$$dM = -\sum_{(u>0)} n(\boldsymbol{v})mu^2dAdt - \sum_{(u'<0)} n(\boldsymbol{v}')mu'^2dAdt \quad (5)$$

将两项合并，得

$$dM = -\sum_{(\boldsymbol{v})} n(\boldsymbol{v})mu^2dAdt. \quad (6)$$

现在 Σ 是对所有的 \boldsymbol{v} 求和，包括 $u > 0$ 和 $u < 0$ 。

将(6)式代入(1)式，消去 $dAdt$ ，得

$$p = \sum_{(\boldsymbol{v})} n(\boldsymbol{v})mu^2. \quad (7)$$

这就是分子运动论的气体压强公式。这公式只适用于一种分子所构成的气体。这个公式可以用更简单的形式表达如下：

$$p = nm\bar{u}^2, \quad (8)$$

其中 \bar{u}^2 是 u^2 对各种不同速度的分子的平均值，由下式规定：

$$\bar{u}^2 = \sum_{(\boldsymbol{v})} n(\boldsymbol{v})u^2. \quad (9)$$

在平衡时气体的性质应当与方向无关，故必有

$$\bar{u}^2 = \bar{v}^2 = \bar{w}^2 = \frac{1}{3}(\bar{u}^2 + \bar{v}^2 + \bar{w}^2) = \frac{1}{3}\bar{v}^2, \quad (10)$$

其中 v 表 \boldsymbol{v} 的绝对值： $v = \sqrt{u^2 + v^2 + w^2}$ 。将(10)代入(8)，得

$$p = \frac{1}{3}nm\bar{v}^2. \quad (11)$$

乘以 V 并注意 $N = Vn$ ，得

$$pV = \frac{1}{3}Nm\bar{v}^2. \quad (12)$$

令 K 为气体分子的总平动能, 它的统计平均值是 \bar{K} :

$$\bar{K} = V \sum_{(\mathbf{v})} n(\mathbf{v}) \frac{1}{2} m (u^2 + v^2 + w^2) = \frac{1}{2} N m \bar{v}^2. \quad (13)$$

故

$$pV = \frac{2}{3} \bar{K}. \quad (14)$$

这是理想气体压强的公式。这个式子把宏观量压强 p 与微观量 K 的平均值联系起来。这个公式只能适用于理想气体, 因为它忽略了分子之间的相互作用对 dM 的贡献。普遍的压强公式将在 36 页讨论。

第二章 玻耳兹曼的统计理论

4. 等几率原理

在2节讨论宏观量的统计性质时,曾经指出,宏观量是相应的微观量的统计平均值,这种平均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。很显然,为了求出确定的平均值,必须知道各种可能的微观运动状态在平均中出现的几率。一个很简单的想法是,各种可能的微观运动状态出现的几率相等。在十九世纪七十年代玻耳兹曼根据这个想法进行了大量的理论工作。通过许多科学家多年的工作,已经完全肯定了这个想法符合于一个孤立系处在平衡态的实际情况,因而成为平衡态统计理论的基本原理。因为“几率”的科学术语是“几率”(数学上叫“概率”),所以这个原理称为等几率原理,可具体表达为:

等几率原理:对孤立系的平衡态说,总能量相等的各微观运动状态的几率相等。

为了有效地运用这个原理去解决实际问题,必须明确微观运动状态的单元,才好比较它们之间的几率。由于在经典力学里运动状态是连续的,所以运动状态的单元必然是一定的运动范围,例如在6页讨论理想气体压强时公式(3)所表达的速度范围 $du dv dw$ 。在下一节中我们将对于一个特殊简单的体系,即近独立子系所组成的体系,作详细的讨论,明确微观运动状态范围的具体内容。至于普遍的微观运动状态的研究,要在系综理论中讲。

5. 近独立子系的最可几的分布

(一)近独立子系的概念

本节讨论玻耳兹曼求宏观平衡性质的方法,这个方法可以叫

做几率法。这个方法只能应用于由近独立子系所组成的体系。

所谓近独立子系所组成的体系是指这样一种体系，它的各个分子之间的相互作用可以忽略。每个分子叫做子系比叫做分子更广泛些，它可以有比较复杂的内部结构。这种近独立子系所组成的体系的例子是很多的，气体是一个常见的例子。统计物理学中的理想气体的模型是没有相互作用的分子集团，分子只在他们碰撞的一刹那间发生作用而交换能量，在他们的整个运动时间中绝大部分是在进行自由运动。在 31 页中我们将看到，近独立子系的模型也可用到理想固体。

为讨论明确起见，我们将假设我们所讨论的体系是由 N 个同样的分子所组成的，每个分子有 r 个自由度，构成体系的一个子系。我们假设这些分子之间没有相互作用，因此体系的总能量 E 等于各个分子的能量 ε_i 之和：

$$E = \sum_{i=1}^N \varepsilon_i. \quad (1)$$

我们说，分子之间没有相互作用，这只是近似的说法。事实上，必须各个分子之间交换能量，整个分子集团才有可能达到平衡态。因此，分子之间还是应该有相互作用的，只是这种相互作用可以是很微弱的而已。假如完全没有相互作用，那末各个分子都将独立地运动，各不相干。这样就不可能有整个分子集团的平衡状态。所以我们说，这些分子是整个力学体系的近独立子系。我们可以假设分子之间的相互作用非常微弱，使得力学体系的总能量可以表为各个分子的能量之和，如(1)式所示。另一方面，分子之间的微弱作用可以保证整个力学体系在足够长的时间内达到平衡态。

(二) 子相宇

设 $q_{\nu i}, p_{\nu i} (\nu=1, 2, \dots, r)$ 为第 i 个分子的坐标和动量。它的

能量是这些变数的函数:

$$\varepsilon_i = \varepsilon(q_{1i}, \dots, q_{ri}, p_{1i}, \dots, p_{ri}). \quad (2)$$

由于我们所讨论的 N 个分子是相同的, 故(2)式中的函数 ε 对于各个分子都是一样的, 各个分子的能量 ε_i 的差别仅仅在于各个分子的坐标和动量不一样。

为了描写这个力学体系的微观运动状态, 我们引进一组变数 $q_\nu, p_\nu (\nu=1, 2, \dots, r)$, 用这组变数为直角坐标而作成一个人 $2r$ 维空间。这个空间中的一点代表一个分子的运动状态: 在某一时刻, 当 q_ν, p_ν 的数值等于 $q_{\nu i}, p_{\nu i}$ 时, 这一点正好代表在此时刻的第 i 个分子的运动状态。因此这个 $2r$ 维空间是描写子系的运动状态的, 可以叫做子相宇。

假如我们把所有 N 个分子在同一时刻的运动状态都在子相宇中表示出来, 那末子相宇中将同时有 N 个点, 每一点代表一个分子的运动状态。这样, 我们就得到了整个力学体系的微观状态的几何表示法。

(三) 子相宇中的分布

从子相宇的表示法中看出, 整个力学体系的运动状态可以由子相宇中 N 个点的分布来确定, 这 N 个点在子相宇中的分布就是 N 个分子在它们的各自运动状态的分布。为了表达这个分布, 我们把子相宇中 N 个点出现的区域分为 k 个微小的区域 $\Delta\omega_l (l=1, 2, \dots, k)$:

$$\Delta\omega_l = (\Delta q_1 \cdots \Delta q_r, \Delta p_1 \cdots \Delta p_r)_l.$$

假如我们选择能量的标准水平使每个分子的能量 ε_i 只能是正的, 则由(1)式可知, 在保守系的总能量 E 给定之后, 每个分子的能量最多只能等于 E , 不可能大于 E 。因此, 在子相宇中任何分子的活动区域将限制在 $\varepsilon(q_1, \dots, p_r) \leq E$ 的范围内。所以在子相宇中 N