

高等学校教学用书

統計物理引論

TONGJI WULI YINLUN

(增訂本)

陈仁烈編著

人民教育出版社

高等学校教·学用书



統計物理引論

TONGJI WULI YINLUN

(增訂本)

陈仁烈編著

人民教育出版社

本书是1962年增訂本，对于1959年出版的原书作了全面修訂，并增写一些章节。

本书对于統計物理的基础理論作了系統的闡述，内容包括气体分子运动論的基本运算，經典的麦克斯韦-玻耳兹曼統計法，平衡态的吉布斯系綜理論，非平衡态的統計理論，漲落的理論，还有量子統計法的簡單介紹。

本书可作为綜合大学及高等师范学校物理各专业“統計物理学”課程的教材，也可供其他高等工业学校的相近专业选用。

統 計 物 理 引 論

(增 訂 本)

陈 仁 烈 編 著

北京市書刊出版业營業許可証出字第2号
人民教育出版社出版(北京景山东街)

上海市印刷四厂印裝

新华书店上海发行所发行

各地新华书店經售

統一書号K13010·693 开本850×1168 1/32 印張8 12/16

字數206,000 印數40,601—44,600 定价(6)¥0.85

1959年11月第1版

1963年9月第2版

1963年9月上海第8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。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),以及气体分子运动论的基本运算(第三章),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系综方法(第四、五章),以后讲涨落的理论(第六章)和非平衡态的统计理论(第七章),最后简单地介绍量子统计法(第八、九章)。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)。

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练习题,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,修订出版;但限于编者水平,书中仍难免有许多缺点或错误,希望使用本书的教师和同学们多多提出宝贵意见,以便进一步改正。

陈 仁 烈

1959年6月于南开大学物理系

增訂后記

本书出版以来的三年中，承蒙一些使用本书的教师和同学提出宝贵的意見，还有 1961 年参与教育部领导的教材选編工作的教师們提出具体建議，編者在这里表示衷心的感谢。现在将本书全面审修，改正一些編写和排印的錯誤，删减个别章节，修改并增写一些章节，希望更能符合教学要求。但限于編者的水平，仍难免有錯誤或缺点，希望使用本书的教师和同学們更多提出宝贵意見，以便及时訂正。

編 者

1962 年 12 月

目 录

序言	v
第一章 統計物理的历史发展	1
(一)古代的哲学思想	2
(二)物质分子运动論的发展	2
(三)統計力学的建立	5
第二章 統計方法的基本概念	8
(一)几率論的基本概念	8
(二)統計平均值	12
(三)統計性的独立	14
(四)統計規律性和因果律	16
第三章 气体分子运动論的基本运算	20
(一)物体的微观模型	20
(二)气体压强方程的导出	23
(三)气体分子速度的分布	26
(四)气体分子的平均相对速度	37
(五)气体分子的碰撞和平均自由程	41
(六)分子自由程的分布	44
(七)自由程的另一种平均值	48
(八)分子碰撞的有效截面	52
第四章 麦克斯韦-玻耳茲曼統計法	55
(一)理想气体分子的濃度分布(分配)	55
(二)麦克斯韦-玻耳茲曼能量分布律	62
(三)麦克斯韦-玻耳茲曼能量分布律的应用	70
第五章 吉布斯的統計系綜方法	91
(一)系統相空間与統計系綜	92
(二)刘維定理	94
(三)稳定的系綜	98
(四)微正则系綜	102
(五)愛高狄假說問題	111
(六)正则系綜	113

(七)正則分布中各参量的热力学意义·····	118
(八)气体状态方程的計算·····	126
*(九)巨正則系綜·····	136
第六章 漲落的理論 ·····	143
(一)物理量平均值的散差的計算·····	143
(二)气体和液体的密度漲落·····	151
(三)布朗运动的理論·····	156
第七章 非平衡态的統計理論 ·····	162
(一)气体的粘滯系数的推算·····	162
(二)气体的热导系数的推算·····	174
(三)气体的扩散系数的推算·····	176
(四)玻耳茲曼碰撞法演证速度分布律·····	183
(五)玻耳茲曼H定理·····	192
(六)玻耳茲曼积分-微分方程·····	201
*(七)金屬电导率 and 热导系数的經典推导·····	206
第八章 初期量子統計法 ·····	216
(一)綫譜振子的平均能量·····	216
(二)固体比热的量子論·····	228
*(三)多原子气体的比热·····	235
第九章 量子統計法 ·····	242
(一)对于不同能級的粒子的統計分配·····	243
(二)費密-狄喇克統計法·····	246
(三)金屬的自由电子的比热·····	252
(四)玻色-爱因斯坦統計法·····	261
进修参考书目 ·····	269
索引 ·····	271

如果学时不够,有星号*的节可以略去不讀

第一章 統計物理的历史发展

物质分子运动論产生与发展的历史, 罗蒙諾索夫对热的性质的見解, 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质的影响; 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。統計物理要从物质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质(即是宏观性质, 例如溫度、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质热运动的两个方面, 彼此联系, 互为补充。

就理論基础說, 統計物理是建立在統計原理的基础之上, 本质上与力学理論是有区别的。物质的热运动, 与物体机械运动比較, 是更高级更复杂的运动形态, 本质有所区别, 因而不能将热运动的規律归结为力学規律。然而, 由于比較高级和复杂的运动形态还是在低级的简单的运动形态的基础上产生, 并且本身还包括有低级的简单的运动形态, 因而統計物理中还是常常运用力学定律。統計物理正是在物质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門

重要学科。

(一)古代的哲学思想

追溯历史发展,物质分子运动論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,德謨克利特(公元前約400^①)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說法;以后魯克萊修(公元前95)根据这些說法,写出物质結構的猜想,认为物质是不連續的,由一些极小的微粒組成,微粒之間有空隙,这些微粒有許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連續的物质构成,無論如何分割,仍旧保持連續性;例如赫拉克利特(公元前約500)认为一切物体由土、气、水、火四种独立元素組成,元素不能互相轉变,分割物体时不能改变它的元素組合和它的連續性。这两方面的哲学猜想都是沒有实验根据的,因而沒有多少科学意义。

(二)物质分子运动論的发展

近代实验物理发展以后,胡克(1678)曾試用分子結構的假設来解釋玻意耳-馬略特定律,但是模糊不得要領;伯努利(1738)才正确地指出气体对于容器壁的压力是由于許多分子单个碰撞的累积作用,写出这定律的分子解釋,而且从玻意耳实验中气体压强和体积的乘积随溫度增高而增加的事实,推論出分子速度应该随溫度增高而增加。以后俄罗斯学者罗蒙諾索夫(1744)提出了物质构造的分子論,第一个证明了热現象的分子运动論的正确性,还将分

① 括号中的数字是指提出假說的年份或发表文章的年份,本书下同。

子运动論加以发展,用以解釋在各种聚集状态下的物质的性质。罗蒙諾索夫的工作是具有划时代意义的。約 50 年后,道尔頓(1808)应用物质的原子观念,解釋化学上的定比定律、倍比定律等,物质的分子构造获得了大家的承认。布朗(1826)发现了布朗运动現象,更使人們相信分子的无規則运动的存在。

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。蒸汽机原是十七世紀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問題。因此在十九世紀中,研究热运动的热力学和分子运动論都有了迅速的发展。由 1800 至 1850 年間,达維、倫福德、焦耳、迈耶等关于热与功的关系的有名实验,終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組物体传递给另一組物体的过程,物体的內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論;麦克斯韦、玻耳茲曼接着建立了完整的一套假設,推論說明了許多現象。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),以奥斯特瓦尔德領头的所謂唯能論者提出反对的論調,使正在发展的物质分子运动論受到打击。当时热力学已經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間的一切問題,而忽略了形式的热力学的局限性。热力学的理論以直接观察到的物体宏观規律性为根据,具有高度的普遍性。然而,由于热力学不是从微观上考察物质的分子結構,它对于物体宏观性质是統計平均值的表現(例如有統計漲落的現象)本是不能解釋的。奥斯特瓦尔德却认为物质分子运动的假設是空想。他在热力学及物理化学工作中有过相当多的成就,第二种永动机的說法即是他創用的,但是他竟在热学研究中

坚持自己的錯誤，竟妄想从热力学的观点来反对原子論。直到培林(1908)直接观测液体中的布朗微粒运动的实验出現，奥斯特瓦尔德才被承认錯誤而接受原子論。

奥斯特瓦尔德在哲学上想創立自己的特别的唯能論，将自然界与社会生活，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(参看“唯物主义和經驗批判主义”，第五章，第三节和第五节)。奥斯特瓦尔德认为“如果把物质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。”^①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(奥斯特瓦尔德並沒有清楚地意識到，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。”^②并說：“唯能論物理学是那些想象沒有物质的运动的新的唯心主义嘗試的泉源。”^③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。”^④

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，空气中浮游油滴的观察(1911)， α

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。

粒子打在荧光屏上的閃爍，盖格計数管对于 α 粒子的反应等，都給物质分子运动論增加了实验根据。从这里正可看出，物质分子运动論的創立与发展原是由于生产实践的要求，根据一些实验，引出一套假設建立理論，而后又刺激人們发展新的实验去证实，引导到更广泛更深入的对自然的認識。正如毛主席在实践論中所說的，“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结果时，人們的認識才能被证实了。”“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，不是依主观上觉得如何而定，而是依客观上社会实践的结果如何而定。”^①

(三)統計力学的建立

从1850年起，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(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，本质上是錯誤的。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质的一般統計規律。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质、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、玻耳茲曼)，还不是系統的，而是相当空泛的；并且在运用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，几率的理論运

^① 毛澤东“实践論”，“毛澤东选集”1958年人民出版社版，第1卷第273頁。

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;在这个新的应用领域中,最重要的数学問題还没有得到严密的处理。

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。按照历史上公认的名詞定义,这类作法的研究应该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质的假設。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漸进来考虑,先讲气体分子运动論也似乎是比较合理的。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極限情況，統計力學自然也必須擴大來包括量子化系統。實際上，近幾十年來有了另一種對統計力學原理的系統演證，這是達爾溫 and 福勒作出的(1929)，他們的處理方法就是先為量子化系統建立理論，然後由極限過程求出對於經典系統適用的公式。嚴格說來，達爾溫 and 福勒才是首先系統地計算統計平均值的人，因為在他們以前，這類計算常是被一些多少有些不可靠的最可幾值來代替，然而沒有嚴整的論據來說明這二值的近似相等。他們的理論的缺點在於說明他們的數學方法可用性的論據極其高深難解。根據他們所發展建立的方法，福勒寫了一本統計力學(1929)，至今還是較好的一本在滿意的數學水平上討論統計力學的书（由於運用量子力學和一些數學工具的關係，福勒的书不能作為本課程的一般參考用書）。

在二十世紀初年，物理統計法應用於固體比熱和輻射等，已經發現一些與實驗不相符合的結果。後來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補充，在一些方面得到初步滿意的結果，這些材料有時稱為初期量子統計法。到了量子力學建立以後，物理統計法在量子力學的基礎上發展，對於不同的物質建立了兩種統計法，一個是玻色-愛因斯坦統計法，另一個是費密-狄喇克統計法，合稱為量子統計法。量子統計法應用於輻射和金屬電子論取得了很大的成就，本課程中將要作一些簡單的介紹。

討論問題(一)

1. “統計物理是微觀理論，熱力學是宏觀理論”，如何理解？
2. 古代的哲學猜想與近代的物質分子運動論有何區別？
3. 唯心的唯能論者的錯誤何在？
4. 初步體會統計理論的意義。

第二章 統計方法的基本概念

几率論的基本概念，排列組合定則簡例，統計平均值，統計性的獨立，动力学規律性和統計規律性，因果律。

我們在系統地学习統計理論的过程中，开始要具体运用一些簡單的統計方法，还会遇到一些統計原則，因此本章首先說明一些主要名詞的定义和一些基本概念，如几率、統計平均值、相空間等等，最后討論統計規律性。

(一)几率論的基本概念

統計理論常常用到几率論(也称概率論)的一些基本概念，現在作簡單概括的介紹。先要定义所謂必然事件，不可能事件，和或然事件。如果一事件 A 在某一組条件每次实现之下一定发生，就称为必然事件。如果一事件 B 在某一組条件每次实现之下一定不发生，就称为不可能事件。如果两个事件 E_1 和 E_2 在某一組条件每次实现之下不可能同时发生，就称为互不相容的事件。如果一事件 C 在某一組条件每次实现之下，可以发生，也可以不发生，就称为或然事件(偶然事件，随机事件)。如果两个互不相容的事件在某一組条件每次实现之下，一定有一个发生，就称为对立事件 C 和 \bar{C} 。

倘若在某一組条件多次实现之下，事件 C 发生的次数的百分率常常与某一平均数值很接近，上下相差一般很小，相差很大的情况极少，于是可以将事件 C 出現的可能性作数量的估計，就称为事件 C 发生的几率(概率) $P(C)$ ， P 是一个确定的数。必須指出，几率應該反映集体现象的客观性质，不是由于認識主体对个别事件

的主观心理状况所决定。

几率的原始定义是以事件发生的等可能性(机会均等)为基础的。例如擲一顆骰子(形状正立方,完全均匀),由于形体的对称性,停在平面上得到一至六点任何一个的机会是均等的,或說得到一点,二点……或六点,是等可能性的事件,可表为 E_1, E_2, \dots 或 E_6 。一般說,考虑由 n 个互不相容而具有等可能性的事件 E_1, E_2, \dots, E_n 构成一組事件,称为事件群。現在定义几率如下:如果一事件 C 可以划分为 m 个特例,而这些特例都属于由 n 个互不相容而具有等可能性的事件所构成的完备群,則事件 C 的几率 $P(C)$ 等于

$$P(C) = \frac{m}{n}. \quad (2.1)$$

再以骰子为例:擲一次骰子,擲出一、二、……和六点的六个事件就构成互不相容而具有等可能性的事件的完备群: E_1, E_2, \dots, E_6 ; 擲出偶数点的事件可以划分为三个特例 E_2, E_4, E_6 , 可写作 $C = E_2 + E_4 + E_6$; 每擲出任一点的机会是 $1/6$, 于是这事件 C 的几率 $P(C) = 3/6$ 。

显然可以推論 $P(C)$ 的以下性质:对于必然事件 A , $P(A) = 1$; 不可能事件 B 的几率 $P(B) = 0$; 与或然事件 C 对立的事件 \bar{C} 的几率等于 $P(\bar{C}) = 1 - P(C)$ 。

附注: 排列組合定則簡例

1. 設有 N 个物体,彼此有区别,排成一列,則可有 $N!$ 种不同的排法。

設第一位由 N 个物体中任何一个占有,可有 N 个选择机会。第一位选定后,第二位还有 $N-1$ 个选择物体机会,因此第一、二位的自由选择机会会有 $N(N-1)$ 个。如此类推,全部排列成一列的自由选择机会是 $N(N-1)(N-2) \dots (3)(2)(1) = N!$ 。

2. 設有 N 个物体,彼此有区别,分为二組,一为 M 个,另一为 $N-M$ 个,則可有 $\frac{N!}{M!(N-M)!}$ 种不同的分法。

將 N 個物體排成列，共有 $N!$ 種排法。設以前面 M 個為一組，後面 $N-M$ 個為另一組，則在以上 $N!$ 個不同的排列中，前面 M 個物體中任何二物體互換，並不改變 M 組內的物體，後面 $N-M$ 個物體中任何二物體互換，並不改變 $N-M$ 組內的物體，因此分為二組可有 $\frac{N!}{M!(N-M)!}$ 種不同的分法。

3. 設有 N 個物體，彼此有區別，放进 C 個盒子中 ($N \leq C$)，每盒不得超過一個，則共有 $\frac{C!}{(C-N)!}$ 種不同的放法。

從第一個物體放进盒子開始，第一物體可有 C 個不同的選擇，第二物體仅有 $C-1$ 個選擇，……最後一個仅有 $C-N+1$ 個選擇，因此共有 $C(C-1)\cdots(C-N+1)$ 個選擇，即是 $\frac{C!}{(C-N)!}$ 。

4. 設有 N 個物體，彼此毫無區別，放进 C 個盒子中 ($N \leq C$)，每盒不得超過一個，則共有 $\frac{C!}{(C-N)!N!}$ 種不同的放法。

從上題已知， N 個物體放进 C 個盒子，每盒不超過一個，自由選擇的數目是 $\frac{C!}{(C-N)!}$ 。若物體無區別，任何二物體互換，不產生新選擇，因此上題結果應除以 $N!$ ，於是得本題結果。

實際在研究一般的科學和技術問題時，不一定能夠找到等可能性事件作為基礎，因此對於幾率還需要有進一步的定義。

考慮在不變的外界條件之下的一個物理系統。一般地說，它可能處於一些狀態中的某一狀態，而且可能隨着時間變化而由一狀態過渡到另一狀態。每一狀態可由確定幾個參數的數值而確定。

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 μ 除以觀察的總次數 ν 可得一個比值 μ/ν ；當觀察的次數很多時，這個比值保持幾乎固定的數值，觀察次數越多，觀察到的偏離越小，較大的偏離很少。正因為或然事件在大數目的觀察次數中出現的頻率幾乎保