

高等学校教学用书

统计力学

J. 梅 逸 著
M. G. 梅 逸

高等教育出版社

高等学校教学用书



统 计 力 学

J. 梅逸, M. G. 梅逸著
陈成琳 陈繼述译

高等教育出版社

本書系根据苏联外文出版社(Издательство иностранной литературы) 1952年出版的紀雅可夫(С. П. Дьяков)等譯的“統計力学”(Статистическая механика)一書譯出。俄譯本則是根据 J. 梅逸(J. Mayer)与 M. G. 梅逸(M. G. Mayer)合著的 1946 年版英文原著(Statistical Mechanics)譯成的,俄譯本对原著內容稍有删节,并添輯了一些註解及苏联参考文献。中譯本在翻譯時曾参照英文原著。

本書可以作为物理專業統計物理学的参考書。不独适用于物理学工作者及化学工作者,也适用于綜合大学及师范学院物理系及化学系的高年級學生及研究生。

本書系討論統計热力学基本原理的一本較完善的專著,量子統計与經典統計同时叙述,对各物理系統的配分函数(或相积分)的計算特別詳尽,但未涉及漲落理論。

本書由陈成琳、陈繼述兩同志譯成中文。

統 計 力 学

J. 梅逸, M. G. 梅逸著

陈成琳 陈繼述譯

高等教育出版社出版

北京琉璃廠一七〇號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號)

上海勞動印製廠印刷 新華書店總經售

統一書號 13010·298 開本 850×1168 1/32 印張 16 4/16 字數 392,000

一九五七年六月第一版

一九五七年六月上海第一次印刷

印數 1—4,500

定價(8) ¥ 1.80

目 录

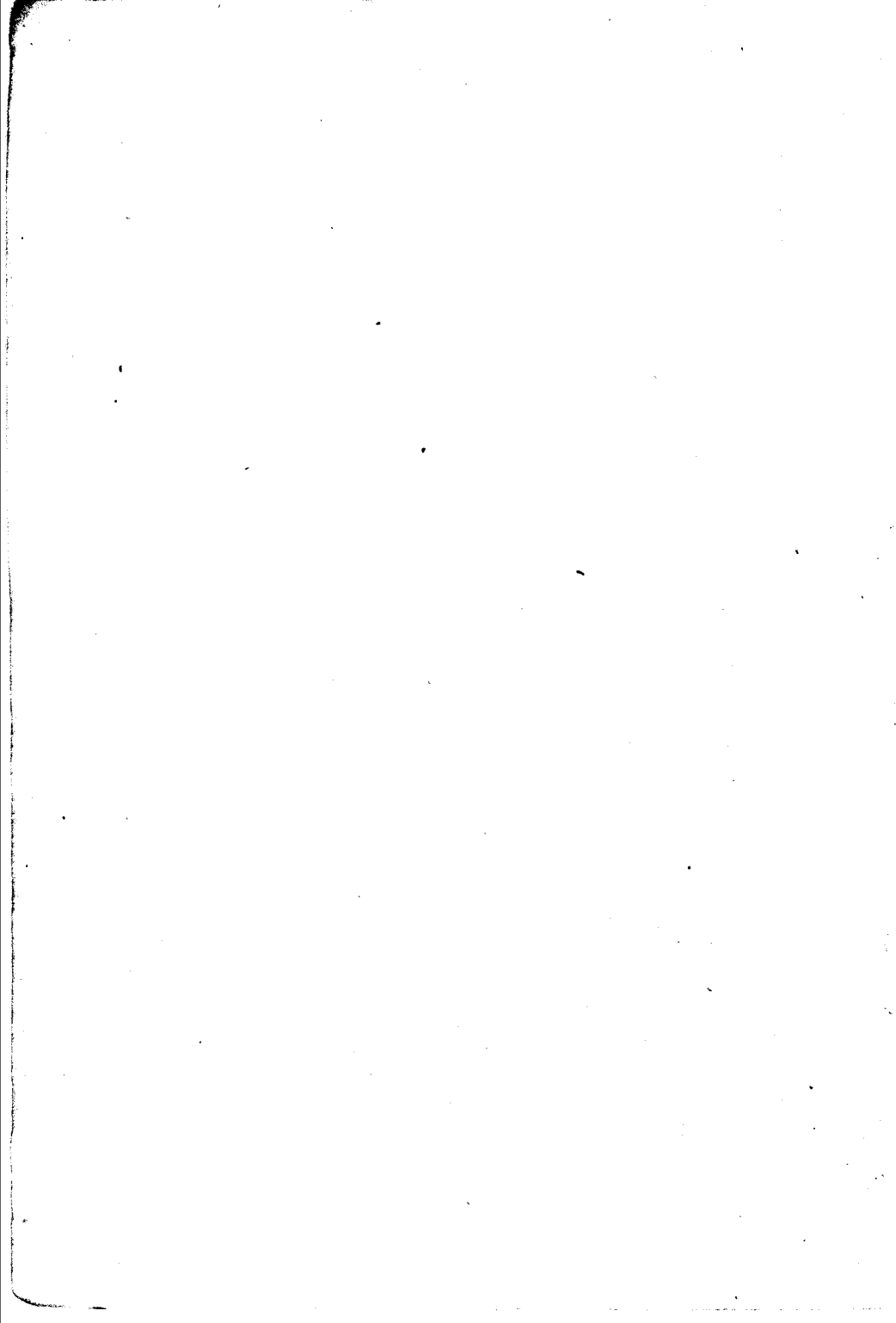
俄譯本編者的話.....	9
第一章 气体論	11
§ 1 緒論.....	11
§ 2 理想气体的簡化模型.....	12
§ 3 有一定速度的分子数.....	15
§ 4 經典的理想气体, 压强	18
§ 5 麦克斯韋-玻耳茲曼分布定律	20
§ 6 平均速度.....	24
§ 7 撞击器壁的分子数.....	27
§ 8 平均自由程.....	28
§ 9 粘滯性.....	32
§ 10 热傳导.....	37
§ 11 扩散.....	38
§ 12 統計力学的范围.....	42
第二章 經典力学及量子力学的預备知識	44
§ 1 緒論.....	44
§ 2 坐标.....	46
§ 3 动量.....	47
§ 4 經典力学和相空間.....	49
§ 5 測不准关系.....	52
§ 6 量子态.....	58
§ 7 几个簡單系統的量子态.....	58
§ 8 許多互相不起作用的系統的集合.....	61
§ 9 所有單态的几率相等.....	65
§ 10 刘伍維定理与相空間的相等几率.....	70
§ 11 全同粒子, 具有对称本征函数与反对称本征函数的系統.....	76
第三章 术語和定义	81
§ 1 一个热力学系統的态.....	81
§ 2 热力学系統中的力.....	83
§ 3 独立分子在空間中的分布.....	87

§ 4 分布的概念	91
§ 5 最可几分布	94
§ 6 理想化的系统和限制	95
§ 7 总结	99
第四章 热力学诸定律的推导	100
§ 1 緒論	100
§ 2 $\ln Q$ 的基本性質	101
§ 3 量 $S = k \ln Q$	106
§ 4 熵, 温度及压强的确定	110
§ 5 热力学第二定律的限度	113
§ 6 熵与测不准能量之间的关系	115
§ 7 热力学第三定律	118
§ 8 平衡条件与化学势 μ	120
第五章 單原子理想气体	125
§ 1 系統的数学表述	125
§ 2 諸原子間的能量分布	126
§ 3 最可几分布	128
§ 4 經典統計法	130
§ 5 物态方程	134
§ 6 麦克斯韋-玻耳茲曼分布	136
§ 7 e^{ϵ} 的数值的估計及經典統計法的应用限度	137
第六章 有內部自由度的理想气体	140
§ 1 緒論	140
§ 2 配分函数	140
§ 3 配分函数的因子分解	143
§ 4 几个普遍公式	146
§ 5 分子在各内部态間的分布	149
§ 6 能量零点的影响	152
§ 7 原子核自旋的影响	153
§ 8 同位素混合的熵	155
§ 9 單原子气体的内部配分函数	158
§ 10 分子内部配分函数的經典表达式	162
第七章 双原子气体	168
§ 1 理想的双原子分子	168
§ 2 轉子的配分函数	170
§ 3 振子的配分函数	176

§ 4 双原子分子的一般討論	179
§ 5 一般双原子分子的經典方程	186
§ 6 两个全同原子所組成的分子	192
第八章 多原子气体	200
§ 1 緒論	200
§ 2 自由度數	202
§ 3 諸振動自由度的貢獻	204
§ 4 旋轉	213
§ 5 对称数	217
第九章 气体的混合与化学平衡	223
§ 1 緒論	223
§ 2 气体的混合物	224
§ 3 化学平衡	226
§ 4 同位素混合的熵	232
§ 5 平衡方程的一个解釋	236
§ 6 平衡恒量的估計	238
第十章 相互作用的許多粒子所組成的系統的普遍方程式	242
§ 1 緒論	242
§ 2 自由能 F 的公式	244
§ 3 对理想气体的应用	248
§ 4 能量不变的系統	249
§ 5 溫度不变的系統的能量漲落	251
§ 6 Q 的半經典表达式	253
§ 7 位形积分 Q_r	254
§ 8 位形的几率	255
§ 9 另一推导法	256
§ 10 热力学公式一覽	260
第十一章 晶狀固体	262
§ 1 晶体	262
§ 2 諧和振動	262
§ 3 經典的計算	265
§ 4 經典公式的另一推导法	268
§ 5 量子力学的論述	269
§ 6 一維的晶体模型	272
§ 7 簡單的各向同性点陣的振動頻率	274
§ 8 德拜(Debye) 公式	277

§9 德拜公式的誤差	281
§10 肺强与肺变变量	284
第十二章 范德瓦耳斯方程	290
§1 緒論	290
§2 近似的統計論述	291
§3 系数 a 和 b 的解釋	295
§4 对应态定理	298
§5 凝結和范德瓦耳斯方程	302
§6 相变及一个普遍的物态方程	304
第十三章 非理想气体	307
§1 緒論	307
§2 群积分 b_l	308
§3 位形积分公式的簡化	313
§4 $Q_N/N!$ 中的最大的一项	314
§5 理想气体的極限情形	315
§6 用不可約的积分 β_k 表示群积分的方程式	316
§7 展开成为 $1/v$ 的幂級数	321
§8 非理想气体的热力学性質	323
§9 总结	326
第十四章 冷凝与临界区域	328
§1 緒論	328
§2 l 的值大时的群积分 b_l 的值	330
§3 平衡时的大群	333
§4 凝聚区域里的压力及热力势	335
§5 决定每一饱和蒸汽分子所占的体积 v_s	338
§6 諸不可約的积分与温度的关系	340
§7 临界点	343
§8 温度 T_m	345
§9 T_m 的物理解釋	346
§10 饱和蒸汽的热力学函数	349
§11 凝聚相的相变	352
§12 計算液体配分函数的格子方法	355
第十五章 电磁場	363
§1 緒論	363
§2 在电場中的刚性偶極子	363
§3 介电常数	367

§ 4 电子电极化	368
§ 5 与折射率的比較及实验数据	370
§ 6 准彈性分子	372
§ 7 洛倫茲-洛倫斯力	376
§ 8 順磁性与逆磁性	378
§ 9 量子力学对順磁性的討論	380
§ 10 鉄磁性	386
§ 11 磁致冷却	391
§ 12 电場中的热力学公式	395
§ 13 在一个場中的 Φ 的計算	398
第十六章 簡并的气体	403
§ 1 緒論	408
§ 2 黑体輻射的定义	406
§ 3 輻射的量子态	409
§ 4 黑体輻射的蒲朗克分布定律	410
§ 5 輻射場的諸热力学函数	413
§ 6 在絕對零度时的費密-狄喇克簡并气体	415
§ 7 出現在費密-狄喇克气体的諸公式中的一些积分	420
§ 8 費密-狄喇克簡并气体的諸热力学函数	427
§ 9 金属中的电子	429
§ 10 热电子發射	433
§ 11 金属导热率与电导率的近似計算	440
§ 12 麦克斯韋-玻耳茲曼碰撞公式及其对于金属中电子的应用	444
§ 13 电导率、导热率及温差电效应	451
§ 14 液态氮 II	458
§ 15 玻色-爱因斯坦簡并气体	460
附录	472
I. 几个定积分	472
II. 阶乘与斯忒林公式	472
III. 一个 N 維的球的体积	473
IV. 組合問題	474
V. 普遍的热力学关系式	479
VI. 理想气体的各种热力学函数的总结	480
VII. b_i 中 $\Pi \beta_i^{n_i}$ 諸項的系数	498
VIII. 函数論对出現在实在气体的理論中的几个函数的应用	503
IX. 能量單位的換算	514
習題	516



俄譯本編者的話

我們翻譯的梅逸和格柏脫-梅逸的“統計力學”是一本討論統計力學基本原理的完善的專著。兩位作者所重視的，主要是各種不同物理系統按狀態求和的各種計算方法（或相積分方法），以及用這種方法去推求基本熱力學函數。普遍性理論對於氣體的应用在本書中討論得最為詳盡，這種理論乃是理論物理中研究得最多並且多數有了結論的。

本書同時論述經典統計法和量子統計法。但讀者只要知道量子力學的基本原理，就可以閱讀此書。

敘述的數學嚴格性與物理概念的清晰性相結合，是本書的優點。基本公式與關係式的推導都很詳細；此外，在附錄中將理論的數學工具分別加以說明，並有參考公式及詳細的數據表。

這本專著和普通的热力學與統計物理教本有差別。教本中應該提到的許多問題，本書沒有加以論述。例如，熱力學第二定律的統計解釋即未加考察。起伏現象幾乎沒有討論。几率論在統計物理中的作用亦沒有詳細說明。然而由各種不同的分子自由度所產生的附加的那一部分熱力學函數的計算方法，作者却考察得很詳細，這些方法，在一般教本中往往講得十分簡略。作者還以很大篇幅來分析維里系數。本書作者之一（梅逸），以及烏爾息，康，烏倫貝克發展了應用組合論計算維里系數的方法。

利用對某些少數參量的級數展開來推導狀態方程的方法，現在被廣泛用於研究各種具體系統的性質。因此，本書中對維里系數的詳細考察是很有意義的。

俄譯本系从 1946 年的原書第二版譯出，此版与 1940 年第一版完全相同。原書虽然写成已久，但大致沒有过时，因为它所阐述的乃是在当时就已經定形了的基本的理論基础。凡遇到需要讀者注意新材料的地方，譯者在注中注明参考文献。

翻譯时对原文作了若干小的删节，删节时在譯者注中加以說明。

在头几章中，作者錯誤地把統計力学作为經典力学(或量子力学)的極限情况来处理，完全忽視它們之間本質上的区别。这点表现在把热能当作机械能的解釋中，在熵的解釋中，等等。

这种观点是純机械論者的观点。恩格斯在其天才著作“自然辯証法”中已經指出，热(与机械能比較)是本質上新的一种能量形态。

作者所犯的这些按本質上說来是形而上学的錯誤，对苏联讀者沒有益处，故翻譯时是应当把它們删掉的。

必需指出，在近来国外出版的許多著作中，作者們企圖单独从經典或量子的力学方程来推論統計系統的性質。梅逸也在这个思想指导下工作，这就使他錯誤地認為可以把复杂的物理規律表达为純力学的規律。动力学理論在統計物理中的应用的確是很成功的，例如 H. H. 玻珂留玻夫的許多工作即可証明这一点(參閱他的專著“統計物理学中动力学理論的問題”，莫斯科版，1946)；但是 H. H. 玻珂留玻夫極明确地指出，利用动力学理論推論系統的統計性質时，在一定阶段上需要力学以外的假設，因而得到本質上新的結果。

譯文又略去了对量子力学測不准关系的錯誤解釋。

書中这些不正确的地方与全書的基本內容沒有直接关系，因此所指出的一些缺点并不会貶低整本書的价值。

本書对物理学和化学科学工作者，及大学与师范学院物理学和化学系的高年級学生与研究生，都有用处。

第一章 气体論

§ 1. 結 論

在研究已知力作用下的物体的运动的理論力学中，我們引进一些量，叫做运动方程积分。这些积分，在隔离系統中維持为恒量。隔离系統是由不受外力作用的物体所組成的。这些积分中最重要的一个，叫做能量。

在最簡單的理想的力学系統中，能量分解成为两个相加的項之和。其中一項(动能)是全系統內各个質量与其綫速度平方的乘积之半的总和或积分。另一項(势能)只是系統各部分位置的函数，与速度無關。运动方程的这些特性，使人們慣于認為能量具有两种形式：动能与势能。这两种形式很容易互相轉換，并且在系統运动的时候，它們实际上是在互相轉換着。

可是，力学定律这样簡單理想化的結果，却不适用于描述許多宏观物体的运动。为了使理論的描述和实验能够完全符合，常常需要引入一些摩擦力。摩擦力有这样一个特性，它能减少系統的动能，而不使系統的势能有相应的增加。固然，对于許多几乎理想的系統，例如在太陽系的运动情况中，摩擦力事实上可以忽略不計，但是对于另外許多系統，摩擦力却有極端重要的意义。

十八世紀中倫福德的研究，以及其后梅逸，焦耳等人的工作証明：由于摩擦力的作用系統的机械能减少，但同时系統或系統某些部分的温度必升高。我們可以引进一个新的，不屬於力学的量，叫做热量，并且这样来确定它的大小即使本系統中所产生的热量永

远等于因摩擦而减少的机械能。由于我們引进了热量作为能量的第三种形式，隔离系統的能量守恒这个力学原理遂保持正确^①。这样形式下的能量守恒原理叫做热力学第一定律。

1827年，布朗对浮悬在液体中的微粒所作的观察，証明这些粒子是处在不断的杂乱运动状态中。这个事实使人联想到，組成物体的看不見的原子和分子并不是靜止不动的。倘若原子和分子的运动实际上是存在的，則显然組成物体的原子和分子的系統一定帶有动能和势能这两种形式的机械能量。

因此，宏观系統机械能的消失，以及因摩擦力將它轉变成成为系統組成部分的热量，这一切可以假定为宏观的机械能轉变成成为原子和分子的微观机械能，这个假定是分子运动論的基础。分子运动論認為，热在本質上和机械能沒有区别^②。

我們在本章中論述單原子理想气体这个最簡單的例子，以此例示应用統計方法的可能性。

§ 2. 理想气体的簡化模型

單原子理想气体的情况是一种最簡單的情况，極粗淺的考察就很快可以得出重要的結論。足够高的温度下的稀薄气体是由个

① 在梅逸和焦耳的工作以前，罗蒙諾索夫早已建立了物質与运动守恒的一般原理——俄譯者注。

② 在此地，兩位作者事实上是在發展着关于热的本性的机械論观点。大家知道，恩格斯在“自然辯証法”一書中已經指出，热是一种新的特殊的运动形态，只有大量分子的集体才能具有这种运动形态。温度和过程的不可逆性是大数量互相作用的粒子的集体的特性，这些特性不能够从个别粒子的运动方程中推求出来。因此，要描述粒子集体的行为，除了力学的方程以外，还需要应用統計物理学的概念。有实验确据的現代的热的分子运动論就是建立在这些概念上。应该指出，罗蒙諾索夫早已創立了这个理論的基础。

作者在本节里把他們关于热本性的机械觀說得很多，事实上这些在后面是用不到的。因此，譯本节时，把原文刪去了許多——俄譯者注。

別分子所組成的,這些分子都具有動能;平均說來,它們彼此間的距離頗遠,因而分子間的作用力很小,可以忽略不計。更確切些說,在全体分子的所有可能的瞬時位置中,只有極少的一部分位置所對應的系統的總勢能与系統的總動能相比不是無窮小。

如果氣體是單原子的,則由實驗知道,在普通溫度下,它的分子所具有的內能甚微。第六章中將指出,這正是我們所預期的結果,那時並將指出一些可能的例外。在普通的密度下,原子的移動動能是單原子氣體總能量的唯一重要的部分。

現在,我們想預言一個理想化了的系統的性質,這個系統系由 N 個相同的粒子組成,每粒子的質量都是 m ,諸粒子之間沒有相互作用,全部粒子裝在體積為 V 的容器中,並且器壁完全彈性地反射與器壁碰撞的分子。假設 N 很大。由於沒有任何力的作用,所以勢能必與粒子的位置無關,因而可以令它等於零。於是系統的總能量 E 就等於動能,即等於所有粒子的 $\frac{1}{2}mv^2$ 之和。可以料想到,這樣一個系統的性質一定和原子量為 N_0m 的稀薄單原子氣體的性質十分接近, N_0 是阿伏伽德羅數。

在 § 4 中將推求這個系統的性質,那時,不需要引入任何關於分子詳細特性的人為假設,但在本節的計算中,將用到兩個完全難以置信的假設,即假設所有 N 個分子的速度 v 的值都相等,並假設所有分子只在三個笛卡爾坐標軸的方向上運動;六分之一的分子向每個軸的正方向運動,六分之一的分子向每個軸的負方向運動。取器壁與坐標平面平行,則分子與器壁碰撞後,其速度改變符號。在這些假設的基礎上所得出的方程,結果是正確的;同時因為這個簡化了的演算方法只是用來說明更為精確的演算方法,所以在初步討論中應用這些假設是可以通融的。

器壁所受的壓強等於作用在單位面積上的正交力。這力是由分子在器壁上的反射所引起的,其大小等於反射時分子每秒鐘內

的动量改变,而方向与动量改变的方向相反。

現在我們考察与 x 軸垂直的 1 厘米^2 的器壁面。显然,在一秒鐘內与該面积相碰撞的只有这样一些分子,它們沿 x 軸向着器壁运动,并且本来都在一个直角平行六面体内,这个六面体沿 x 軸向上的長度为 v ,横截面积等于 1 厘米^2 。如果在系統的各部分,分子在空間的分布密度都等于 N/V ,則 1 秒鐘內与 1 厘米^2 器壁面碰撞的分子数等于 $vN/6V$ 。每个飞到器壁上的分子具有动量 mv ,其方向与器壁垂直;若分子与器壁碰撞时作彈性反射,則其动量改变將等于 $2mv$ 。每秒鐘內与 1 厘米^2 的器壁面碰撞的分子的动量总改变,即为压强:

$$P = 2mv \frac{vN}{6V},$$

因为总能量 E 等于 $\frac{1}{2} Nmv^2$, 故

$$PV = \frac{2}{3} N \left(\frac{1}{2} mv^2 \right) = \frac{2}{3} E. \quad (1.1)$$

上式表明压强与体积的乘积 PV 及系統的总能量成正比,当系統能量不变时,乘积 PV 也不变。

然而,乘积 PV 用总能量来表示不如用系統的温度 T 来表示,因为温度比总能量容易測量。不过这里有一个困难,这困难并不是由于系統的特性所引起的,而根本是因为温度 T 这个函数太复杂的緣故。以后將証明,若有两个像現在所討論的这种系統,彼此發生热接触,使能量能从一个系統傳遞到另一个系統,則当这两个系統的每一分子的平均动能相等时,它們便达到平衡状态。我們对温度作下述示性的定义:两个呈热平衡的系統,其温度相等;又两个發生热接触的系統,放出能量的那个系統的温度比較高,得到能量的那个系統的温度比較低。这样一来,每个分子的平均能量 $\varepsilon = E/N$ 便成为只是温度的單調函数。

应用这个结果,我们从(1.1)式看出压强与体积的乘积可以写成

$$PV = Nf(T),$$

式中 $f(T)$ 是温度的单调增函数。没有更精确的温度定义,这个函数的形式不可能确定。

可是,实际上温度最初就正是由上式来定义的,即在定义时,假设 $f(T) = kT$, 此处 $k = R/N_0$ 是一个分子的气体常数,通常叫做玻耳兹曼常数,它的值等于 $k = 1.3804 \times 10^{-16}$ 尔格/度。温度的这个定义,是利用理想气体的状态方程

$$PV = \frac{N}{N_0} RT = NkT \quad (1.2)$$

制定出来的。

联合(1.1)及(1.2)式,便得到分子的动能和温度的关系:

$$\frac{1}{2}mv^2 = \frac{3}{2}kT. \quad (1.3)$$

在§4中将用严格的,但比较复杂一些的方法推导出本节里的公式。在这样做之前,我们必须定义并讨论与统计力学中经常遇到的一个极端有用的概念有关的一个量。

§ 3. 有一定速度的分子数

欲确定气体中具有速度 $\mathbf{v}$ 而其沿 x, y, z 轴的分速度各为 v_x, v_y, v_z 的分子数或这些分子在总分子数中所占的分数,首先需要对所提出的问题有更精确的表示。显然,分子速度的测量愈精确,则具有预定分速度的分子数便愈少。但引入函数 $N(\mathbf{v}) = N(v_x, v_y, v_z)$, 使 $N(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z$ 代表分速度分别在 v_x 到 $v_x + dv_x, v_y$ 到 $v_y + dv_y, v_z$ 到 $v_z + dv_z$ 之间的分子总数,则上述那个困难便没有了。这时, $N(v_x, v_y, v_z)$ 可以看作是速度三维空间中每单位体积内,分速度为 v_x, v_y, v_z 的分子数。如果速度空间内的体积元

$dv_x dv_y dv_z$ 选择得很小,以致在对应的分速度范围内的分子数不多,則从一个体积元到相鄰一个体积元,函数 $N(v_x, v_y, v_z)$ 的值將作不規則的变化。但如果 $dv_x dv_y dv_z$ 选择得够大,使它們包含極多的分子,則 $N(v_x, v_y, v_z)$ 就成为变化有規則的函数,而代表速度空間中的粒子密度。由于实际上系統中的分子数总是异常的多,在物理上極小的速度区間总包含够多的分子,所以可以把 $N(v_x, v_y, v_z)$ 認為是其宗量的連續函数。我們以后只想討論速度空間中粒子分布的平均密度,因此我們將認為函数 $N(v_x, v_y, v_z)$ 与時間無關。虽然任何时刻都可以观察到对平均密度有歧离的現象,但是因为实在气体中的分子数非常多,所以相对偏差必很小。

为方便起見,我們定义

$$N(v_x, v_y) = \int_{-\infty}^{+\infty} N(v_x, v_y, v_z) dv_z, \quad (1.4)$$

$$N(v_x) = \int_{-\infty}^{+\infty} N(v_x, v_y) dv_y = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} N(v_x, v_y, v_z) dv_y dv_z,$$

于是 $N(v_x) dv_x$ 是沿 x 軸的分速度在 v_x 到 $v_x + dv_x$ 之間的分子总数,不問它們沿 y 軸和 z 軸方向的分速度是多少。总分子数 N 必等于

$$\begin{aligned} N &= \int_{-\infty}^{+\infty} N(v_x) dv_x = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} N(v_x, v_y) dv_x dv_y = \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} N(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z. \end{aligned} \quad (1.5)$$

除函数 $N(v)$ 外,另一个量 $N(v)$ 或 N_v 也常被用到, $N(v)$ 的定义是这样的,即 $N(v) dv$ 是速度絕對值在 v 到 $v + dv$ 之間的分子总数。絕對值 v 永远是正的,或者为零,它不像 v_x, v_y, v_z 那样,可以是負的。因此

$$\int_0^{\infty} N(v) dv = N. \quad (1.6)$$

半徑为 v 的球面积等于 $4\pi v^2$ 。故与 v 到 $v + dv$ 的区間相对应的速度空間的体积等于 $4\pi v^2 dv$ 。