统計物理学

Л. Д. 朗道　E. M. 栗弗席兹著
楊訓愷等譯

人民教育出版社

統計物理学

Л. Д. 朗道　E. M. 栗弗席兹著

楊訓愷等譯

人民教育出版社

本书系根据苏联科学技术理論出版社(Гостехиздат)出版的朗道(Л. Д. Ландау)和栗弗席兹(Е. М. Лифшиц)所著的“統計物理学”(Статистичеcкая физика)1951年俄文版和英国珀加芒出版社(Pergamon Press)出版的同一书的1958年英文版综合取舍翻譯而成。

本书以叙述完整为其特色，同时概括了广闊范圍內的統計物理学問題，其中包括著者們自己的貢献。本书可以作为綜合大学物理系教学参考用书，也可以供理論物理研究工作者参考。

本书第一章至第七章原由程开甲、徐躬耦、刘建恒、梁昆淼、張汝仁等同志根据俄文版翻譯，前七章的原稿曾由梁昆淼、龔昌德、姚希賢、孙景李和徐龙道等同志进行初校，最后由楊訓愷同志根据俄文版和英文版进行全面校改和整理，并改譯和补譯了英文版修改和增訂的部份；第八章至第十五章則由楊訓愷同志根据两种版本譯出。参看书末关于汉譯本的說明。

統 計 物 理 学

Л. Д. 朗道　Е. М. 栗弗席兹著

楊 訓 愷 等 譯

北京市书刊出版业营业許可証出字第2号

人民教育出版社出版(北京景山东街)

人 民 教 育 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行

各 地 新 华 书 店 經 售

統一书号K13010·1126　开本 850×1168 1/32　印张 19⁶/₁₆

字数 464,000　印数 0,001—5,000　定价(5)¥1.80

1964年7月第1版　1964年7月北京第1次印刷

序　言

“理論物理学”教程的这一卷专門論述統計物理学和热力学。这两門学科的相互联系非常密切，因而我們的意見认为把它們放在一卷中来討論是很合理的。

統計物理学是一門研究由大量粒子所构成的宏观物体的性质的科学，它是由罗蒙諾索夫打下基础的，早在十八世紀中叶他就提出一种观念，认为热現象可以用这些粒子的无規运动来解釋。在十九世紀后半期，麦克斯韦、尤其是玻耳兹曼以这些观念为基础发展了物质分子运动論，并給出了热力学的統計基础。最后，吉布斯在1901年对統計力学給出了适用于任何宏观物体的最彻底、最完整的形式。

像在本教程的其他各卷中一样，我們一方面尽可能把普遍原理闡述清楚，另一方面也尽可能把这些原理在物理学上的許多具体应用叙述得更加完全。但是同时在本书中沒有討論統計学与物质的宏观电学和磁学性质有关的那一部分应用；这些問題在“連續媒质电动力学”一卷中討論。类似地，非平衡現象的問題也沒有在这里討論，这些問題在“物理动力学”一卷中考虑。

在本书中我們沒有包括有关通常液体和强溶液的各种理論，这些理論对我們来讲似乎旣沒有說服力，又沒有用处。

时常碰到这样一种見解：认为統計物理学是理論物理学中最沒有根据的一个部門（就其基本原理来說）——这种見解是我們所不同意的。我們相信这些困难是人为造成的，因为問題常常陈述得不够合理。如果一开始就討論系統的各个小部分（子系統）的統計分布，而不是討論整个閉合系統的統計分布，那末我們就完全避开

了关于各态历經假說或其它类似的假說的問題，这些假說对于統計物理学来讲，实际上并不是重要的。

我們在1938年和1940年出版的統計物理教程只包含了对經典統計学的叙述；按照原来的計划，量子統計学的內容单独形成一卷。

但是，現在我們觉得：把經典統計学和量子統計学分开来闡述，无論是就共同基础和基本統計学量定义的問題来讲，还是就統計学的許多应用来讲，都是不恰当的。由于这个緣故，全书已經重新写过；在旧著中所考慮的那些問題（包括普遍的热力学关系在內）的闡述也經过了彻底的修改。因此，現在所提出的书是一本新书，而不是旧著的再版。

統計学的許多重要問題到現在还沒有完全弄清楚，并且这些問題的解决遇到很大的困难。在这类問題中，既有某些一般性問題（例如关于熵增长定律的物理基础的問題），也有各种具体問題——如第二类相变理論問題、临界点理論問題、有关宏观物体能譜的問題等等。在这一类情况下，我們力求把問題不清楚的地方尽可能清楚地表述出来，虽然这些問題的提法本身往往就是不清楚的。

在英文版中，我們作了一系列的修改和增訂，以消除論述上的一些缺点，并加入一些自俄文版出版五年来在理論物理学的这个領域內所获得的主要新成果。

L. D. 朗道

E. M. 栗弗席兹

主要符号

$\hbar$——普朗克常数,除以2π。

k——玻耳兹曼常数。

$\wedge$——加在字母上代表算符。

相空間

p, q——广义动量和广义坐标。

$dp\ dq = dp_1\ dp_2 \cdots dp_s\ dq_1\ dq_2 \cdots dq_s$——相空間体积元($s$是自由度数)。

$$d\Gamma = \frac{dpdq}{(2\pi\hbar)^s}$$

$\int' \cdots d\Gamma$——对物理上各个不同的相状态的积分。

$d^3p = dp_x dp_y dp_z$

热力学量

温度 T

体积 V

压强 P

能量 E

熵 S

焓 $W = E + PV$

自由能 $F = E - TS$

热力势 $\Phi = E - TS + PV$

热力势 $\Omega = -PV$

比热 C_p, C_v(分子比热c_p, c_v)

粒子数 N

化学势 μ

表面張力系数 α

分界面面积 $\mathfrak{s}$

目　录

第一章 統計物理学的基本原理

§1. 統計分布

統計物理学(或簡称統計学)的对象是研究宏观物体的行为和性质所遵循的特殊形式的規律性，宏观物体是指由大量的单个粒子(原子、分子)所构成的物体。这种規律性的一般性质,在很大程度上与物体中各个粒子的运动用什么力学——經典力学还是量子力学——来描述是无关的;但是在这两种情形下,这些規律性的論证所要求的方式不同。为了叙述方便起見，我們将首先在經典力学可以适用的假設下来进行所有的討論。

写出力学系統的运动方程式（其数目等于力学系統的自由度)，并把它們进行积分,原則上我們可以对系統的运动得到詳尽无遺的知識。但是如果我們所必須考虑的系統——虽然它遵循經典力学的規律——具有非常大的自由度，那末在实际应用力学方法时,我們就必然碰到要写出并解出这样多的微分方程式,其数目之多,一般說来在实际上是不可能实現的。必須特别着重指出:即使可以把这些方程式以普遍的形式积分出来，但是单单由于这一工作所必需耗費的时間和紙張，也使我們根本不可能把粒子的速度和坐标的初始条件代入通解中去。

乍一看来可以由此得出結論:随着粒子数的增大,力学系統的性质必然会变得不可想像地复杂和紊乱，因而在宏观物体的行为中我們将不可能找到任何規律性的迹象。但是事实并非如此，以后我們将会看到：在粒子数非常大的情形下，出現新的独特的規律性。

这种規律性——所謂統計的規律性——正是以存在大量的构

成物体的粒子为其先决条件的，不論怎么样都不可能把它們归結为单純的力学規律性。它們的特点表現在：当把它們应用到自由度数目不大的力学系統上去时，它們便失去任何意义。由此可見，具有大量自由度的系統的运动虽然与粒子数不多的系統的运动遵循同样的力学規律，但是大量自由度的存在，却导致性质上全新的規律性。

在自然界中，我們經常遇到的总是宏观物体，它們的行为不可能用純粹的力学方法作詳尽的描述，它們所服从的是統計的規律性——这就使統計物理学成为理論物理学的重要分支之一。

为了表述經典統計学的基本問題，首先我們必須引入"相空間"的概念，这一概念以后我們經常要用到。

設我們所考慮的宏观力学系統有 s 个自由度。換句話說，这个系統的各点在空間的位置由 s 个坐标来表征，我們用字母 q_i 来表示这些坐标，角标 i 取 $1, 2, \cdots, s$ 各值。于是系統在某一給定时刻的状态决定于該时刻的 s 个坐标 q_i 的值和 s 个与它們相应的速度 $\dot{q}_i$ 的值。在統計学中通常是用系統的坐标 q_i 和动量 p_i（而不用速度）来表征系統的状态，因为这样做有很大的优越性。系統的不同状态在数学上可以用相空間（这当然純粹是数学上的概念）中不同的点来代表；在这个空間的坐标軸上标出的是該系統的坐标值和动量值。因此每个系統有它自己所特有的相空間，相空間的維数等于系統自由度数目的两倍。相空間的每一点，对应于系統的一組确定的坐标值 q_i 和动量值 p_i，因而代表这个系統的一个确定的状态。系統的状态随着时間而变化，相应地，相空間中代表系統状态的点（我們以后把它簡称为"系統的相点"）将在相空間中描画出一条曲綫，称为相軌道。

現在我們来考虑任意的宏观物体或物体系統。假定系統是閉合的，就是說，它和任何其它物体都不发生相互作用。我們設想从

这个系統中划出某一部分，它同整个系統比較起来要小得多，然而同时它又是宏观的；显然，当整个系統中的粒子数足够大时，在它的一小部分中的粒子数仍然可以是很大的。我們把这个相对地讲很小、然而是宏观的部分，称为子系統。子系統仍然是一个力学系統，但絕不是閉合的，相反地，它遭受到来自系統的其余部分的所有可能的作用。由于其余部分的自由度数目非常大，这种相互作用具有非常复杂而紊乱的特征。因而子系統的状态随着时間以非常复杂而紊乱的方式变化。

要精确地求解关于子系統的行为問題，只有通过求解整个閉合系統的力学問題的办法，也就是說，只有通过写出幷在一定初始条件下解出全部微分方程組的办法；但上面已指出，这是个不能解决的問題。幸而，正是子系統状态的这种非常复杂的变化过程，虽然使得力学方法不能适用，但却給出了从另一方面解决这个問題的可能性。

这个見解的根据乃是：由于与系統的其余部分間的相互作用非常复杂而紊乱，我們所划分出来的子系統在足够长的时間內，将在它的所有可能的状态中經历足够多的次数。

更精确地讲，这个情况应当表述如下。我們用 $\Delta p\,\Delta q$ 表示子系統相空間中某个小区域的"体积"，对应于子系統的坐标 q_i 和动量 p_i 的值位于小間隔 Δq_i 和 Δp_i 內。可以确信，在足够长的时間 T 內，子系統的十分紊乱的相軌道会多次地通过相空間中每一个这样的区域。設在整个时間 T 內，子系統"处于"相空間中給定区域 $\Delta p\,\Delta q$ 內[①]的那一段时間为 Δt。当整个时間 T 无限制地增大时，比值 $\dfrac{\Delta t}{T}$ 趋向于某个极限值

① 为簡短起見，通常我們按照习慣說成：系統"处于相空間的区域 $\Delta p\Delta q$ 中"，这时所指的意思是：系統所处的状态就是用这一区域中的相点来代表的。

$$w=\lim_{T\to\infty}\frac{\Delta t}{T}. \tag{1.1}$$

显然，可以把这一数値看作是当我們在某任意时刻观測子系統时发現它处于相空間中給定区域 $\Delta p\Delta q$ 內的几率。

当相空間中的体积元①变为无限小时，

$$dq\,dp=dq_1\,dq_2\cdots dq_s\,dp_1\,dp_2\cdots dp_s, \tag{1.2}$$

我們可以引入 dw 来表示由这个体积元中的相点所代表的状态的几率，也就是坐标 q_i 和动量 p_i 的值位于給定的 q_i, p_i 和 q_i+dq_i, p_i+dp_i 之間的无限小的間隔內的几率。这一几率 dw 可以写成下式

$$dw=\rho(p_1,\cdots,p_n,q_1,\cdots,q_n)\,dp\,dq, \tag{1.3}$$

其中 $\rho(p_1,\cdots,p_n,\ q_1,\cdots,q_n)$是全部坐标和全部动量的函数(我們通常把它簡写为 $\rho(p,q)$，或者甚至于簡单地写为 ρ)。函数 ρ 起着相空間中几率分布"密度"的作用，称为該物体的統計分布函数(或簡称分布函数)。显然，分布函数应滿足所謂"归一化条件"

$$\int\rho\,dp\,dq=1, \tag{1.4}$$

积分是对整个相空間来进行的。这个条件所表示的就是这样一个事实：所有可能的状态的几率之和应当等于一。

对于統計学来讲，重要的是：某一子系統的統計分布与同一系統的其它任何小部分的初始状态无关，因为这种初始状态的影响在足够长的时間过程中被系統中其余更为广大的部分的影响所完全消除掉。被划分出来的子系統的統計分布也与它本身的初始状态无关，因为随着时間的推移它将通过所有可能的状态，因而每一个状态都可以被选擇来作为初始状态。因此不必考虑到用初始条

① 以后我們总是假定用 dp 和 dq 分別表示系統的全部动量微分的乘积和全部坐标微分的乘积。

件来解决系統的力学問題的办法，就可以求出系統中各个小部分的統計分布。

求出任意子系統的統計分布是統計学的基本課題。当我們設閉合系統的各个“小部分”时，应当注意到：我們所需要考虑的宏观物体通常就已經是一个更大的閉合系統的这样的“小部分”，这个更大的閉合系統就是由这些宏观物体同它們周圍的外部媒质一起构成的。

如果上述問題已經解决，因而該子系統的統計分布已經知道，那末我們就可以把任何依賴于子系統状态的（即依賴于子系統的坐标 q 和动量 p 的值的）物理量取不同值的几率計算出来。我們也可以計算出任何这种物理量 $f(p, q)$ 的平均值，只要把它的所有可能值乘以相应的几率，并遍及所有的状态进行积分，就可以得到。我們用在字母上加一横綫的办法来表示的平均值，于是就可以写出公式

$$\bar{f}=\int f(p, q)\rho(p, q)dp\,dq, \tag{1.5}$$

按照这一公式就可以用統計分布函数来計算各种物理量的平均值。

用分布函数来求平均(或者說，統計平均)使我們不必为了确定物理量 $f(p, q)$ 的平均值而去追踪它随时間的真实变化。同时也很明显，按照公式(1.1)，正是由于几率这一概念的定义，統計平均是和对时間来求平均完全等效的。后一种求平均的意思是：假如我們追踪物理量随时間的变化，那末一定能建立起一个函数 $f=f(t)$，然后把所要求的平均值定义为

$$\bar{f}=\lim_{T\to\infty}\frac{1}{T}\int_0^T f(t)dt. \tag{1.6}$$

从上面的叙述可知：由統計学所能作出的关于宏观物体行为

的結論和預言具有几率的性质。这就是統計学不同于(經典)力学的地方，后者的結論是具有完全确定的性质的。但是必須着重指出，經典統計学的結論的几率性质絕非它所研究的客体本身所固有，而只是由于得到这些結論所根据的数据比完整的力学描述所需要的数据要少得多（不需要知道全部坐标和动量的初始值）的緣故。

但是在实际上，当我們把統計学应用于宏观物体时，它的几率性质通常完全不表現出来。这是因为：如果在足够长的时間間隔內观測任何宏观物体(处于稳定的，即与时間无关的外界条件下)，那末就会发現：所有表征这个物体的物理量① 在实际上都是常数(等于它們的平均值)，而很少显示出任何显著的偏差②。統計学的这个基本情况是从非常普遍的考虑(将在下一节中闡明)得出来的，而且所考虑的物体愈复杂、愈龐大，它也就愈正确。用統計分布的术語我們可以說：如果用函数 $\rho(p, q)$ 来构成一个表示物理量 $f(p, q)$ 取不同值的几率的分布函数，那末这个函数将在 $f=\bar{f}$ 处具有非常陡的极大值，即在最靠近极大值的范圍內这个函数才显著地不等于零。

由此可見，由于統計学給出了計算表征宏观物体的物理量平均值的可能性，所以任何时間間隔只要长到足以使物体初始状态的影响完全被消除掉，那末在这个时間間隔的絕大部分时間內，統計学所作出的預言都是高度正确的。在这种意义下，統計学的

① 这里所指的自然是“宏观”量，它們所表征的是整个物体或者它的各个宏观部分，而不是单个粒子。

② 我們举一个例子来直观地說明这一規則精确到什么程度。如果在某种气体中划分出一部分，譬如說只有 1/100 克分子，那就会发現这 1/100 克分子的物质的能量对其平均值的平均相对偏差是 $\sim 10^{-11}$。如果我們想要在一次观測中，发現数量級为 10^{-6} 的相对偏差，那末发現这种偏差的几率小得出奇，約为 $10^{-3\cdot 10^{15}}$。