

高等学校教学参考书

统计物理引论

(修订本)

陈仁烈 编著

人民教育出版社

高等学校教学参考书

统计物理引论

(修订本)

陈仁烈 编著

人民教育出版社

本书编者陈仁烈教授已于1974年去世。此次再版时，由南开大学刘启一同志在1962年增订本的基础上作了一些修订，修订中考虑了编者留下的意见。

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的基本运算，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，非平衡态的统计理论，涨落的理论，还有量子统计法的简单介绍。

本书可作为综合大学及高等师范学校物理系“统计物理学”课程的教学参考书，也可供其他高等工业学校的相近专业选用。

高等学校教学参考书

统计物理引论

(修订本)

陈仁烈 编著

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

河南第一新华印刷厂印装

*

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 8.75 字数 212,000

1978年12月第2版 1932年4月第3次印刷

印数 57,001—63,000

书号 13012·0262 定价 0.64 元

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

增订后记

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见，还有1961年参与教育部领导的教材选编工作的教师们提出具体建议，编者在这里表示衷心的感谢。现在将本书全面审修，改正一些编写和排印的错误，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。但限于编者的水平，仍难免有错误或缺点，希望使用本书的教师和同学们更多提出宝贵意见，以便及时订正。

编 者

1962年12月

再版附记

本书编者陈仁烈教授已于1974年去世。此次再版时，对原书一些不妥处及印刷错误作了修订。修订中考虑了编者留下的意见。

1978.10

目 录

序言	i
第一章 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 统计方法的基本概念	8
(一) 几率论的基本概念	8
(二) 统计平均值	12
(三) 统计性的独立	14
(四) 统计规律性和因果律	16
第三章 气体分子运动论的基本运算	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	38
(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-玻耳兹曼统计法	55
(一) 系统相空间与等几率原理	55
(二) 麦克斯韦-玻耳兹曼分布律	57
(三) 麦克斯韦-玻耳兹曼分布律的应用	69
第五章 吉布斯的统计系综方法	90
(一) 统计系综	91
(二) 刘维定理	92
(三) 稳定的系综	96
(四) 微正则系综	100
(五) 各态历经假说问题	109

(六) 正则系综.....	111
(七) 正则分布中各参量的热力学意义.....	115
(八) 气体状态方程的计算.....	123
*(九) 巨正则系综.....	133
第六章 涨落的理论	140
(一) 物理量平均值的散差的计算.....	140
(二) 气体和液体的密度涨落.....	148
(三) 布朗运动的理论.....	153
第七章 非平衡态的统计理论	159
(一) 气体的粘滞系数的推算.....	159
(二) 气体的热导系数的推算.....	171
(三) 气体的扩散系数的推算.....	173
(四) 玻耳兹曼碰撞法演证速度分布律.....	181
(五) 玻耳兹曼 H 定理.....	189
(六) 玻耳兹曼积分-微分方程.....	199
*(七) 金属电导率和热导系数的经典推导.....	203
第八章 初期量子统计法	213
(一) 线谐振子的平均能量.....	213
(二) 固体比热的量子论.....	226
*(三) 多原子气体的比热.....	233
第九章 量子统计法	240
(一) 对于不同能级的粒子的统计分配.....	241
(二) 费密-狄喇克统计法.....	244
(三) 金属的自由电子的比热.....	251
(四) 玻色-爱因斯坦统计法.....	260
参考书目	268
索引	270

如果学时不够,有星号*的节可以略去不读

第一章 统计物理的历史发展

物质分子运动论产生与发展的历史，热力学与统计物理在十九世纪中的发展，唯物的原子论者与唯心的唯能论者的斗争，形式的热力学的局限性，统计物理是宏观过程理论的基础，统计物理与量子论。

统计物理研究的对象是物体内部热运动的规律以及热运动对物体性质的影响；在这一方面，统计物理是和热力学相同的。然而在研究方法上，统计物理和热力学是不同的。统计物理要从物质的微观结构来研究物体的热运动。统计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；于是引进统计学的办法，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统计平均数量，用来解释从实验中直接观测到的物体性质(即是宏观性质，例如温度、压强等)。就基本研究方法说，统计物理是微观的理论，热力学是宏观的理论，二者结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。

就理论基础说，统计物理是建立在统计原理的基础之上，本质上与力学理论是有区别的。物质的热运动，与物体机械运动比较，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规律归结为力学规律。然而，由于比较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，因而统计物理中还是常常运用力学定律。统计物理正是在物质微观结构和统计学原理的基础之上，运用力学定律研究极大数目的微粒的综合作用，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400^①)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(1738)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,而且从玻意耳实验中气体压强和体积的乘积随温度增高而增加的事实,推论出分子速度应该随温度增高而增加。以后俄罗斯学者罗蒙诺索夫(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很大的意义的。约50年后,道尔顿(1808)

① 括号中的数字是指提出假说的年份或发表文章的年份,本书下同。

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。

正当这时(1890—1908),以奥斯特瓦尔德领头的所谓唯能论者提出反对,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上考察物质的分子结构,它对于物体宏观性质是统计平均值的表现(例如有统计涨落的现象)本是不能解释的。奥斯特瓦尔德却认为物质分子运动的假设是空想。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承认错误而接受原子论。

奥斯特瓦尔德在哲学上想创立自己的特别的唯能论,将自然界与社会生活,道德与艺术等一切现象都普遍运用“能”这个概念

来解释。列宁(1909)曾给他以严正的批判(参看“唯物主义和经验批判主义”,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结合在一起的旧困难,那是一个很大的收获。”^①列宁一针见血地批判他说:“这不是收获,而是损失,因为按照唯物主义的方向还是按照唯心主义的方向进行认识论的研究(奥斯特瓦尔德并没有清楚地意识到,他所提出的正是认识论上的问题,而不是化学上的问题!)这个问题,不会由于滥用‘能量’一词而得到解决,反而会混乱起来。”^②并说:“唯能论物理学是那些想象没有物质的运动的新的唯心主义尝试的泉源。”^③列宁注意了唯物论者玻耳兹曼怎样从物理学家的观点同奥斯特瓦尔德的唯能论进行斗争;玻耳兹曼说:“那些想以微分方程式来排除原子论的人,是只见树木,不见森林。”又说:“世界图景(用微分方程式表明的)仍旧必然是原子论的图景,是排列在三维空间中的巨大数量的物依照一定规则在时间中变化着的图景。”^④

这时还有更多的实验事实,例如气体导电现象的许多实验, X射线发现(1895)后的一些实验,空气中浮游油滴的观察(1911), α 粒子打在荧光屏上的闪烁,盖格计数管对于 α 粒子的反应等,都给物质分子运动论增加了实验根据。从这里正可看出,物质分子运动论的创立与发展原是由于生产实践的要求,根据一些实验,引出一套假设建立理论,而后再刺激人们发展新的实验去证实,引导到更广泛更深入的对自然的认识。正如毛主席在实践论中所说的,“只有在社会实践过程中(物质生产过程中,阶级斗争过程中,科学实验过程中)人们达到了思想中所预想的结果时,人们的认识才能被

① 列宁“唯物主义和经验批判主义”,1960年4月人民出版社版,第271页。

② 同上。

③ 同上书,第274页。

④ 同上书,第289页。

证实了。”“理论的基础是实践，又反过来为实践服务。判定认识或理论之是否真理，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) 统计力学的建立

从1850年起，物质分子运动论在物理学中占有重要的地位，物理理论中不可避免的要新的统计原理(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，这是不可能的。在这里引入统计原理，极大数目就不但不再是阻碍，而且正好可以使统计平均值有效，因而可以研究物体的综合性质的一般统计规律。另一方面，统计原理并不因为不完全知道这些微粒的个别性质、结构及相互作用等，而受到限制。

应用统计方法的初期研究(麦克斯韦、玻耳兹曼)，还不是系统的，而是相当空泛的；并且在运用几率论据时还有些胆怯，还不敢用作基本根据，因而推理还没有完全超出纯粹力学论点。回顾起来，这个初期的统计物理理论有两个特点：第一，对于微粒的结构及它们之间的相互作用作了很具体的假设，例如一般地将微粒看作弹性球，用小球碰撞定律作基础建立理论；第二，几率的理论运用得不严密，有时不免有一些混乱，因而常常使得所提出的数学论据空泛无力，甚至完全错误。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，最重要的数学问题还没有得到严密的处理。

这里必须指出，对于物体的微粒之间的相互作用定律作出各种假设，也就是在运用统计方法中引入一些纯粹力学论点的限制，不仅过去初期研究中出现过，近代研究中还存在这种作法。按照历史上公认的名词定义，这类作法的研究应该属于气体分子运动

^① 毛泽东“实践论”，“毛泽东选集”(一卷本)1964年人民出版社版，第261页。

论，而与以后进一步发展的统计力学相区别。统计力学尽力减少这种假设到最低限度，尽量多用普遍的统计理论。二者的应用范围是有区别的。研究与粒子之间相互作用有关的具体问题，还是一定要用气体分子运动论，例如分子碰撞的次数。对于单原子理想气体系统，运用气体分子运动论还是很能解决问题，因为它对于现象的处理较细致，所用数学比较简单。至于研究对于各种不同的体系都有效的一般规律的理论，必须尽可能地少作有关微粒性质的假设。例如要为热力学的一般定律建立统计基础，气体分子运动论自然就无能为力，于是发展起来了统计力学。

最先系统地说明统计力学基本原理，并且相当广泛地应用统计原理说明热力学及其他物理理论的，是吉布斯的有名的著作：“统计力学的基本原理”（1902）。吉布斯的整个推理是严密的，然而很抽象。从历史发展来说，吉布斯的统计力学是在气体分子运动论以后建立起来的；从学习和理解的循序渐进来考虑，先讲气体分子运动论也似乎是比较合理的。而且吉布斯的统计方法只能应用于平衡态，因此对于非平衡状态的现象，例如内摩擦、热传导、扩散等，还是需要应用气体分子运动论的方法。进一步发展非平衡状态的统计理论，正是今后统计力学发展的方向。

近几十年来的原子力学的发展已经说明，量子化的系统应当看作物理系统的一般形式，经典的系统不过是量子化系统的极限情况，统计力学自然也必须扩大来包括量子化系统。实际上，近几十年来有了另一种对统计力学原理的系统演证，这是达尔温和福勒作出的（1929），他们的处理方法就是先为量子化系统建立理论，然后由极限过程求出对于经典系统适用的公式。严格说来，达尔温和福勒才是首先系统地计算统计平均值的人，因为在他们以前，这类计算常是被一些多少有些不可靠的最可几值来代替，然而没有严整的论据来说明这二值的近似相等。他们的理论的缺点在于说明他们的数学方法可用性的论据较为高深难解。根据他们所发

展建立的方法,福勒写了一本统计力学(1929),至今还是较好的一本在满意的数学水平上讨论统计力学的书(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课程的一般参考用书)。

在二十世纪初年,物理统计法应用于固体比热和辐射等,已经发现一些与实验不相符合的结果。后来普朗克建立初期量子论,物理统计法经过一些局部的量子化修正或补充,在一些方面得到初步满意的结果,这些材料有时称为初期量子统计法。到了量子力学建立以后,物理统计法在量子力学的基础上发展,对于不同的物质建立了两种统计法,一个是玻色-爱因斯坦统计法,另一个是费密-狄喇克统计法,合称为量子统计法。量子统计法应用于辐射和金属电子论取得了很大的成就,本课程中将要作一些简单的介绍。

讨 论 问 题(一)

1. “统计物理是微观理论,热力学是宏观理论”,如何理解?
2. 古代的哲学猜想与近代的物质分子运动论有何区别?
3. 唯心的唯能论者的错误何在?
4. 初步体会统计理论的意义。

第二章 统计方法的基本概念

几率论的基本概念,排列组合定例,统计平均值,统计性的独立,动力学规律性和统计规律性,因果律。

我们在系统地学习统计理论的过程中,开始要具体运用一些简单的统计方法,还会遇到一些统计原则,因此本章首先说明一些主要名词的定义和一些基本概念,如几率、统计平均值、独立性等等,最后讨论统计规律性。

(一) 几率论的基本概念

统计理论常常用到几率论(也称概率论)的一些基本概念,现在作简单概括的介绍。先要定义所谓必然事件,不可能事件,和或然事件。如果一事件 A 在某一组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 在某一组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 在某一组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 在某一组条件每次实现之下,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组条件每次实现之下,一定有一个发生,就称为对立事件 C 和 \bar{C} 。

倘若在某一组条件多次实现之下,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 出现的可能性作数量的估计,就称为事件 C 发生的几率(概率) $P(C)$, P 是一个确定的数。必须指出,几率应该反映集体现象的客观性质,不是由于认识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。例如掷一颗骰子(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,或说得到一点,二点…或六点,是等可能性的事件,可表为 E_1, E_2, \dots, E_6 。一般说,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 构成一组事件,称为事件群。现在定义几率如下: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,则事件 C 的几率 $P(C)$ 等于

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

再以骰子为例:掷一次骰子,掷出一、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 ;掷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 $C = E_2 + E_4 + E_6$;每掷出任一点的机会是 $1/6$,于是这事件 C 的几率 $P(C) = 3/6$ 。

显然可以推论 $P(C)$ 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:排列组合定则简例

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

设第一位由 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. 设有 N 个物体,彼此有区别,分为二组,一为 M 个,另一为 $N-M$ 个,则可有 $\frac{N!}{M!(N-M)!}$ 种不同的分法。

将 N 个物体排成列,共有 $N!$ 种排法。设以前面 M 个为一组,后面

$N-M$ 个为另一组, 则在以上 N_1 个不同的排列中, 前面 M 个物体中任何二物体互换, 并不改变 M 组内的物体, 后面 $N-M$ 个物体中任何二物体互换, 并不改变 $N-M$ 组内的物体, 因此分为二组可有 $\frac{N_1}{M_1(N-M)_1}$ 种不同的分法。

3. 设有 N 个物体, 彼此有区别, 放进 C 个盒子中 ($N \leq C$), 每盒不得超过一个, 则共有 $\frac{C_1}{(C-N)_1}$ 种不同的放法。

从第一个物体放进盒子开始, 第一物体可有 C 个不同的选择, 第二物体仅有 $C-1$ 个选择, \dots 最后一个仅有 $C-N+1$ 个选择, 因此共有 $C(C-1)\dots(C-N+1)$ 个选择, 即是 $\frac{C_1}{(C-N)_1}$ 。

4. 设有 N 个物体, 彼此毫无区别, 放进 C 个盒子中 ($N \leq C$), 每盒不得超过一个, 即共有 $\frac{C_1}{(C-N)_1 N_1}$ 种不同的放法。

从上题已知, N 个物体放进 C 个盒子, 每盒不超过一个, 自由选择数目是 $\frac{C_1}{(C-N)_1}$ 。若物体无区别, 任何二物体互换, 不产生新选择, 因此上题结果应除以 N_1 , 于是得本题结果。

实际在研究一般的科学和技术问题时, 不一定能够找到等可能性事件作为基础, 因此对于几率还需要有进一步的定义。

考虑在不变的外界条件之下的一个物理系统。一般地说, 它可能处于一些状态中的某一状态, 而且可能随着时间变化而由一状态过渡到另一状态。每一状态可由确定系统的几个参数的数值而确定。

由一系列的实验测出这系统在某一瞬间的这几个参数的数值, 就可确定这一瞬间该系统的状态。作许多次这类的观察, 假定其中有若干次发现这系统处于某一个状态, 又有若干次发现它处于另一状态, \dots 。发现处于某一个状态的次数 μ 除以观察的总次数 ν , 可得一个比值 μ/ν ; 当观察的次数很多时, 这个比值保持