

高等学校教学用书

# 統計物理引論

陈仁烈編著

高等教育出版社

高等学校教学用书



# 統計物理引論

陳仁烈編著

高等 <sup>000953</sup> 教育出版社

本书对于统计物理的基础理论作了系统的阐述,内容包括气体分子运动论和非平衡态的输运过程,经典的麦克斯韦-玻耳兹曼统计法,平衡态的吉布斯系综理论,起伏的理论,还有量子统计法的简单介绍。

本书内容扼要,讲解清楚,使学习者可在较短的时间内学到统计物理的主要内容,可作为高等院校物理专业统计物理课程或化学、金属物理、冶金等专业有关课程的教学用书,也可供其他有关专业的工作者参考。

## 统计物理引论

---

陈仁烈编著

高等教育出版社出版 北京宣武门内承恩寺7号  
(北京市书刊出版业营业许可证出字第051号)

上海大东集成联合印刷厂印刷 新华书店发行

---

统一书号 13010·693 开本 850×1168 1/32 印张 7 7/16  
字数 177,000 印数 1—6,000 定价 (4) 羊 0.75  
1959年11月第1版 1959年11月上海第1次印刷

## 序 言

本书原来是在执行物理专业过渡教学计划期间为统计物理课程编写的讲义,基本内容是与苏联的统计物理教学大纲一致的,但比较精简一些。由于教学时数的限制,讲述比较扼要,力求简单明白,使同学们可以在较短时间内学到统计物理的主要内容;但实际上理论讲得比较多,应用方面讲得比较少,因此建议使用本书的教师在教学过程中进行一些补充,或指定一些参考材料(参阅本书末的进修参考书目)给同学们阅读。

本书内容的编排是:开始讲述统计理论的历史发展和基本概念(第一、二章),然后先讲气体分子运动论和非平衡态的输运过程(第三至六章),再讲平衡态的统计理论(包括麦克斯韦-玻耳兹曼统计法和吉布斯的统计力学方法,第七、八章),以后讲起伏的理论(第九章),最后简单地介绍量子统计法(第十、十一章)。这个顺序大致是与统计物理发展的历史过程一致的,而从教学经验看来也是比较合理而有利的(参阅提米里亚捷夫著,物质分子运动论,第二版原序)。有些教师可能认为应按照苏联教学大纲的顺序,先讲平衡态的统计理论和起伏的理论,后讲非平衡态的统计理论(包括气体分子运动论),这可以将本书第七至九章放在第三至六章以前讲授,不过有些衔接或引用的地方需要加以适当的说明或补充。

本书在每章正文前写出该章的教学大纲,并在每章末或中间附有讨论问题或习题,可供教学参考。

这本讲义原是在备课过程中写成,以后曾有几个兄弟院校翻印试用,给予编者极大鼓励。现在将原讲义略加补充,重新编排,

修訂出版；但限于編者水平，书中仍难免有許多缺点或錯誤，希望使用本书的教師和同學們多多提出寶貴意見，以便进一步改正。

陈 仁 烈

1959年6月于南开大学物理系

# 目 录

## 序言

第一章 导言：统计物理的历史发展	1
(一) 古代的哲学思想	2
(二) 物质分子运动论的发展	2
(三) 统计力学的建立	5
第二章 统计理论的基本概念	8
(一) 几率	8
(二) 平均值	10
(三) 统计性的独立	12
(四) 相空间及刘伍维定理	14
(五) 统计的规律性与因果律	18
第三章 气体分子运动论的基本假设	22
(一) 理想气体的分子模型	22
(二) 气体压强方程的导出	23
(三) 维里定理	28
第四章 分子速度的分布	35
(一) 气体分子速度分布的测定	35
(二) 麦克斯韦速度分布律的简单演证	37
(三) 玻耳兹曼的碰撞法演证	45
(四) 玻耳兹曼H定理	54
第五章 分子的平均自由程	63
(一) 分子平均自由程的推算	63
(二) 分子自由程的分布	69
(三) 自由程的另一种平均值	73
(四) 平均自由程推算的近似性	77
第六章 输运过程	79
(一) 气体的内摩擦(粘滞系数的推算)	80

(二) 气体的热传导(热导系数的推算).....	91
(三) 气体的扩散(扩散系数的推算).....	95
(四) 宏观参量作为微观变量的函数.....	101
<b>第七章 麦克斯韦-玻耳兹曼统计法</b> .....	<b>104</b>
(一) 理想气体分子的浓度分布(分配).....	104
(二) 麦克斯韦-玻耳兹曼能量分配律.....	110
(三) 麦-玻能量分配律的应用.....	117
<b>第八章 吉布斯的统计力学方法</b> .....	<b>132</b>
(一) 系统相空间与统计系综.....	133
(二) 平衡状态的统计分布.....	136
(三) 各态历经假说(爱高狄假说)问题.....	139
(四) 正则分布及正则系综的运用.....	142
(五) 正则分布中各参量的热力学意义.....	145
(六) 气体状态方程的计算.....	152
<b>第九章 起伏的理论</b> .....	<b>162</b>
(一) 物理量平均值的散差的计算.....	162
(二) 气体和液体的密度的起伏.....	170
(三) 布朗运动的理论.....	174
<b>第十章 初期量子统计法</b> .....	<b>180</b>
(一) 线谱振子的平均能量.....	180
(二) 固体比热的量子论.....	192
(三) 多原子气体的比热.....	199
<b>第十一章 量子统计法</b> .....	<b>205</b>
(一) 对于不同能级的粒子的统计分配.....	206
(二) 费密-狄喇克统计法.....	209
(三) 金属的自由电子的比热.....	215
(四) 玻色-爱因斯坦统计法.....	223
<b>进修参考书目</b> .....	<b>229</b>
<b>索引</b> .....	<b>230</b>

## 第一章 导言：統計物理的历史發展

物質分子运动論产生与发展的历史，罗蒙諾索夫对热的性質的見解，热力学与統計物理在十九世紀中的发展，唯物的原子論者与唯心的唯能論者的斗争，形式的热力学的局限性，統計物理是宏观过程理論的基础，統計物理与量子論。

統計物理研究的对象是物体内部热运动的規律以及热运动对物体性質的影响；在这一方面統計物理是和热力学相同的。然而在研究方法上，統計物理和热力学是不同的。統計物理要从物質的微观結構来研究物体的热运动。統計物理认为一切物体是由大量数目的微粒（分子和原子）构成，一切微粒作不停息的杂乱运动；于是引进統計学的方法，不一一考虑个别微粒的运动，而直接推求极大数目的微粒的运动的一些統計平均数量，用来解釋从实验中直接观测到的物体性質（即是宏观性質，例如温度、压力等）。就基本研究方法說，統計物理是微观的理論，热力学是宏观的理論，二者結合恰好可以研究物質热运动的两个方面，彼此联系，互为补充。

就理論基础說，統計物理是建立在統計的原理（可几率的原理）的基础之上，本質上与力学理論是有区别的。物質的热运动，与物体机械运动比較，是更高级更复杂的运动形态，本質有所区别，因而不能将热运动的規律归結为力学規律。然而由于比較高级和复杂的运动形态还是在低級的简单的运动形态的基础上产生，并且本身还包括有低級的简单的运动形态，因而統計物理中还是常常运用力学定律。統計物理正是在物質微观結構和統計学原理的基础之上，运用力学定律研究极大数目的微粒的綜合作用，成



为研究物质性质的一门重要学科。

### (一) 古代的哲学思想

追溯历史发展,物质分子运动论的哲学思想由来已久,不过早期只是限于一些哲学的猜想。古希腊学者留基伯,德谟克利特(公元前约400)及其弟子曾就一般的哲学概念,提出物质由运动不息的微粒子构成的说法;以后鲁克莱修(公元前95)根据这些说法,写出物质结构的猜想,认为物质是不连续的,由一些极小的微粒组成,微粒之间有空隙,这些微粒有许多不同形状和不同大小,都在不停息地迅速运动,物质的不同性质就被认为是由于不同的微粒和不同的运动。然而当时另有一些学者则认为一切物体是由连续的物质构成,无论如何分割,仍旧保持连续性;例如赫拉克利特(公元前约500)认为一切物体由土、气、水、火四种独立元素组成,元素不能互相转变,分割物体时不能改变它的元素组合和它的连续性。这两方面的哲学猜想都是没有实验根据的,因而没有多少科学意义。

### (二) 物质分子运动论的发展

近代实验物理发展以后,胡克(1678)曾试用分子结构的假设来解释玻意耳-马略特定律,但是模糊不得要领;伯努利(1788)才正确地指出气体对于容器壁的压力是由于许多分子单个碰撞的累积作用,写出这定律的分子解释。以后俄罗斯的偉大科学家罗蒙诺索夫(1744)提出了物质构造的分子论,第一个证明了热现象的分子运动论的正确性,还将分子运动论加以发展,用以解释在各种聚集状态下的物质的性质。罗蒙诺索夫的工作是具有划时代意义的。约50年后,道尔顿(1808)应用物质的原子观念,解释化学上的定比定律、倍比定律等,物质的分子构造获得了大家的承认。布

朗 (1826) 发现了布朗运动现象, 更使人们相信分子的无规则运动的存在。

在这个时期, 生产实践的发展对于物质热运动的研究提出了新的要求。蒸汽机原是十七世纪末手工业制造时期发明的, 到了这时变成了工业革命的工具, 于是改进蒸汽机成为迫切要求解决的问题。因此在十九世纪中, 研究热运动的热力学和分子运动论都有了迅速的发展。由 1800 至 1850 年间, 达维、伦福德、焦耳、迈耶等关于热与功的关系的有名实验, 终于证实了热不是一种物质 (热质), 热量的传递和作功都是能量由一组物体传递给另一组物体的过程, 物体的内能就包括有分子运动的动能。时机成熟, 克劳修斯 (1857) 发表了有实验根据的气体分子运动论; 麦克斯韦、玻耳兹曼接着建立了完整的一套假设, 推论说明了许多现象。然而当时对于分子的独立存在以及不停息的运动, 还没有直接的实验证据。

正在这时 (1890—1908), 以奥斯特瓦尔德为首的所谓唯能论者提出反对的论调, 使正在发展的物质分子运动论受到打击。当时热力学已经发展成为物理和化学的有力工具, 以至有些物理学者妄想热力学可以解决宇宙间的一切问题, 而忽略了形式的热力学的局限性。热力学的理论以直接观察到的物体宏观规律性为根据, 具有高度的普遍性, 然而由于热力学不是从微观考察物质的分子结构, 对于物体宏观性质是统计平均值的表现, 例如有统计起伏现象, 本是不能解释的。奥斯特瓦尔德却认为物质分子运动的假想是空想。他在热力学及物理化学工作中有过相当多的成就, 第二种永动机的说法即是他创用的, 但是他竟成了热学研究中的死硬分子, 竟妄想从热力学的观点来反对原子论。直到培林 (1908) 直接观测液体中的布朗微粒运动的实验出现, 奥斯特瓦尔德才被迫使接受原子论而承认错误。

奥斯特瓦尔德在哲学上想創立自己的特別的唯能論，將自然界与社会生活，道德与艺术等一切現象都普遍运用“能”这个概念来解釋。列宁（1909）曾給他以严正的批判（參看“唯物主义和經驗批判主义”，第五章，第三节和第五节）。奥斯特瓦尔德認為“如果把物質和精神这两个概念包含在能量概念之中，就会简单地自然而然地排除掉那种使这两个概念結合在一起的旧困难，那是一个很大的收获。”<sup>①</sup>列宁一針見血地批判他說：“这不是收获，而是損失，因为按照唯物主义的方向还是按照唯心主义的方向进行認識論的研究（奥斯特瓦尔德并没有清楚地意識到，他所提出的正是認識論上的問題，而不是化学上的問題！）这个問題，不会由于濫用‘能量’一詞而得到解决，反而会混乱起来。”<sup>②</sup>并說：“唯能論物理学是那些想象沒有物質的运动的新的唯心主义嘗試的泉源。”<sup>③</sup>列宁注意了唯物論者玻耳茲曼怎样从物理学家的观点同奥斯特瓦尔德的唯能論进行斗争；玻耳茲曼說：“那些想以微分方程式来排除原子論的人，是只見树木，不見森林。”又說：“世界图景（用微分方程式表明的）仍旧必然是原子論的图景，是排列在三維空間中的巨大数量的物依照一定規則在時間中变化着的图景。”<sup>④</sup>

这时还有更多的实验事实，例如气体导电現象的許多实验，X射綫发现（1895）后的一些实验，空气中浮游油滴的觀察（1911）， $\alpha$ 粒子打在荧光屏上的閃爍，盖格計数管对于 $\alpha$ 粒子的反应等，都給物質分子运动論增加了实验根据。从这里正可看出，物質分子运动論的創立与发展原是由于生产实践的要求，根据于一些实验，引出

① 列宁“唯物主义和經驗批判主义”，“列宁全集”1957年人民出版社版，第14卷第286頁。

② 同上。

③ 同上书，第289頁。

④ 同上书，第305頁。

一套假設建立理論，而后又刺激人們发展新的实验去証实，引导到更广泛更深入的对自然的認識。正如毛主席在實踐論中所說的，“只有在社会实践过程中(物质生产过程中，階級斗争过程中，科学实验过程中)人們达到了思想中所預想的結果时，人們的認識才能被証实了。”“理論的基础是实践，又轉过来为实践服务，判定認識或理論之是否真理，不是依主觀上覺得如何而定，而是依客觀上社会实践的結果如何而定。”<sup>①</sup>

### (三) 統計力学的建立

从1850起，物质分子运动論在物理学中占有重要的地位，物理理論中不可避免的要新的統計原理(可几率的方法)。物体是极大数目的微粒的集合，要想用力学的微分方程去推算，实际上是不可能的。在这里引入統計原理，极大数目就不但不再是阻碍，而且正好可以使統計平均值有效，因而可以研究物体的綜合性質的一般統計規律。另一方面，統計原理并不因为不完全知道这些微粒的个别性質、結構及相互作用等，而受到限制。

应用統計方法的初期研究(麦克斯韦、玻耳兹曼)，还不是系統的，而是相当空泛的；并且在运用可几率論据时还有些胆怯，还不敢用作基本根据，因而推理还没有完全超出純粹力学論点。回顾起来，这个初期的統計物理理論有两个特点：第一，对于微粒的結構及它們之間的相互作用作了很具体的假設，例如一般地将微粒看作彈性球，用小球碰撞定律作基础建立理論；第二，可几率的理論运用得不严密，有时不免有一些混乱，因而常常使得所提出的数学論据空泛无力，甚至完全錯誤。这一个时期的研究的数学水平还是相当低的；在这个新的应用領域中，最重要的数学問題沒有以严密的形式出現。

<sup>①</sup> 毛澤东“實踐論”，“毛澤东选集”1958年人民出版社版，第1卷第273頁。

这里必須指出,对于物体的微粒之間的相互作用定律作出各种假設,也就是在运用統計方法中引入一些純粹力学論点的限制,不仅过去初期研究中出現过,近代研究中还存在这种作法。按照历史上公認的名詞定义,这类作法的研究應該属于气体分子运动論,而与以后进一步发展的統計力学相区别。統計力学尽力减少这种假設到最低限度,尽量多用普遍的統計理論。二者的应用范围是有区别的。研究与粒子之間相互作用有关的具体問題,还是一定要用气体分子运动論,例如分子碰撞的次数。对于单原子理想气体系統,运用气体分子运动論还是很能解决問題,因为它对于現象的处理較細致,所用数学比較簡單。至于研究对于各种不同的体系都有效的一般規律的理論,必須尽可能地少作有关微粒性質的假設。例如要为热力学的一般定律建立統計基础,气体分子运动論自然就无能为力,于是发展起来了統計力学。

最先系統地說明統計力学基本原理,并且相当广泛地应用統計原理說明热力学及其他物理理論的,是吉布斯的有名的著作:“統計力学的基本原理”(1902)。吉布斯的整个推理是严密的,然而很抽象。从历史发展來說,吉布斯的統計力学是在气体分子运动論以后建立起来的;从学习和理解的循序渐进来考虑,先讲气体分子运动論也似乎是比較合理的。而且吉布斯的統計方法只能应用于平衡态,因此对于非平衡过程的現象,例如內摩擦、热傳导、扩散等,还是需要应用气体分子运动論的方法。进一步发展非平衡过程的統計理論,正是今后統計力学发展的方向。

近几十年来的原子力学的发展已經說明,量子化的系統应当看作物理系統的一般形式,經典的系統不过是量子化系統的极限情况,統計力学自然也必須扩大来包括量子化系統。实际上,近几十年来有了另一种对統計力学原理的系統演証,这是达尔温和福勒作出的(1929),他們的处理方法就是先为量子化系統建立理

論，然后由极限过程求出对于經典系統适用的公式。严格說来，达尔温 and 福勒才是首先系統地計算統計平均值的人，因为在他們以前，这类計算常是被一些多少有些不可靠的最可几值来代替，然而沒有严整的論据來說明这二值的近似相等。他們的理論的缺点在于說明他們的数学方法可用性的論据极其高深难解。根据他們所发展建立的方法，福勒写了一本統計力学（1929），至今还是較好的一本在滿意的数学水平上論統計力学的书。（由于运用量子力学和一些数学工具的关系，福勒的书不能作为本課程的一般参考用书。）

在二十世紀初年，物理統計法应用于固体比热和輻射等，已經发现一些与实验不相符合的結果。后来普朗克建立初期量子論，物理統計法經過一些局部的量子化修正或补充，在一些方面得到初步滿意的結果，这些材料有时称为初期量子統計法。到了量子力学建立以后，物理統計法在量子力学的基础上发展，为不同的物質建立两种統計法，一个是玻色-爱因斯坦統計法，另一个是費米-狄拉克統計法，合称为量子統計法。量子統計法应用于輻射和金属电子論取得了很大的成就，本課程中将要作一些簡單的介紹。

#### 討論問題(一)

1. “統計物理是微觀理論，热力学是宏觀理論”，如何理解？
2. 古代的哲学猜想与近代的物質分子运动論有何区别？
3. 唯心的唯能論者的錯誤何在？
4. 初步体会統計理論的意义。

## 第二章 統計理論的基本概念

可几率,平均值,統計性的獨立,相空間,在相空間內經典体系的描述,相体积不变定理(刘伍維定理),动力学的和統計的規律性,因果律,排列組合定則簡例。

統計理論与力学理論有本质上的区别。統計理論也用到一些力学的基本概念,如位置、速度、力、动量、动能等等,而且用到力学的一些基本定律;然而統計理論是在物质微觀結構的基础上,运用統計学原理建立起来的,因而統計理論的結論和力学理論比較,是具有不同意义的。統計的規律不是描述任何一个粒子的个别性質,而只是描述大量的粒子的綜合性質,例如在某一瞬間具有某一定性質(如空間位置、速度、动能等)的粒子的数目;而且这个数目也只是个平均数值,还可能有微小的出入(所謂起伏)。在实验中,当粒子数目极大时,平均数值或綜合性質的微小出入(起伏),本是观察不到的。当粒子数目极大时,力学的微分方程数目也极大,无法解决,而統計的規律正是在粒子数目极大时发生效力。統計物理所研究的就是这些有关大量粒子的綜合性質的規律。因此在力学的基本概念以外,統計理論还需要一些新的基本概念,例如可几率、平均值等等。以下我們就来討論这些概念。

### (一)可几率

考虑在不变的外界条件之下的一个物理系統。一般地說,它可能处于一些状态中的某一状态,而且可随着時間变化而由一状态过渡至另一状态。每一状态可由确定几个参数的数值而确定。

由一系列的實驗測出這系統在某一瞬間的這幾個參數的數值，就可確定這一瞬間該系統的狀態。作許多次這類的觀察，假定其中有若干次發現這系統處於某一個狀態，又有若干次發現它處於另一狀態，……。發現處於某一個狀態的次數，除以觀察的總次數，可得一個比值；當觀察次數增加至極大時，這比值趨向於一個極限，稱為這狀態的可幾率。

倘若每次觀察所用時間相等，每次所隔時間很短，則發現處於某一個狀態的次數，應與這系統處於這一個狀態的時間成正比。設稱某一狀態為狀態  $A$ ，這系統處於狀態  $A$  的時間為  $t_A$ ，總的觀察時間為  $t$ ，則狀態  $A$  的可幾率  $W_A$  可定義為：

$$W_A = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{t_A}{t} \quad (2.1)$$

設二狀態  $A$  及  $B$  各有可幾率  $W_A$  及  $W_B$ ，則二態的聯合可幾率（即是說，這系統處於狀態  $A$  或狀態  $B$  的可幾率）可由 (2.1) 式推出。這系統處於狀態  $A$  或狀態  $B$  的總時間顯然是分別處於二狀態的時間的和，因此聯合可幾率是二可幾率的  $W_A, W_B$  的和。同理，任意數目的狀態的總可幾率，即是各自分別的可幾率的和。這結論稱為可幾率疊加定理。

考慮這系統所能處於的一切可能狀態，可見處於一切可能狀態的時間的總和，即是整個的觀察時間，因此一切可能狀態的總可幾率 [由 (2.1) 式推論] 即是 1：

$$\sum_i W_i = 1 \quad (2.2)$$

倘若寫可幾率時包括有一未定的比例常數，則可由 (2.2) 式算出這常數。(2.2) 式稱為歸一化條件。

以上所說的系統狀態是一些不連續的狀態（好象梯級一般，確定狀態的參數變化也是不連續的，只能取某一些數值）。推廣到一般的連續變化的狀態（確定狀態的參數變化是連續的，可取連續變



化的数值,好象某一点在一条线上的位置,可連續变化),則引用处于某一間隔的状态  $dA$  中的可几率  $dW_A$ , 所有可能状态的可几率則为:

$$\int dW_A = 1, \quad (2.3)$$

积分包括所有可能的状态。(2.3) 式也是归一化条件。

某一間隔的状态  $dA$  之内可几率  $dW_A$ , 有时写作  $\rho(A)dA$ ,  $\rho(A)$  可看作为单位間隔的状态的可几率,也可称为可几率密度。(2.3) 式可写为:

$$\int \rho(A)dA = 1. \quad (2.4)$$

## (二) 平均值

考虑以上所說的物理系統达到了平衡状态,經過一系列的实验測定一个为系統状态之函数的量  $M$  的数值。一般說,各次实验所得的  $M$  的数值不尽相同,因为状态随着时间在变化。各次实验所得  $M$  的数值的总和,被实验总次数除,所得比值在实验总次数无限增大时,趋近于一极限值;这个极限值称为  $M$  的平均值:

$$\bar{M} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{M_A N_A + M_B N_B + \dots}{N}, \quad (2.5)$$

式中,  $N_A$  是出現  $M_A$  数值的次数,即是发现这系統处于状态  $A$  的次数,  $N = N_A + N_B + \dots$  是观测总次数。当  $N \rightarrow \infty$  时,第一項則为  $M_A W_A$ 。因此,  $M$  的平均值  $\bar{M}$  即是一切可能状态的可几率与相应的  $M$  数值乘积之总和:

$$\begin{aligned} \bar{M} &= \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{M_A N_A}{N} + \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{M_B N_B}{N} + \dots \\ &= M_A W_A + M_B W_B + \dots = \sum_i M_i W_i. \end{aligned} \quad (2.6)$$

若状态变化是連續的,可由同理推出: