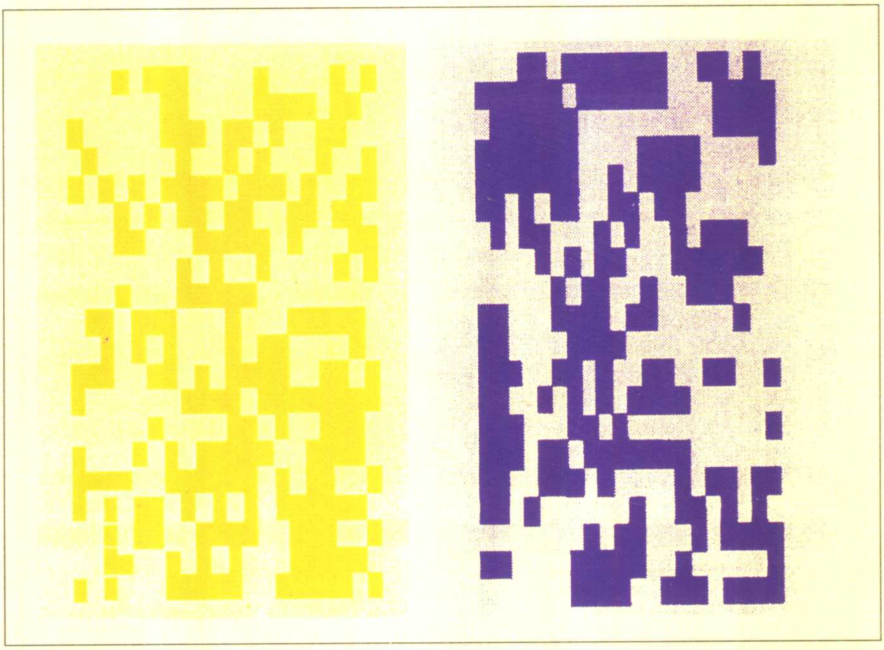
北京大学物理化学丛书

统计热力学导论

高执棣 郭国霖 编著



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

统计热力学导论/高执棣,郭国霖编著. —北京:北京大学出版社,2004.6
ISBN 7-301-07139-6

Ⅰ.统… Ⅱ.①高… ②郭… Ⅲ.统计热力学 Ⅳ.O414.2
中国版本图书馆CIP数据核字(2004)第025627号

书　　名:统计热力学导论
著作责任者:高执棣　郭国霖　编著
责 任 编 辑:赵学范
标 准 书 号:ISBN 7-301-07139-6/O·0587
出　版　者:北京大学出版社
地　　址:北京市海淀区中关村北京大学校内　100871
网　　址:http://cbs.pku.edu.cn
电　　话:邮购部 62752015　发行部 62750672　编辑部 62752021
电 子 信 箱:zpup@pup.pku.edu.cn
排　版　者:兴盛达打字服务社　82715400
印　刷　者:北京大学印刷厂
发　行　者:北京大学出版社
经　销　者:新华书店
787毫米×1092毫米　16开本　28.25印张　700千字
2004年6月第1版　2004年6月第1次印刷
印　　数:0001～3000册
定　　价:40.00元

内容简介

本书首先简明而系统地介绍了经典分析力学和量子力学的基本内容，力求将统计理论植根于力学原理之上，使两者有机地融合，展现统计热力学的完美性和科学性。这样不仅有助于读者排除学习中的障碍，而且使他们能真正领会统计热力学的基本原理和方法的实质，为掌握与发展统计力学奠定坚实的理论基础。

本书主要介绍平衡态统计热力学的基本原理、方法及典型应用。全书分三篇，共16章。每章附有习题，新成果的介绍列有文献。必备的数学知识列入附录。第一篇力学及微观运动状态描述，提供必要的经典分析力学与量子力学基础以及量子态与相空间体积的对应关系，以便量子统计与经典统计相互过渡。第二篇近独立子体系的统计理论，以等概率原理作为统计的基本假设。采用概率法导出三种统计分布律，通过理想气体系统介绍统计力学处理问题的方法。第三篇统计系综理论，介绍统计力学处理普遍体系的原理与方法，并将其应用于各类典型的化学体系，适当介绍了该领域的新进展。

编著者在北京大学化学学院为研究生讲授统计热力学20余年，讲义历经修改，最后形成了本书。其内容，从科学性、系统性及实用性诸方面经受了实践的检验。本书可作为各类高等院校化学专业及相近专业的教材及参考用书。

前言

自然科学中,我们所认识和利用的对象通常是由大量粒子组成的宏观物体.研究宏观物体的性质与规律有两种观念及方法,相应形成了两类理论.

唯象理论 它直接以宏观现象的观察与实验为基础,从体系的整体变化上总结归纳出宏观物体的共同规律性.因此,这类理论并不追求组成体系粒子的微观结构及运动规律,也就是说不考虑更小层次物质的特性,这类理论具有高度的可靠性与普遍性,当然也存在有一定的局限性,热力学、流体力学就是这类理论的典型代表.

统计理论 它是从组成体系的粒子所遵循的力学规律(量子力学或经典力学)出发,采用对微观量求统计平均的方法,推引出体系的宏观性质及规律性,在这里微观粒子的结构及运动规律与性质是已知的,这显然是更为基本而深刻的理论学科.

唯象理论与统计理论是互相渗透,相辅相成的.

统计力学的内容丰富,理论精美,应用广泛,其研究成果不断开拓新领域,现已成为化学学科的基础理论之一.

化学问题本质上是多体问题,它的基本规律性总是带有显著的统计特征.借助统计力学在化学问题研究中获得重要成果已屡见不鲜.在化学系开设统计力学课程正是适应了化学科学的这种发展需求.

我国著名物理化学家黄子卿院士、唐有祺院士,先后为北京大学化学系的本科生和研究生讲授统计热力学.编著者正是在他们的指教下得以入门.唐先生的《统计力学及其在物理化学中的应用》成功地哺育着历代学生,堪称经典,我们从中更是受益匪浅.从20世纪80年代开始,编著者有幸执教这门课,至2003年底,课程讲义历经修改,最终整理形成了本书.

平衡态统计力学的任务就是从体系的微观结构和微观运动来说明体系的宏观性质.如何描述体系的微观状态,对应体系宏观状态的全部微观状态有多少?这是统计热力学首先要回答的问题.体系的微观运动是随机事件,体系的不同微观运动状态将以何种概率出现?如何求得体系微观状态的概率分布函数?这是统计热力学研究的核心,余下的问题是要揭示分布函数包含的随机事件的全部信息.通过建立分布函数与热力学宏观量的联系,可由分布函数导出各种热力学函数和热力学基本方程,从而实现统计热力学的学科目标,形成完备的理论体系.整个统计热力学就是围绕这彼此相关的三个问题展开,本书正是以此作为编写的纲领.

统计热力学涉及的领域十分广泛,一本教材不可能,也没有必要论及全面.我们选材强调基本概念、原理和方法,同时也力求表现其应用与最新进展.全书内容分三篇,共16章.

第一篇主要解决体系微观状态的描述问题.鉴于非物理类学生的背景,第1章比较系统而简明地介绍了经典分析力学的基本内容.第2～3章分别讨论微观状态的经典描述与量子描述,并揭示量子态与相空间体积之间的对应关系,使量子统计和经典统计可以相互过渡.本篇将有助于他们领悟统计原理如何与力学原理融合,形成了美妙的理论.

第二篇包括6章,讨论近独立子体系的统计理论.前三章用概率法,从等概率假设,推引微

观状态的分布律，进而建立由分布函数求热力学宏观量的统计方法，并引出配分函数. 后三章将上述理论与方法用于讨论理想气体的热力学函数和化学平衡，并引申出各种具体而有用的分布函数.

最后一篇的系综理论是将第二篇的统计原理和方法，推广到相依子体系，这不仅将研究对象一般化，而且使统计原理更加彻底与严谨，然后用其讨论量子气体、晶体、液体和相变. 第16章介绍了统计力学中的计算模拟. 1995年诺贝尔奖获奖工作（玻色-爱因斯坦凝聚）及我国科学家在计算模拟上的一些最新成果在这部分里有所介绍.

在编写本书的过程中，我们曾得到多方面的帮助和支持. 首先，我们要提到中国科学院物理研究所所长王恩哥教授、北京大学化学与分子工程学院徐筱杰教授和侯廷军博士，感谢他们所提供的最新研究成果，并允许我们引用，使本书增加了几分新意. 特别是王恩哥教授，特意将他们自编的KMC程序放在网上，供学生练习使用. 历届学生的仔细推敲和无数次质疑，锤炼了课程的内容，改正了讲义中的错误. 另外，于永翔、姜骏、王炳武等同学在录入、软件调试等方面给予了帮助，在此对他们一并表示感谢. 学校、院、所领导的鼓励与支持，促进了本书的出版. 北京大学出版社的赵学范编审，她的细致工作和精心设计为本书添色，没有她的辛勤工作，本书不可能如此顺利出版.

我们在编写本书时，虽曾参考了国内外的许多统计力学教科书，也查阅了一些专著和期刊，但由于我们的水平和时间有限，书中肯定会有不少不足，甚至错误，衷心希望读者批评与指教，以便重印时改正.

作　者
2004年春于北京大学

目　录

第二篇 近独立子体系的统计理论

第三篇　统计系综理论

绪　论

0.1 统计物理发展简况

统计力学是理论物理中最完美的科目之一，因为它的基础假设是简单的，但它的应用却十分广泛.

——李政道(统计力学，1984)

近年来统计物理领域中出现了许多鼓舞人心的进展，……，使这门学科发生了革命性的变化.

——L. E. Reichal(A Modern Course in Statistical Physics，Univ. of Texas Press，1980)

让我们先对统计物理发展简况作一回顾.

1. 早期的统计物理-分子运动论

随着17～19世纪物质原子论的复兴，定性的分子运动论得到了初步的发展，物理学由宏观向微观迈出了第一步，开辟了物理学的一个新领域.

真正引起人们对分子运动论的巨大兴趣，并使其发展成定量的理论，主要是由R. E. Clausius(克劳修斯，1822～1888)、J. C. Maxwell(麦克斯韦，1831～1879)和L. Boltzmann(玻尔兹曼，1844～1906)的杰出工作. Clausius在"论热运动形式"(1857)一文中指出，气体的平移运动同器壁的碰撞产生了气体的压力. 第一次明确地运用了统计概念，从大量分子的碰撞的平均，推出了气体的压强公式.

1859年9月，Maxwell在"气体动力论的说明"一文中假设：热平衡时分子速度3个分量的分布彼此无关，对宏观上静止的气体，分子速度分布的各向同性，导出了分子速度的分布

$$f(v)=\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}v^2\exp\left(-\frac{mv^2}{2kT}\right).$$

在Maxwell之前，人们在处理分子运动时常假设所有分子具有相同的速度，这是一种不彻底的统计观念. 突出分子热运动的无规则性，并运用建立在概率概念上严格的统计方法处理，这是Maxwell的历史功绩.

2. Boltzmann 统计

1868～1871年，Boltzmann抛弃了有关分子间碰撞的任何假设以及单个分子速度分量与统计无关的假定，仅简单地假设有限分子间分布着恒定的总能量，经过足够长时间，体系将取遍相应于这一总能量的所有可能分布，他推导出了Boltzmann分布

$$\mathrm{d}N=\alpha\exp(-E/kT).$$

进一步，他还得出了气体分子在重力场中按高度z分布的规律，说明了大气的密度和压力随高度的变化.

1872年，Boltzmann建立了包含时间因子的非平衡态的分布函数$f(v,t)$的运动方程，

$f(v,t)$表示在时刻t气体分子按速度v的分布.

他还引进了一个H函数,定义为

$$H=\int f(v,t)\ln f(v,t)\mathrm{d}v.$$

依碰撞过程的对称性,Boltzmann 证明了

$$\frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}t}\leqslant 0.$$

即在气体经分子碰撞达到平衡时,H取极小值,$\mathrm{d}H/\mathrm{d}t=0$;未达平衡前,$H$值单调下降(Boltzmann H定理).H定理从微观角度表征了自然过程的不可逆性.为了回答如何由单个粒子运动的可逆性得出宏观过程的不可逆性,Boltzmann 将熵S和体系的热力学状态的概率Ω联系,建立了揭示热力学第二定律统计本质的Boltzmann 关系

$$S=k\ln\Omega.$$

此式铭刻在Boltzmann 墓碑上,充分显示了它在科学中的作用与意义.

3. 系综统计理论

1902 年,J. W. Gibbs(吉布斯)在《统计力学基本原理》一书中,改进和发展了 Maxwell、Boltzmann 的统计方法,使统计物理学从气体分子运动论中升华出来,建立了完整的系综统计理论,成为一门原则上可以应用于任何物质系统的独立的统计力学学科.

Gibbs 提出了三种稳定系综:(i) 微正则系综(Microcanonical Ensemble);(ii) 正则系综(Canonical Ensemble);(iii) 巨正则系综(Grand Canonical Ensemble).按照严密的逻辑,推出了热力学的全部结论,为温度、熵和自由能等热力学量找到了统计力学表达式,发展了统计涨落理论.Gibbs 使统计力学体系化,其他人所获得的各个结果都成为Gibbs 理论的特殊部分.Gibbs 在统计热力学上的贡献可与Maxwell 在电磁理论上取得的成就媲美.

4. 量子统计

应用经典统计力学计算黑体辐射的能量分布时,遇到了“紫外发散”的困难.1900 年 M. Planck(普朗克)提出能量子概念,导致了量子力学的建立,为统计力学提供了新的力学基础,发展出了量子统计.

1924 年印度青年物理学家 S. N. Bose(玻色)发现了光子所服从的统计法则.A. Einstein(爱因斯坦)相继于1924～1925 年发表了两篇论文,将Bose 的方法推广到实物粒子系统,形成了Bose-Einstein 统计.在1925 年的论文中Einstein 理论上预测存在Bose-Einstein Condensation,BEC(玻色-爱因斯坦凝聚).1995 年,在Einstein 理论预言之后 70 年,终于在实验室观察到了中性原子的BEC. *Science* 把BEC 选为1995 年明星,1997 年原子激光实现.2001 年诺贝尔物理学奖授予实现 BEC 的三位美国科学家 E. C. Cornell(科尼尔),W. Ketterle(开德尔)和 C. E. Wieman(维曼).

1924～1925 年,W. Pauli(泡利,奥)提出了不相容原理.1926 年 E. Fermi(费米,美)和 P. A. M. Dirac(狄拉克,英)各自独立地发展了自旋为半整数的微观粒子所服从的统计法则,导致了 Fermi-Dirac 量子统计的建立.

5. 非平衡统计物理

非平衡是物质运动的一种普遍形态，平衡态只是它的特例. 关于非平衡态的统计与平衡统计实际上有着几乎同样的悠久历史. 早期Boltzmann 导出的非平衡分布函数所满足的方程——Boltzmann 积分-微分方程及 H 定理，极大地深化了非平衡态和不可逆过程的认识，对非平衡态统计做出了具有里程碑意义的贡献. 平衡态的统计理论已发展的比较完备，统计力学的重心向非平衡统计转移.

弛豫、输运和涨落是平衡态附近的主要非平衡过程，有着深刻的内在联系. L. Onsager（昂萨格）利用Einstein 涨落理论和微观可逆性原理证明了在近平衡条件下耦合的输运过程的输运系数具有对称性（Onsager 倒易关系）. 线性非平衡过程热力学（或不可逆过程热力学）的近代理论完全是建立在Onsager 倒易关系的基础之上，为此，Onsager 荣获了 1968 年诺贝尔化学奖.

远离平衡态的非线性非平衡态的统计物理研究，为在非平衡条件下出现的时空有序的起因提供了理论框架. 1967 年，I. Prigogine（普里戈金）在第一届国际理论物理和生物学会议上提出这类非平衡的有序结构为耗散结构，它的形成和维持需要能量的耗散. 耗散结构新概念的确立，使人们第一次认识到非平衡和不可逆过程在建立有序方面所起的积极作用，从而对自然界的发展规律有了更完整的认识. 目前流行的除了 Prigogine 的耗散结构理论之外，还有 Haken（哈肯）的协同论（Synergetics）和 Thom（托姆）的突变论（Catastrophe Theory），这些理论都是通过非线性动力学分析和对涨落的研究来揭示有序现象的宏观行为和微观起源. 1977 年诺贝尔化学奖授予 Prigogine，以表彰他在非平衡统计物理上的杰出贡献.

6. 涨落理论

涨落是宏观物体普遍存在的固有属性，只有大和小之分. 涨落及其引发的许多特殊现象[如 Brown（布朗）运动、光散射、临界乳光等]不能用唯象理论加以解释，但却是统计力学的重要组成部分.

首先，伴随统计力学的发展建立了涨落的统计理论，得出了用统计分布函数计算涨落的普遍公式. 实际上就是求统计平均值的内容.

1908～1910 年，Smoluchowski（斯莫卢霍夫斯基）和 Einstein 注意到涨落都能用热力学函数表示的事实，建立了涨落的准热力学理论，得出了由热力学量偏差的概率函数求算涨落的普遍方法与公式，使涨落的计算变得直接与简便.

涨落的第三种理论是线性响应理论. 它是在涨落与响应函数 C_v、χ 等有关的启迪下建立的，得出了响应函数与相关函数的关系式. 其成果推动了临界现象标度理论的发展.

涨落的理论及其应用仍然是值得研究与发展的领域.

7. 平衡相变和非平衡相变的统计物理

1873 年，J. D. van der Waals（范德瓦耳斯，1837～1923）在他的博士论文“论液态与气态的连续性”中，提出了对理想气体状态方程修正的新方程

$$\left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT.$$

并用此方程对 CO_2 气液相变中观察到的现象做出了令人满意的解释，特别是对临界温度的存

在做出了论证，求出了临界点的状态参量．因在气体和液体状态方面的研究成就，他荣获了1910年诺贝尔物理学奖．

1907年P. Weiss（外斯）发展了铁磁-顺磁相变的分子场理论．20世纪30年代，L. Landau（朗道）提出了有关第二类相变的平均场理论，但这还只是唯象理论．1925年E. Ising（伊辛）建立了铁磁有序无序相变的统计模型，并给出了一维Ising模型的解析解，证明了一维Ising模型不会呈现相变．直到1944年Onsager才给出了二维Ising模型的严格解，它表明应用统计力学方法可以解释相变．三维Ising模型的严格求解，迄今尚未成功．

1966年L. Kadanoff（卡丹诺夫）揭示了系统在临界点相关长度趋于无穷的特性，提出了标度不变性的标度理论．临界现象的标度理论建立了临界指数之间的关系式，但未能解决计算临界指数的问题．20世纪70年代初，K. Wilson（威尔孙）将量子场论中重整化群方法与标度变换相结合，开创了一条研究相变和临界现象的新途径．按照Wilson的理论，不是直接计算配分函数，而是研究配分函数在某些变换下的不变性，由此得出了普适性的结论．1982年诺贝尔物理学奖授予Wilson，以表彰他对相变理论的贡献．

激光、贝纳特现象、化学振荡等皆是非平衡条件下的突变现象．混沌（chaos）的出现不是由外界环境的不确定性造成的，而是由系统内在的确定性动力学机制引起的（确定性混沌）．确定性混沌的发现是20世纪自然科学中的最重大发现之一．混沌概念的出现为统计力学带来了新的研究课题．空间有序状态的出现及混沌态的发生都是大量分子集体运动的结果．这些非平衡相变（又称自组织现象或合作现象）的探索已成为统计力学前沿领域之一．

8. 大分子体系的统计理论

Staudinger（斯托丁格）的大分子学说在20世纪30年代得到承认，深入研究大分子构象的问题就提上了日程．

采用无规行走的自由连接链模型、旋转异构态模型，Monte-Carlo（蒙特-卡罗，M-C）方法数值计算等方法研究大分子．20世纪60年代，Flory（弗洛里）等具体计算了许多高分子模型化合物的构象能，提出了计算链构象性质的最普适方法——生成元矩阵法（generator matrix）．利用此法，可完整表示各种依赖于构象的物理量．Flory和Huggins（哈金斯）各自独立利用晶格模型导出了高分子溶液的混合熵公式，成为高分子溶液的理论基础．Flory还发现处在特殊状态下的高分子链可用简单无规飞行链来作统计描述[①]．Flory荣获1974年诺贝尔化学奖．

1991年诺贝尔物理学奖授予法国的P. G. de Gennes（德让纳），以表彰他把研究简单系统中有序现象的方法推广到更复杂的物质形态，特别是对液晶和聚合物所作的贡献．他用通用的数学语言描述磁体、超导体、液晶和聚合物溶液的相变，证明了液晶和超导体之间在行为上有重要的相似性，揭示了向列相液晶的奇异光散射起源于液晶取向有序的涨落、微乳的相变和稳定性条件、聚合物动力学的标度律．P. G. de Gennes的工作表明，“不简单”的物理系统也能成功地用简单公式来描述，开辟了研究复杂物理体系的新领域[②]．

下面引述两位诺贝尔奖得主的话作为本节的结束．

① P. J. Flory. Statistical Mechanics of Chain Molecules. Interscience Publishers, NY, 1969

② P. G. de Gennes. Scaling Concept in Polymer Physics. Cornell Univ. Press. 1979; P. G. de Gennes. The Physics of Liquid Crystals. Clarendox, Oxford, 1974

“我坚信，我们正处在科学史中的一个重要转折点上. 我们走到了Galilean(伽利略)和Newton(牛顿)所开辟的道路的尽头，他们给我们描绘了一个时间可逆的确定性宇宙的图景. 我们现在却看到了确定性的腐朽和物理学定律新表述的诞生.”“本(20)世纪末，我们并非面对科学的终结，而是目睹新科学的萌生，我衷心希望，中国的青年一代科学家能为创立这一新科学做出贡献.”

——I. Prigogine(The End of Certainty: Time, Chaos and the New Law of Nature, 1996)

“20世纪的文明是微观的，我认为21世纪微观和宏观应结合成一体.”……“20世纪是越小越好，觉得小的是操纵一切的，而我猜测，21世纪将要把微观和宏观整体的联系起来，这不光是影响物理，也会影响到生命的发展.……目前，微观和宏观的冲突已经非常尖锐，靠一个不能解决另一个，把它们联系起来会有一些突破. 这个突破会影响科学的将来.”“仅是基因并不能解开生命之谜，生命是宏观的.”

——李政道(《21世纪的100个科学难题》，1998)

0.2　概率概念及其基本关系

统计物理学是以物质的微观运动为基础来阐明物质宏观性质的学科. 对于大量微观粒子组成的体系，其宏观性质及所服从的规律根本不同于体系的纯力学性质及规律，而是发生了本质的变化，呈现出统计规律性. 统计规律性是一种概率性(本书又称几率性). 它表明在一定的宏观条件下，体系以某种概率处在某种微观运动状态. 有关概率的概念及其基本关系作为统计物理的预备性知识首先在此予以介绍.

1. 事件

在一定条件下可能发生，也可能不发生的现象，称为随机现象. 将随机现象的每一种表现或结果称为随机事件，简称事件. 随机现象的样本空间是一个集合S，随机现象的任何结果都对应于S样本空间的一个或多个元素.

以集合论的概念讨论事件的关系.

● 如果事件A发生，则事件B一定发生，称事件B包含事件A，用符号$B\supset A$. 如果$A\subset B$，且$B\subset A$，则称事件A与B相等，用$A=B$表示.

● 事件A与B的和(或并)，记为$A+B$或$A\cup B$，是指仅A发生或者仅B发生或者A与B同时发生.

● 事件A与B的积，记为AB或$A\cap B$，是指仅A发生且B也发生. 即事件A与B同时发生，亦称为A与B的交.

● 事件A与B的差，记为$A-B$，是指事件A发生，而B不发生. 显然$A-B$与$B-A$是两个不同的事件.

● 如果事件A与B不能同时发生，即$AB=0$，称为A与B互不相容(或互斥). 当然，A与B互不相容只表示A与B不能同时发生，但却允许它们同时都不发生.

● 如果事件A与B不能同时发生，也不能同时不发生时，称A与B为对立事件或互逆事件，记为$A=\overline{B}$或$\overline{A}=B$. 当A与B对立时，A发生则B一定不发生，而A不发生时，B一定发生.

为定量描述随机事件发生的可能性，就要建立随机事件概率的概念.

2. 事件的概率

对随机现象的实验中,将发生随机事件A的次数N_A与实验总次数N之比叫做事件A的频率.实验次数越多,频率越接近于一个确定值.定义事件A的概率为

$$P(A)=\lim_{N\to\infty}=\frac{N_A}{N}.$$

概率满足一些简单的关系,这些关系可从概率的定义推导(练习).以下关系几乎是不言而喻的,但十分重要.

- 必然事件的概率等于1,概率的归一化条件

$$P(S)\equiv\sum_A P(A)=1.$$

- 不可能事件的概率等于零.
- A的对立事件的概率$P(\overline{A})=1-P(A)$.
- 概率加法定理:两个互不相容事件A和B的和的概率,等于事件A与B的概率之和

$$P\{A\cup B\}=P(A)+P(B).$$

- 概率乘积定理:A,B两事件的交的概率等于其中一事件(其概率必须不为零)的概率乘另一事件在前一事件发生条件下的条件概率①

$$P(AB)=P(B)P(A|B)=P(A)P(B|A).$$

当事件A与B独立时:

$$P(AB)=P(B)P(A)\qquad[\text{因}P(A|B)=P(A)].$$

3. 随机变量与分布函数

对于一随机试验,其样本空间为$S=\{u\}$,如果对于每一个样本点$u\in S$,都有唯一的实数值$X(u)$与之对应,则称变量$X(u)$为一随机变量.

注意:(i) 随机变量是定义在样本空间上的;(ii) 随机变量取值是随机的,但它取每一个可能值都有一定概率.

随机变量分为离散随机变量和连续随机变量及混合型随机变量.

只取有限或可列个可能值的随机变量,称为离散随机变量.离散随机变量所取的可能值是可以编号的.

离散随机变量X的分布律或X的概率函数是指给出了所有可能取值$x_k(k=1,2,\cdots)$与其取值概率$P(x_k)$的对应关系,其含义为

$$P(x_k)\equiv P\{X=x_k\},$$

或表、图的形式表达.

随机变量X小于某一实数x的概率称为随机变量的概率分布函数,记为$F(x)$,即有

$$F(x)=P(X<x).$$

离散随机变量X的分布函数为

① 条件概率:在事件B已经发生的条件下,事件A发生的概率称为事件A发生的条件概率,简称A对B的条件概率,用$P(A|B)$表示.

$$F(x)=P\{X<x\}=\sum_{x_k<x}P\{X=x_k\}=\sum_{x_k<x}P(x_k),$$

其中求和是对所有满足不等式$x_k<x$的指标k进行的.

分布函数完整地描述了随机变量的统计特征,如果随机变量X的分布函数$F(x)$可以表达成

$$F(x)=\int_{-\infty}^{x}P(z)\mathrm{d}z.$$

其中$P(z)\geqslant 0$,则称X为连续随机变量,其中$P(z)$成为随机变量的分布密度(或密度函数).

需要注意,本书中使用的分布函数概念是这里的分布密度或概率函数.

4. 二项式分布

设随机现象只有两个可能的结果A和$\overline{A}$,它们出现的概率分别为p和$q=1-p$. N次独立试验中事件A出现m次的概率$P_N(m)$.

$$P_N(m)=C_m^N p^m q^{N-m}.$$

上式称为二项式分布. 因为$C_N^m p^m q^{N-m}$正好是$(p+q)^N$展开式中的第$m+1$项,m是服从二项式分布的随机变量.

$$\sum_{m=0}^{N}P_N(m)=1.$$

例如:投掷N个硬币,n个显示正面的概率;平衡气体中,N个分子中n个在体积V中的概率;N个自旋1/2的理想体系,N个磁矩中自旋向上的数目为n的概率皆为二项式分布.

二项式分布可趋向于Gauss(高斯)分布(正态分布)或Poisson(泊松)分布,这取决于A概率的大小.

● 当大N和大pN(即p不很小)的极限下,二项式分布趋向于Gauss分布,即

$$P(n)=\frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\left(-\frac{(n-a)^2}{2\sigma^2}\right).$$

● 当$N\to\infty$,而$p\to 0$,致使$Np=a\ll N$(a是一有限常量),二项式分布趋向于Poisson分布①

$$P_N(n)=\frac{a^n\mathrm{e}^{-a}}{n!}.$$

5. 随机变量的数字特征——平均值、方差

描述随机变量某种特征的量称为随机变量的数字特征,利用它可以简化概率计算的问题,避免去求出分布律. 另外,有一些随机变量的分布律恰好只依赖随机变量的数字特征,由数字特征就可以决定它的分布律(如正态分布).

设$x_1,x_2,\cdots,x_n,\cdots$是离散随机变量$X$的可能取值;$P_1,P_2,\cdots,P_n,\cdots$分别表示$X$取这些值的概率,如级数

$$\sum_{i=1}^{\infty}x_iP_i$$

绝对收敛,则称它为离散随机变量X的平均值(或期望值),记为$\bar{x}$.

---

① 相关的证明可参考L. E. Reichl著,黄昀等译.《统计物理现代教程》(上册). 北京大学出版社,1983