

理論物理学

第二册 統計物理学

И. В. 苏什金 著

高等教育出版社



理 論 物 理 学

第二册 統計物理学

И. В. 苏 什 金 著
北京师范大学物理系翻譯組譯

高等教育出版社



本书系根据苏联专家 И. В. 苏什金 (И. В. Сушкин) 于 1956—1957 年在北京师范大学物理系理论物理进修班讲课时所用的讲义译出。

本书共分四册出版, 顺序是: 一、热力学; 二、统计物理学; 三、电动力学; 四、原子物理学基础(即量子力学)。

本书可作高等师范学校物理系的理论物理参考书, 也可供综合性大学物理系参考。

第二册统计物理学是由北京师范大学物理系翻译组周金鐸、梁維丽两同志译出, 由喀兴林同志校订, 最后由梁紹荣同志整理出版。

2784/23

理 論 物 理 学

第二册 统计物理学

И. В. 苏什金 著

北京师范大学物理系翻译组译

高等教育出版社出版北京宣武门内大街26号

(北京市书刊出版业营业许可出字第054号)

人民教育印刷厂印装 新华书店发行

统一书号13010·720 开本850×1168 1/32 印张5 1/2

字数133,000 印数8,001—13,000 定价(8) 0.60

1959年12月第1版 1960年3月北京第2次印刷

譯者序

本書是苏联专家 И. В. 苏什金 (И. В. Сущкин) 于 1956—57 年間在北京师范大学物理系为理論物理进修班講課时所用的講義譯出的，原講義是苏什金专家根据多年的教学經驗編写而成的。本書的特点是：系統鮮明，由淺入深，概念清楚，取材适度，內容丰富以及結合实际与結合物理学新成就等。如，在热力学中着重闡明了熵的概念，同时对不可逆过程热力学作了介紹；在統計物理学中，从几率的基本理論出发，然后講解玻耳茲曼分配，进一步才引出統計热力学中的重要規律——吉布斯分配；电动力学的系統是先講真空中的电磁場的規律，逐步建立了在真空中的麦克斯韦方程組；然后，再将此麦克斯韦方程組推广到媒質中去，而由此出发，來講授媒質中的电磁場的規律；在量子力学中着重闡明了波函数 ψ 的物理意义，同时介紹了布洛欣采夫 (Д. И. Блохинцев) 和福克 (В. А. Фок) 的觀點，在量子力学中还以二次量子化的方法討論了超导电性和超流动性問題，同时对量子場論作了初步的介紹。

本書还注意貫徹辯証唯物主义观点，着重批判唯心主义观点。如对热力学中的“宇宙热寂論”，相对論中的唯心主义的时空观以及量子力学中的唯心主义观点等都作了頗有說服力的批判。

本書共分四册出版，即：一、热力学；二、統計物理学；三、电动力学；四、原子物理学基础(即量子力学)。

本書可作师范大学或师范学院物理系的理論物理参考書，也可作綜合性大学物理系的参考書。

北京师范大学物理系翻譯組謹識

序

第二册——統計物理学的原稿，和第一册(热力学)一样，是没有经过深思熟虑与仔細修改的。这个原稿是我在 1956 年 5—6 月在北京师范大学講課时用的。

在第一册的序言中所說的一切，在这里可以重述一遍而不必加以任何改变。只是应当补充說明的是：这个講稿在次序方面和取材方面和現行的师范学院的教学大綱相差的更多一些。这是由于，除了我不願意不先講玻耳茲曼分配而从較难懂的吉布斯分配开始講授之外，还有两个原因：

第一，在同一个課室里，張宗燧教授已經講过了統計物理专题課。在专题課中張教授深入地、严格地講述了一系列的重要而有意义的問題，例如，否勒(Фаулер)方法，博格留波夫(Боголюбов)和迈耶(Майер)方法，統計动力学原理以及其他重要的問題等等。因此，为了避免重复，我在講課中就有可能不講教学大綱中所規定的一系列問題。

第二，我深信，在現有的教学计划的情况下，給大学生講統計动力学的問題是不适宜的。用 4—6 个課时(这可能还是費很大力气給动力学勻出来的)将教学大綱中所列举的动力学問題作清楚与完整的闡明，未必是可能的。

誠然，即使能够作到，其最大的成果也不过是闡明了在建立平衡时相互作用的作用。因此，我認為在师范学院的統計物理教程中主要的应当是以吉布斯方法为基础的統計热力学。

И. В. 苏什金

第二册目录

譯者序	v
序	vi
緒論	1

第一章 理想气体

§ 1. 几率理論的基本概念	6
§ 2. 压強定理	12
§ 3. 麦克斯韦分配定律	16
§ 4. 平均自由程	21
§ 5. 玻耳茲曼分配	27

第二章 玻耳茲曼分配的应用

§ 6. 麦克斯韦分配	37
§ 7. 分子之間的碰撞和統計溫度	39
§ 8. 在重力場中的气体	47
§ 9. 运动分解定理	50
§ 10. 能量均分定理	52
§ 11. 玻耳茲曼分配对双原子分子的应用	54
§ 12. 經典概念对双原子分子运动应用的範圍	66

第三章 統計热力学

§ 13. 結構函数	76
§ 14. 各态歷經假說和混勻性	82
§ 15. 吉布斯分配	86
§ 16. θ 的意义和性質	90
§ 17. 吉布斯分配的性質	93
§ 18. 自由能	98
§ 19. 熵	105
§ 20. 能斯脫定理	112
§ 21. 起伏	115
§ 22. 热力学第二定律的統計解釋 • 第二定律和宇宙	124

第四章 理論的一些应用

§ 23. 非退化的理想气体 • 吉布斯佯謬	129
§ 24. 退化的費密气体	137

§ 25. 费密气体的热容.....	143
§ 26. 玻色气体(以辐射为例).....	147
§ 27. 粒子数可变的系统的分配.....	153
§ 28. 粒子数可变系统的分配的应用示例.....	160
§ 29. 费密分配.....	165
§ 30. 玻色分配和在低温下固体的热容.....	172

緒 論

統計物理是理論物理的一部分，它研究一大群微觀物體的行為的規律。這一大群微觀物體是大量的原子和分子的總和。統計物理研究所有的物理現象時都是從原子性的概念出發的。但是，統計物理不研究單個的原子和分子，因為這已經是屬於量子理論的範圍了。

統計物理分成統計熱力學和統計動力學兩部分。動力學研究態隨時間改變的系統、動力學研究過程及其經過。例如，研究火焰的傳播，液體的流動，湍流等等。蘇聯在研究動力學方面的成就是和博格留波夫(Боголюбов)，科爾摩哥洛夫(Колмогоров)，切爾列茨基(Черлецкий)，節里道維奇(Зельдович)及其他科學家的名字分不開的。我們的統計物理課程只講統計熱力學，即在這課程中將研究平衡系統和准靜態過程。

在統計物理上，認為在大量的一大群的原子中表現出單個原子和分子所沒有的新的性質——集體的性質。根據辯證唯物主義的觀點，也應當是這樣，量變(即粒子數的增加)引起新的性質和新的規律出現。例如，一群氣體分子顯示出壓力，並具有溫度。壓力和溫度的概念是屬於一群分子的，對一兩個分子來說，這兩個概念是不存在的。

統計物理應用几率理論的方法，可以做出關於一群分子的許多行為的一般結論。統計學的很多結論都具有几率的性質，也就是說，在統計物理學中，沒有關於各種現象之間肯定聯系的結論。當給出系統所處的、完全確定了的全部條件時，不能指出系統的態，只可能確定各態的几率。換句話說，同樣的外界條件可以引起

系統的各种不同的态,这些态的几率都可以确定。

产生一种非常特别的情况——描写个别原子和分子的行为用的是通常的力学,力学中并没有什么几率性。可是对于大量分子集体就出现了几率性的描述。是什么引起这种描述的呢?是什么原因呢?除此之外,統計的規律性和力学規律性根本不同,因此,就使各种現象的因果关系的問題复杂化了。現在,我們来較詳細地研究所有的这类問題。

力学的因果关系是最简单的和最熟悉的。力学的本質为:已知物体在某个时刻的位置和速度,并預先知道在任何时刻作用在物体上的作用,那末,就能够指出物体在将来所有的时刻的行为(位置和速度)。看来,在力学中物体的运动和行為是完全确定的。但是,問題的这种“經典”的提法仅仅是一种近似地反映现实的抽象概念。实际上,当考虑到,并知道了在将来的任何时刻的全部外界作用时,这才能够完全确定或知道将来的运动。这是十分自然的——当知道各种力时才可以写出运动方程。而各种力应当是从外面引到力学中去的,力学本身并不能給出各种力。絕對精确的力学預言这一概念之所以能建立,是由于在很多情况下,根据間接的非力学的設想可以精确地預先說出了力。太阳系的力学是一个非常熟悉的例子,对恒星來說太阳系被認為是孤立的。行星和太阳之間的万有引力是不变的,因为它们們的質量不变。从以上所說的可以看出:以单值的必然性所表述的力学因果关系是一种近似的抽象概念。力学只能严格地应用于孤立系統,而在自然界中这种系統是不存在的。

一克分子气体中的每一个分子,都按照力学規律来运动,它和别的分子碰撞后,就改变自己的路程。它的运动是有規律的,它按照牛頓定律来运动。一般說来,假如有足够的紙和时间,就可以解 6×10^{23} 个运动方程,因而就可以預言分子們在将来的行為。但

是，只当气体和周圍环境完全絕緣的条件下才能这样做。对气体的作用即使是极小，在长时间内也会引起态的根本变化。因为作用是很小的，而且是无規的，所以，考虑外界的影响在原則上是不可能的，正是这些影响把不确定的因素帶到好象是純粹的力学系統中来。

統計物理的因果关系不能絕對地知道将来。如果已知系統的始态，則后来系統可以处于各种不同的态，这些态的几率都可以确定。几率的存在就意味着偶然性的存在。偶然性的出現是由于不可能計算外界对系統的作用。这点和辯証唯物主义关于各种現象之間普遍的相互联系的原理是一致的。近代物理得出結論，認為有很多这种联系存在，并且这些联系与現象之間有不可分割性。系統与圍繞它的世界的相互作用的量值和性質是不能預料的，因为所有的性質都經常在变化。在認識世界这方面，統計物理比經典力学前进了一步。在統計物理中考虑了引起不能計算系統变化的那些外界作用。由此，出現了偶然性。我們要記住，必然性和偶然性彼此之間很相近，在它們之間沒有严格的界限。偶然性具有基础，而必然性在偶然性中反映出来。必然性和偶然性的表現形式取决于所研究的系統的性質，取决于系統和媒質的联系。

統計物理学的因果关系表現于集体中，这种新的因果关系不屬於力学的因果关系。关于在統計物理学中不存在因果关系的論断(約尔旦，爱因斯坦)，除了所有其他的原因之外，是基于不了解因果規律的可变性。因果規律的形式是由物理的要求，或更精确的說，是由自然界的 yêu 求所决定的。物理学的发展表明了唯心主义地解釋統計物理学是完全沒有根据的。

我們早已說过，物理上的任何一个理論与概念都是近似的，我們得出这些理論和概念，是由于我們把一些現象从它和各种現象之間的联系中分出来，而仅仅考虑一些最本質的联系。科学的发

展过程是和所考虑联系和相互作用的数目愈来愈多相联系着的。統計物理就是一个例子。

統計物理的意义是很大的，因为在自然界中遇到了很多大的物体，它們的行为不可能单纯用力学来描述。用統計的方法可以得到和解釋許多热力学的关系式，例如，第二定律，能斯脫定理，气体的态的方程式等。統計物理一般不能給出常数的数值。这些常数数值是由分子运动論得来的。按本質來說，分子运动論是統計学的一部分，但它的特点是对每一个个别的、单个的过程加以更詳尽的研究。例如，为了推导自由程的公式，把分子看作是彈性球，虽然这样的假定并不是永远正确的。为了获得多原子气体的热容 c_v ，就定出分子的形状和原子相互作用的規律等等。因为在統計物理和分子运动論之間很难划一条界限，所以我們将不去划分它。

现在，我們說明統計物理学的主要任务。为了这个目的，我們研究某一系統，例如研究气体。假如所有气体分子的位置和动量是已知的，則气体的态可以完全根据力学的观点来确定（热力学态只由两个量来确定）。要解决气体分子以后的运动的問題，就需要解分子的运动方程，前面講过，这一点是作不到的。經常的外界作用这样地改变气体的态，以致于在原則上不能把力学应用于这个气体上。由于外界作用，分子的位置和动量是完全不可以确定的。不去确定 q 和 p 的精确值，而可以确定这些值的几率。第一个分子在 $q_1 - q_1 + dq_1$, $p_1 - p_1 + dp_1$ 的間隔，第二个分子在 $q_2 - q_2 + dq_2$, $p_2 - p_2 + dp_2$ 的間隔中……等的几率等于

$$dw = \rho(q_1, q_2 \dots p_1, p_2 \dots) dq_1 dq_2 \dots dp_1 dp_2 \dots$$

这里的 $\rho(q, p)$ 是分配函数。因此，求分配函数就是統計物理的主要任务。由于已知分配函数，就可以求出系統的所有性質及系統在所有時間的行为。但是，因为我們已經說好，只限于研究統計热力学，因而我們只研究平衡态，那么分配函数 ρ 和時間就沒有

关系了。

我們不去研究統計物理的发生和发展的历史了，虽然在給学生講課时这一部分是非講不可的。我只提出，統計物理的历史是和罗莫諾索夫、柏努利、克勞修斯、麦克斯韦、玻耳茲曼和吉布斯等人的名字分不开的。

第一章 理想气体

§ 1. 几率理論的基本概念

直到現在，在統計物理課程的开始，还必須学习几率理論的基本概念。問題是这样：在本学年以前，物理专业的学生还没有听过几率理論的課程，無論在数学分析中，或是在数学物理方法中，都沒有几率理論。从本学年开始，才把几率理論包括在数学物理方法的教学大綱中(第四学期，12小时)，因此，在今后，三年級的統計物理的講解将要容易很多。然而，尽管如此，在統計学課程开始以前，也还是必須复习一下几率理論的基本概念，并以物理的例子加以說明。因为你們已經熟习这个材料，所以我就很簡略地叙述一下。

我們把事件几率的一般定义表述为：有利情况的数目对测量的总数目的比值在测量数目无限增加时的极限。并以擲骰子、伽尔頓(Гальтон)板等为例，把这个定义加以說明(后一个例子，学生在一年級时通常就知道了)。

其次，指出：发生某态的几率也等于系統(物体)处于該态的时间对观察的总时间的比值当观察总时间无限增加时的极限。当然，两个定义是等效的。例如，估計(定性的)摆动着的摆出現在其轨道上不同地方的几率(几率 $\sim 1/v$)^①。根据所研究的这个例子，引进几率密度(对于单位間隔的几率)的概念。可以把这些概念(几率密度和間隔)应用于伽尔頓板的情况。可以求得在气体所占的整个体积 V 中分出来的体积 v 的内部，出現气体某个分子的几率 w ：

① 此式中 v 是速度，不是体积——譯者。

$$w = \frac{v}{V}.$$

現在，应当証明或复习几率的加法定理。系統处于彼此相互排除的許多态中的任一态的几率，等于各个态的几率的总和。研究确定气体分子处于容器的 $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$ 体积中的几率的例子。分子出现在整个容器的任一地方的几率为

$$\sum \frac{v}{V} = 1.$$

根据后一个例子，可以轉到归一化的条件，这条件說，所有可能态的几率的总和等于 1。归一化的意义非常简单，就是說：系統是存在的，并处于可能达到的各态中的某一态。在統計物理中所有的几率都应当归化为一。

当表述几率的乘法定理时，应着重指出：这个定理对独立的事件来說是正确的。几个独立事件同时存在的几率，等于諸个别事件的几率的乘积。

例如， n 个分子同时处在体积 v 中的几率等于 $\left(\frac{v}{V}\right)^n$ 。此时，我們認為：每一个分子处于体积 v 中与其他分子是否也处于体积 v 中是无关的。这个独立性，仅当体积 v 相当大，以致在其中的許多分子不彼此互相妨碍时才存在。

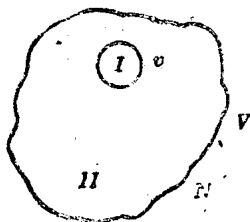
根据熟知的算术平均概念的推广，引入統計平均的概念。某物理量的平均值为

$$\bar{f} = \sum_i f_i w_i \quad \text{或} \quad \bar{f} = \int f \rho(L) dL.$$

对所有态

我們来解下列的习题，作为几率基本概念的应用的例子：如果 N 个理想气体分子处于体积 V 中(图 1)，則試求 n 个理想气体分子处于积 v (体积 v 是 V 的一部分)中的几率。对于任何一个分子来說，它处在体积 v 中的几率是 $w_1 = \frac{v}{V}$ ，而它处在体积 v 以外

地方的几率,根据归一化的条件,是 $w_2 = 1 - w_1$ 。根据几率的乘法



定理, n 个一定的分子处在体积 v 中, 而 $N - n$ 个一定的分子处在体积 v 以外的几率是

$$w_1^n \cdot (1 - w_1)^{N-n} = \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n}.$$

图 1.

然而, 哪些分子是处在体积 v 中, 哪些分子是处在体积 v 以外, 对我们来说是完全没有区别的。以后, 我们将知道: 把许多分子区别开来, 把它们标以号码, 这都是不可能的, 而仅仅可以谈到分子在各种不同态中的数目。因此, 所获得的几率的表示式应当增多, 其增多的倍数等于从分子总数 N 中选择 n 个分子的方法的数目。换句话说, 必须确定从 N 个分子中取 n 个分子可能组合的数目。这个数目为

$$C_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!}.$$

即从分子总的可能排列数 $N!$ 中去掉在 I 中和在 II 中分子的排列数。因此, 分子总数 N 中的 n 个分子处于体积 v 中的几率为

$$w_N^n = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n}. \quad (1.1)$$

我们假设: N , v 和 V 都是固定的量, 而我们改变 n 这个量。除此之外, 我们认为 N 和 n 的数目是很大的, 使得其变化是连续的。几率是 n 的函数, 并在 n 为某一个数值时有极大值 (图 2)。从简单的思考中可以得出: 无论 n 的值是大是小, 其几率都是小的, 最大几率是由物理量 N , v 和 V 所确定的某些值。现

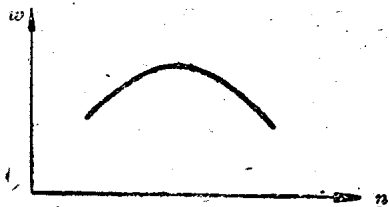


图 2.

在来求对应极大几率的 n 值, 我們应用求极值的一般方法, 不求 $w(n)$, 而求 $\ln w(n)$, 再应用已知的、对 x 很大时是正确的斯特令 (Стirling) 公式 $\ln x! = x \ln x - x$, 求相应于最大几率的 n 。

$$\ln w(n) = \ln N! - n \ln n + n - (N-n) \ln (N-n) + \\ + (N-n) + n \ln a + (N-n) \ln (1-a),$$

式中, $a = \frac{v}{V}$ 。

$$\frac{d \ln w}{dn} = -\ln n - 1 + \ln (N-n) + 1 + \ln a - \ln (1-a) = 0,$$

$$\therefore \frac{N-n}{n} = \frac{1-a}{a}, \quad n = aN,$$

$$n = \frac{v}{V} N. \quad (1.2)$$

我們的結果意味着: 分子按体积均匀分布的几率最大, 其他任何分布的几率都較小。

按照定义, 任一态的几率与系統处于該态的时间成正比, 由此, 我們得出結論: 根据(1.2)式, 在体积 v 中通常都是有 n 个分子, 但有时 (特別少有) 分子的数目是大于 n 或小于 n 。分子的数目与 n 的差別越大的那种态, 它的几率就越小, 它的出現就越罕見。

对于以一大群物体的集体性質所确定的物理量來說, 也有同样的原理。能量、密度、压强等的值, 随着时间的变化, 都在变动, 都在其最可几数值附近有起伏現象。用差別 $\Delta f_i = f_i - \bar{f}$ 可以很方便地描述个别起伏的偏差的量值。然而, 这个量对于描述物理量之值的平均起伏或平均散开 (средний разброс) 來說是不适宜的, 因为, 由于对平均值的正的和負的偏差有相同的頻率, 因而 $\Delta \bar{f} = 0$ 。因此, 引入所謂的“分散” (дисперсия) $\mathscr{D} = \Delta f_i^2$ 。仅当沒有起伏时, 即当 $\Delta f_i = 0$ 时, 分散才能等于零。分散 (或均方超

伏)为

$$\mathcal{D} = (f - \bar{f})^2 = f^2 - 2f\bar{f} + \bar{f}^2 = f^2 - \bar{f}^2. \quad (1.3)$$

下列的定理对今后是必要的: 两个独立的物理量总和的分散等于这两个量的分散的总和。它的证明是非常简单的。设我们有两个量 x 和 y , 它们的分散为

$$\mathcal{D}(x) = \overline{(x - \bar{x})^2} \quad \text{和} \quad \mathcal{D}(y) = \overline{(y - \bar{y})^2}.$$

总和的分散为

$$\begin{aligned} \mathcal{D}(x+y) &= \overline{[(x+y) - \overline{(x+y)}]^2} = \\ &= \overline{[(x - \bar{x}) + (y - \bar{y})]^2} = \\ &= \overline{(x - \bar{x})^2 + 2(x - \bar{x})(y - \bar{y}) + (y - \bar{y})^2} = \\ &= \mathcal{D}(x) + \mathcal{D}(y). \end{aligned}$$

这个定理可以很容易地推广到任意多个的独立的量。

比值 $\delta = \frac{\mathcal{D}(f)^{\frac{1}{2}}}{\bar{f}}$ 是相对起伏, 它的值表征对平均值偏差很大的那部分时间。对于可加的物理量来说 (大部分的量都是这样), 很容易证明: 相对起伏随着系统的增大而很快地减小。按照定义, 量值的可加性为

$$f = \sum_{i=1}^N f_i,$$

式中 f_i 是物理量对系统的第 i 部分的值。如果各部分的大小大约相同 (这一点永远可以认为是可能的), 则

$$f \sim N.$$

根据刚刚证明过的分散定理, 系统的分散等于系统各部分分散的总和

$$\mathcal{D}(f) = \sum_{i=1}^N \mathcal{D}(f_i) \sim N.$$