統計物理学导論

下　册

B. Г. 列維奇 著

高等学校教……

統計物理学导論

下册

B. Г. 列維奇 著
楊訓愷 譯

高等教育出版社

本書系根据苏联国立技术理論書籍出版社（Гостехиздат）出版的列維奇（В. Г. Левич）著“統計物理学导論”（Введение в статистическую физику）1954年版譯出。原書經苏联高等教育部审定为高等学校的教学参考書。

本書的中譯本暫分上、下兩册出版。下册包括第九章至第十八章，主要的內容是：首先，推导出在具有可变粒子数的系統中的吉布斯統計分布，隨即应用到兩个重要問題：相平衡和化学平衡。其次，由这种統計分布推导出兩种量子統計，并說明兩种統計的具体应用。

統 計 物 理 学 导 論

下 册

B. Г. 列維奇著

楊訓愷譯

高等教育出版社出版 北京宣武門內承恩寺7号
（北京市書刊出版業營業許可證出字第054号）
京华印書局印刷　新华書店發行

統一書号13010·502　開本850×1168 1/32　印張9 3/16
字數217,000　印數0001—3,500　定價(9) ¥1.40
1958年12月第1版　1958年12月北京第1次印刷

下册目录

第九章　起伏理論

§58. 起伏底意义

在以前的闡述中，我們曾經一再指出关于热学过程的統計概念和純热力学概念之間的区别。从統計物理学底規律必然得出有起伏存在的結論。經历着起伏的系統，能够自发地从几率較大的状态过渡到一个几率較小的状态中去。这时，过程是同熵增长的进程相逆的。封閉系統中的起伏几率可以借玻耳兹曼公式算出。借这个公式所作出的簡单估計，以及 §34 中所闡述的一般見解，都表明这样一点：在包含大量粒子的系統中，卽使有稍为显著的起伏的几率也是极端微小的。起伏現象实际上只在两种情形下可以观察到：1）当系統底尺度足够小的情形；在这种情形下起伏經常地发生，并且起伏底幅度相当大；2）当系統底尺度并不很小，但却有足够小的起伏；这种小起伏也是經常地发生，但是系統离平衡状态的偏差却比較小。在这一章中，这两种情形下的起伏，我們都要討論。

为了正确估計起伏底研究在发展分子統計概念中所起的作用，必須注意到：起伏底存在，是在当热力学第二定律被很多人看成是物理学中的教条之一的那个时代，在理論上預見到的。那时，唯能論反动学派底代表人物还一般否認物質原子和分子底存在，而在統計物理学中要把古典力学底規律同統計規律統一起来时，好象內部还有矛盾，因而很多物理学家都是以很大的怀疑来接受統計物理学的。所以，起伏过程底很多例子底发現，就輝煌地証实了統計物理学底規律，并且当作是最后証实分子理論的重要因素之一。在爱因斯坦和斯莫路綽斯基底著作中曾經指出：一系列早

已知道的物理过程都是由起伏現象所引起的，在他們底著作中幷且发展了这些过程底定量理論，这理論同实驗事实极为符合。这些发現底意义，最好用斯莫路緯斯基[①]自己的話来表示：

"在現代，我們对物理学中的教条不再象从前那样表示尊敬。在关于原子运动論和热力学底意义的問題中，已經发生了一些巨大的变化。这些变化就是：只有在最近的时代根据分子运动論才能够解释那些早已知道的事实——例如，在1827年就已經发現的布朗运动，往后20多年所发現的临界乳光現象，以及天空呈現藍色这一众人皆知的事实等等。在这些解释中，我們又遇到一种新变化同日常建立起来的概念相矛盾，这种变化就是：在这些解释中，头一次認眞地考慮了麦克斯韦速度分布定律。結果，在这些解释中，头一次把热考慮为运动过程，而在以前，这种关于热底本质的概念通常都認为是一种富有詩意的模拟而已。"

我們从第二种情形，卽系統底尺度足够大的情形，来开始討論起伏过程。

§59. 起伏底半热力学理論

我們首先来考慮在任意宏观系統中发生的小起伏底普遍理論。我們考慮某个处在統計平衡状态并具有熵 S_0 的封閉系統。現在我們假設：系統底状态在变化着，于是它过渡到非平衡状态中去，在这个非平衡状态中，系統底熵等于 S。我們将認为：系統状态底变化可以用某个内参量 ξ 底变化来表征，ξ 底值依賴于整个系統底状态。在平衡状态，参量 ξ 有 $\xi=\xi_0$ 底值；在非平衡状态，ξ 底值不等于 ξ_0。

可以拿在絕热的封閉容器中的气体密度 ρ 来作为参量 ξ 底例子。在平衡状态，密度在容器的整个体积内都是常数，卽 $\xi=\rho_0=$

① M. Smoluchowski, Phys. Zs. 13, 1069 (1912).

const.。由于起伏底結果，系統能够自发地过渡到具有变化的密度 $\xi=\rho(x)$ 的非平衡状态中去。其它例子将在以后討論。

系統底熵是参量 ξ 底某种函数，于是可以写成 $S=S(\xi)$。同时，在平衡状态，$S_0=S(\xi_0)$。被考慮的封閉系統过渡到参量 ξ 在 ξ 和 $\xi+d\xi$ 之間的状态中去的几率，可以借玻耳兹曼公式求出。很明显，这个几率等于：

$$dw=\text{const.}\, e^{\frac{S(\xi)-S(\xi_0)}{k}}d\xi=\text{const.}\, e^{\frac{\Delta S}{k}}d\xi, \tag{59.1}$$

其中常数决定于归一化条件①。熵改变的量显然是負的。

在下节中将討論把公式(59.1)应用到起伏底各种具体情形上去。公式(59.1)适用于能量守恒的系統中的起伏。

但是常常不仅需要考慮在封閉系統中发生的起伏，而且还需要考慮在构成封閉系統底一小部分的准封閉系統中所发生的起伏。这种准封閉系統可以認为是被包圍在具有恒温 T_0 的恒温器中的某个子系。我們将認为：起伏只发生在子系中，因为恒温器实际上在所有时間都处在平衡状态。子系底状态用某个外参量 λ 底值来表征。当子系从平衡状态过渡到非平衡状态去时，参量 λ 从 λ_0 改变到 λ。当 λ 变化时，表征子系的热力学量底值也在变化。我們假設：宏观参量 λ 底变化进行得足够慢，以致在每一給定的瞬間，子系中都存在着平衡的統計分布。这时可以認为：子系中的热力学量彼此間仍以通常平衡时的关系联系着。被包圍在恒温器中的子系从平衡状态过渡到非平衡状态去这一过程，可以考慮为是在某种外功源底作用下所完成的过渡。在参量 λ 改变 $\Delta\lambda=\lambda-\lambda_0$ 这样一个量时，功源对子系作功 $\Delta W(\lambda)$。

---

① 严格地講，(59.1)中的常数也依賴于参量 ξ。但是，可以証明：在包含足够大量粒子的系統中，在指数前面的因子对 ξ 的依賴关系同指数依賴关系比較起来根本不起作用。

現在我們来写出子系过渡到 λ 在 λ 和 $\lambda+\Delta\lambda$ 之間的狀态中去而同时恒温器保持在平衡狀态的几率。因为恒温器和子系一起构成封閉系統，所以公式 (59.1) 适用于它們。但是在这个公式中必須把熵底改变写成形式：

$$\Delta S=\Delta S_0+\Delta S',$$

其中 $\Delta S'$ 是子系底熵底改变。于是在外功源底影响下，子系过渡到 λ 在 λ 和 $\lambda+d\lambda$ 間隔內的狀态中去的几率，由下列公式給出：

$$dw=\text{const.}\, e^{\frac{\Delta S+\Delta S'}{k}}d\lambda. \tag{59.2}$$

但是由于我們假設宏观參量緩慢地变化，可以写出通常平衡时的式子来表示 $\Delta S'$：

$$\Delta S'=\frac{\Delta E'+p_0\Delta V'-\Delta W}{T_0}, \tag{59.3}$$

其中 T_0 和 p_0 是子系底平衡温度和压力（等于恒温器底温度和压力），而 E' 和 V' 是子系底能量和体积。（在剛才这个公式中，显然 ΔW 表示由外功源所作的功，而不是由恒温器所作的功。）其次，

$$\Delta S_0=\frac{\Delta E_0+p_0\Delta V_0}{T_0}.$$

但是由于系統（恒温器＋子系）是封閉的，系統底总体积保持常数，于是

$$\Delta V_0=-\Delta V'.$$

能量守恒定律給出：

$$\Delta E'+\Delta E_0=0.$$

所以

$$\Delta S_0=-\Delta S'-\frac{\Delta W(\lambda)}{T_0}. \tag{59.4}$$

把(59.4)代入(59.2)，我們求出：

$$dw = \text{const.}\, e^{-\frac{\Delta W(\lambda)}{kT_0}} d\lambda. \tag{59.5}$$

这样，在最一般的情况下可以說：宏观系統中的小起伏底度量是这样一个功：要把表征系統状态的参量 λ 改变 $\Delta\lambda$，就必須对系統作这个功。但这并不是說：系統只在眞正从外面对它作功时才可能經历着起伏。这在封閉系統底例子上特别明显，因为在封閉系統上一般是不作任何功的。功 ΔW 只是起伏底一个定量的表征而已。功 ΔW 可以表示为系統在某种想象的(有时也是眞实的)力場中位移时势能底改变。用 $u(\lambda)$ 表示这个力場底势，我們就有：

$$\Delta W = u(\lambda) - u(\lambda_0) = u(\lambda),$$

如果 $u(\lambda_0)$ 被取作計算势能的起点的話。这时公式(59.5)就可以写成：

$$dw = \text{const.}\, e^{-\frac{u(\lambda)}{kT_0}} d\lambda = w(\lambda)\, d\lambda \tag{59.6}$$

底形式。这样，我們就得到类似于玻耳兹曼公式的公式。以后我們将看到：这种类似具有十分显明的意义。

为了用公式(59.5)或(59.6)来計算起伏底几率，必須对每种个别的情形都求出起伏过程中的功，或者势能底改变。同时，由于起伏很小，表示 $u(\lambda)$ 的式子可以按 $(\lambda-\lambda_0)$ 这个微小参量底冪展开成級数，并只取展开式底头几項：

$$u(\lambda) = u'(\lambda_0)(\lambda-\lambda_0) + u''(\lambda_0)\frac{(\lambda-\lambda_0)^2}{2!} + \cdots\cdots,$$

其中用撇来表示对 λ 的导数。在平衡状态，場底势能应該有极小值，于是

$$u'(\lambda_0) = 0 \quad 而 \quad u''(\lambda_0) > 0.$$

所以几率分布(59.6)可以表示为形式：

$$dw = \text{const.}\, e^{-\frac{u''(\lambda_0)(\lambda-\lambda_0)^2}{2kT_0}} d\lambda; \tag{59.7}$$

几率分布 (59.7) 叫做高斯分布。在那个眞实的或想象的力場中，系統从"位置" λ_0 "位移"到"位置" λ，常数 $u''(\lambda_0)$ 底値就依賴于那个力場底性質。借小起伏底几率分布 (59.7)，可以求出參量 λ 起伏底平均值:

$$\Delta^2=\overline{(\lambda-\lambda_0)^2}=\text{const.}\int(\lambda-\lambda_0)^2 e^{-\frac{u''(\lambda_0)(\lambda-\lambda_0)^2}{2kT_0}}d\lambda.$$

(59.7)中的常数决定于归一化条件:

$$\text{const.}=\frac{1}{\int e^{-\frac{u''(\lambda_0)(\lambda-\lambda_0)^2}{2kT_0}}d\lambda}.$$

因此,

$$\Delta^2=\frac{\int(\lambda-\lambda_0)^2 e^{-\frac{u''(\lambda_0)(\lambda-\lambda_0)^2}{2kT_0}}d\lambda}{\int e^{-\frac{u''(\lambda_0)(\lambda-\lambda_0)^2}{2kT_0}}d\lambda}. \tag{59.8}$$

參量 λ 底起伏发生在离开它在平衡状态的值 λ_0 的两边。因为 (59.8)式底分子和分母这两个积分中的被积函数随 $(\lambda-\lambda_0)$ 絕对值底增加而很快地下降，所以可以把积分限取作从 $-\infty$ 到 $+\infty$，就象在我們对麦克斯韦分布归一化时所做的那样。于是，最后有:

$$\Delta^2=\frac{\int_{-\infty}^{+\infty}(\lambda-\lambda_0)^2 e^{-\frac{u''(\lambda_0)(\lambda-\lambda_0)^2}{2kT_0}}d\lambda}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{u''(\lambda_0)(\lambda-\lambda_0)^2}{2kT_0}}d\lambda}=\frac{kT_0}{u''(\lambda_0)}. \tag{59.9}$$

借助于公式(59.9)，几率分布(59.7)可以写成形式:

$$dw=\frac{1}{\sqrt{2\pi\Delta^2}}e^{-\frac{(\lambda-\lambda_0)^2}{2\Delta^2}}d\lambda.$$

这表明: 給定的起伏底几率，隨着它本身数量底增加以及隨着 Δ^2 底減小而急剧地減小。而 Δ^2 这个量正比于絕对溫度。所以可以肯定: 起伏底强度随溫度下降而減小 (相反的情形見 § 63)。我們

所找到的这些普遍关系，在下列各节中将被应用到宏观系統中小起伏底各种具体情形上去。

§ 60. 布朗运动

我們考慮所謂布朗运动来作为第一种情形，即起伏現象很容易被观察到的情形。布朗运动就是在显微鏡下所观察到的悬浮在液体和气体中的微小粒子底連續不断的不規則运动。头一次发现布朗运动是在微观的植物組織中，但以后就証实：它决不是生命組織底特征，因为在微小的非有机粒子那里也以同样程度被观察到。用非均匀照明或非均匀加热、化学現象或电学現象等等理由来解釋布朗运动的一切企图，都被实驗事实徹底推翻。已經証实：布朗运动能够在不論多久的时間内持續下去，而毫不消灭或减弱。参加布朗运动的粒子，描繪出完全无序的軌迹，并且运动底这种特征不依賴于粒子底化学性質和介質所处的外界条件（机械震动[1]、照明或黑暗、液体底沸騰与否等等）。

被悬浮的粒子底尺度愈小，并且介質底溫度愈高，布朗运动底强度就愈大。此外，布朗运动底强度还隨介質粘滞度底增高而减小，而在甘油这一类极度粘滞的液体中强度就显著降低。

所有这些实驗事实都証明这样一点：引起布朗运动的动力是介質内部的热能。在显微鏡下观察布朗运动时，产生这样的印象：布朗运动同液体内分子底不規則热运动沒有任何区别。但是企图直接把布朗运动同分子运动等同起来，就馬上碰到下面的困难：

把能量均分定律有意識地应用到粒子在高温下的平移运动上去，質量为 μ 的粒子底热运动平均能量 $\frac{\mu\overline{v^2}}{2}$ 就应等于 $\frac{3}{2}kT$。这样，質量 $\mu=2.6\times10^{-15}$ 克的粒子在温度 $T=300°\mathrm{K}$ 下的均方根速度

[1] 不是"振动"。——譯者

底数量級应当是$\sqrt{\overline{v^2}}\cong 8$ 厘米/秒。但是，直接的测量却得出数量級为 10^{-4} 厘米/秒的速度值。

这样，把布朗运动直接解釋为分子运动应当認为是沒有希望的。在爱因斯坦和斯莫路綽斯基底著作(1905—1906年)中发展了布朗运动底完整的定量理論，这不仅解釋了布朗运动底性質，而且能够預言它底一系列特征。布朗运动底研究在分子运动論底胜利中起过最重要的作用，因为布朗运动正是第一个以最直接和最显明的方式把分子底存在表現出来的物理过程。布朗运动理論底意义和重要性并不只限于历史的兴趣。相反地，正是在較近的时期内，由于創造新的、非常精确的测量仪器（見 § 64），布朗运动底一系列情形仍具有特殊的現实意义。

現在来研究布朗运动底理論，我們考慮悬浮在液体或气体体积内的一个宏观粒子，并且試图求出从介質底分子这方面作用到这个粒子上的力。介質底分子处在連續的热运动中。所以，液体或气体底分子連續地撞击到浸沒在其中的粒子底表面上去，并且在每次撞击时把相应的冲量傳給它。換句話說，介質底分子施加压力到粒子底表面上去。分子是从各个方向完全无序地撞击到粒子底表面上去的。如果粒子表面底尺度足够大，以致在很短的时間間隔內有大量分子撞击到粒子底表面上去，那末可以認为：从各个方向傳給粒子的冲量平均来講是平衡的。介質底分子从各个方向給予粒子的压力是均等的，因而粒子必然始終是靜止的。对于极微小的粒子（尺度底数量級为 10^{-4} 厘米）来說則是另外一种情形。这样的粒子仍旧包含巨量的分子，因而仍旧是宏观的物体。虽然如此，但是它底表面却是这样地小，以致在短时間內它所得到的分子推动力是比較小的。这时就不能再認为：粒子在一个方向所得到的冲量，在每一瞬間都同在另一方向所得到的冲量平衡。于是从介質底分子这方面作用到粒子表面上的力底合力就不等于

零。这个合力按数量和按方向都是不断地变化的。结果粒子进入无序运动底状态，这种运动底方向和速度以很大的频率（数量級为每秒 10^{12} 次）变化着。当然，要把一个粒子底这些前进运动或震动在显微鏡下看出并記录下来是不可能的。虽然如此，但是由于这些前进运动在某一方向偶然的优势，大量的这种微小前进运动底迭加，就会使得粒子有可以看得出来的位移。图 43 表达了这些位移底特征，在这張图上所表示的粒子底位置是每隔 30 秒記录下来的。方格底边长相当于 3×10^{-4} 厘米底距离。必須再一次着重指出：把粒子底不同位置連結起来的直綫綫段是完全任意的，而并不表征粒子底眞实軌迹。这些綫段中的每一条是大約 6×10^{13} 次位移底迭加；在相当于这样的变化率下，这样一条綫段原来竟是比图 43 整个图画还要复杂和紊乱得多的一条曲綫。

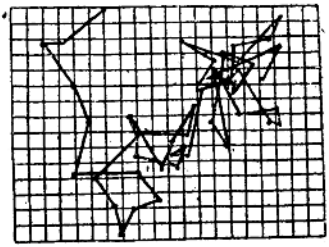

图 43.

这样，我們看到：介質底分子把压力施加到悬浮在介質中的粒子上去，由于这压力底起伏而引起布朗运动。虽然粒子底运动不直接是分子运动，但是它可以作为分子运动底一种指示。正好象可以按照风信旗和指风标底指示来判断风底特征一样，观察布朗运动就使我們能够判断分子运动底特性。我們曾經一再强調过，起伏現象同純热力学原理是互相矛盾的。以布朗运动为例，可以特别显著地証明这一点。正是布朗运动是連續不断的和不可毁灭的这一事实，表明热力学第二定律底要求被不断地破坏着。实际上，假如处在介質中的粒子只是从任何外源得到冲量，那末粒子底运动就会很快地被阻住，而把能量消耗在粘滞摩擦上。所以布朗运动底不可毁灭，証实了有一种过程是同粘滞摩擦过程相反的，伴

随着熵底减少。为了保持运动，粒子从包圍着它的介質不断取得能量，这就直接同热力学第二定律矛盾。

为了建立布朗运动底定量理論，我們可以利用在前节中推导出来的普遍关系。

設在某种介質（液体或气体）中，悬浮着一个微小的但却是宏观的粒子，它底質量为 μ。我們假設：这个粒子底位置可以用某个参量（广义坐标）λ 来表征。这样的参量可以是，例如，粒子距容器某个壁的距离，这个壁是取作計算距离的起点的（其它的例子将在以后給出）。从介質这方面来的随时間很快地无序变化着的力，作用到粒子上去，这个力是由介質分子底热运动起伏所引起的。在这种起伏力（为簡单起見我們将叫它做布朗力）底作用下，粒子所經历的位移都非常小，以致粒子底参量 λ 底值經常只改变非常小的量 $\Delta\lambda$。

可以不去注意一个粒子随时間的运动，而仿照爱因斯坦那样，同时考虑很多个經历着布朗运动的同样粒子，并且来求出通过介質中某一想象面的粒子数。

我們用 $c(\lambda)$表示单位体积内、λ（离 $\lambda=0$ 面的距离）在 λ 和 $\lambda+d\lambda$ 之間的粒子数。

設 $\Delta=\sqrt{\overline{(\Delta\lambda)^2}}$ 表示粒子在某个短时間 τ 内的均方根位移。于是，在时間 τ 内，平均有$\dfrac{c(\lambda-\Delta)}{2}\cdot\Delta$ 个粒子从左向右通过溶液中想象面底 1 厘米^2。类似地，在同一时間内，有$\dfrac{c(\lambda+\Delta)}{2}\cdot\Delta$ 个粒子在相反方向通过这个面。結果經过想象面 1 厘米^2 的粒子数是

$$N=j\tau=\left\{\frac{c(\lambda-\Delta)}{2}-\frac{c(\lambda+\Delta)}{2}\right\}\Delta, \qquad (60.1)$$

其中 j 是粒子流。

認为 Δ 很小和 $c(\lambda)$是坐标 λ 底緩变函数，我們可以写成：

$$N \cong -\frac{\Delta^2}{2}\frac{\partial c}{\partial \lambda}$$

或

$$j = -\frac{\Delta^2}{2\tau}\frac{\partial c}{\partial \lambda}, \tag{60.2}$$

物質流正比于它底濃度底陡度，并且方向是朝着濃度减小的一面。比例系数$\frac{\Delta^2}{2\tau}$叫做扩散系数 D:

$$D = \frac{\Delta^2}{2\tau}. \tag{60.3}$$

这样，粒子位移底均方根值等于:

$$\Delta = \sqrt{\overline{(\Delta\lambda)^2}} = \sqrt{2D\tau}. \tag{60.4}$$

即粒子所經过的平均路程正比于观察粒子的时間 τ 底平方根。

扩散系数 D 可以用温度和介質底物理-化学常数来表示。这就是說，我們假設：除了濃度底陡度以外，粒子流底产生还由于作用在每个粒子上的外力 f。

在力 f 底作用下，处在粘滯介質中的微小粒子以速度 u 运动着，在稳定运动下，它等于

$$u = bf = \frac{f}{C\eta a}, \tag{60.5}$$

其中 $b=(C\eta a)^{-1}$ 这个量叫做粒子底迁移率，a 是粒子底半徑，η 是介質底粘滯度，而 C 是一个数值系数，对于球形粒子，C 等于 6π。公式(60.5)叫做斯托克斯公式。簡单的計算証明：对于微小的粒子，建立稳定运动的时間是非常小的。

总的物質流可以写成:

$$j = -D\frac{\partial c}{\partial \lambda} + uc \tag{60.6}$$

或

$$j = -D\frac{\partial c}{\partial \lambda} + bfc = -D\frac{\partial c}{\partial \lambda} - bc\frac{\partial U}{\partial \lambda}. \tag{60.7}$$