



R. K. Pathria
Paul D. Beale

帕
斯
里
亚

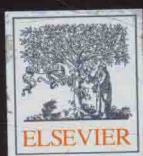
STATISTICAL MECHANICS
(THIRD EDITION)

统计力学 (第三版)

R. K. Pathria Paul D. Beale 著

方锦清 戴越 译

高等教育出版社





R. K. Pathria
Paul D. Beale

STATISTICAL MECHANICS
(THIRD EDITION)

TONGJI LIXUE

统计力学 (第三版)

R. K. Pathria Paul. D. Beale 著
方锦清 戴越 译

高等教育出版社·北京

图书在版编目(CIP)数据

统计力学：第三版 / (美) R. K. 帕斯里亚
(R. K. Pathria), (美) 保罗·D. 比尔
(Paul D. Beale) 著；方锦清，戴越译. -- 北京：高
等教育出版社，2017. 9

书名原文：Statistical Mechanics (Third edition)

ISBN 978-7-04-047913-3

I. ①统… II. ①R… ②保… ③方… ④戴… III. ①
统计力学－高等学校－教材 IV. ①O414.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 140624 号

策划编辑 王超
责任校对 刘春萍

责任编辑 王超
责任印制 尤静

封面设计 王洋

版式设计 张杰

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街4号
邮政编码 100120
印 刷 涿州市星河印刷有限公司
开 本 787mm×1092mm 1/16
印 张 45
字 数 820 千字
插 页 1
购书热线 010-58581118

咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.hepmall.com.cn>
<http://www.hepmall.com>
<http://www.hepmall.cn>
版 次 2017 年 9 月第 1 版
印 次 2017 年 9 月第 1 次印刷
定 价 139.00 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 47913-00

第三版前言

《统计力学》第二版出版于 1996 年,当时所增补的材料主要集中在相变、临界现象以及重正化群等课题——自从第一版于 1972 年问世之后,这些课题都有了长足的发展。到了 2009 年,帕斯里亚和出版社均认为应当推出第三个版本,以收录第二版出版以来统计力学领域的重要进展。我们邀请比尔(Beale)加入,成为本书的共同作者。两位作者就增补材料的范围达成了一致,并由比尔撰写了除附录 F 以外的新章节的初稿,附录 F 则由帕斯里亚撰写。两位作者紧密合作,共同修订书稿,最终完成了本书的第三版。

本版新增的课题如下:

- **超冷原子气体中的玻色 - 爱因斯坦凝聚和简并费米气体的行为:** §7.2、§8.4、§11.2.A 和 §11.9。20 世纪 90 年代玻色 - 爱因斯坦凝聚在超冷气体中得以实现,21 世纪初又在简并费米气体中实现,这些进展导致了原子物理、分子物理以及光学的革命,也为人们理解凝聚态系统的量子行为提供了一条宝贵途径。比尔有几位朋友和同事是科罗拉多大学物理系和实验天体物理联合研究所(JILA)的成员,他们是这个令人激动的新领域的领军人物。

- **玻色 - 爱因斯坦凝聚的有限尺度行为:** 附录 F。我们建立了一套解析理论来研究有限系统中玻色 - 爱因斯坦凝聚的行为,这套理论提供了一个严格的方法,使得我们在计算玻色 - 爱因斯坦凝聚的性质时可以自然而然地得到基态部分。

- **早期宇宙的热力学:** 第 9 章。宇宙大爆炸之后极短的时间内,宇宙发生了一系列热力学相变。天体物理学家利用这些相变所遗留下的痕迹来回溯宇宙最初的瞬间。过去 20 年间,天文学取得了重大进步,为我们提供了大量关于宇宙早期演化的观测数据。这些数据包括哈勃太空望远镜对宇宙膨胀所做的深空测量、宇宙背景探测器(COBE)对宇宙微波背景辐射的温度所做的精密测量,以及威尔金森微波各向异性探测器(WMAP)所测得的宇宙微波背景辐射随角度的变化。这一系列数据使得我们能够精确地确定宇宙的年龄、成分及其早期演化情况。巧合的是,比尔的院系办公室所在的大楼是以乔治·伽莫夫命名的。20 世纪 50 年代到 60 年代,伽莫夫在科罗拉多大学的时候,曾是这个院系的一员,他是早期宇宙核合成理论的领军人物。

● **化学平衡:** §6.6. 化学势决定了化学平衡的必要条件。这个课题就其本身而言就是重要的, 而对于我们在第 9 章关于早期宇宙热力学的讨论来说, 它同样扮演了关键的角色。

● **蒙特卡罗和分子动力学模拟:** 第 16 章。计算机模拟已经成为现代统计力学的重要工具。我们在第 16 章对蒙特卡罗和分子动力学的技巧和算法做了简明介绍。

● **关联函数和散射:** §10.7. 关联函数是理解热力学相、相变以及临界现象的核心。不同的热力学相之间的差别, 往往会在关联函数和与之密切相关的静态结构因子的行为中最为明显地体现出来。我们将第二版中的相关讨论归拢至一处, 同时又增补了新的素材。

● **涨落 - 耗散定理和动态结构因子:** §15.3.A、§15.6.A 和 §15.6.B. 一个处在自然平衡状态的系统存在有热力学涨落; 与此同时, 系统对于偏离平衡状态的微小扰动会产生响应。涨落 - 耗散定理描述了这两者之间的关系。这个定理是非平衡态统计力学的基石之一。我们展开讨论了这个定理, 讨论内容包括: 从线性响应理论推导出的重要结论、关于动态结构因子的讨论、谐振子的布朗运动分析等, 这些讨论为我们提供了有用的实例。

● **相平衡和克劳修斯 - 克拉珀龙方程:** §4.6 和 §4.7. 我们用了大量篇幅以讲述如何使用统计力学的方法来确定热力学相和相变的性质。此处对相平衡和相图结构的概述为后文的讨论奠定了基础。

● **一维流体模型的严格解:** §13.1. 具有短程相互作用的一维流体模型不会发生相变, 但该模型确实表现出短程关联以及稠密流体的其他典型行为。

● **有限晶格二维伊辛模型的严格解:** §13.4.A. 这个解使我们能够严格计算出微正则系综的微观态数目, 并给出了系统的能量分布、内能以及比热的解析结果。该解同时描述了伊辛模型在相变点附近的有限尺度行为, 并提供了一个可用来测试蒙特卡罗算法的严格框架。

● **热力学系集和相关统计系综的总结:** 附录 H. 我们总结归纳了热力学关系式以及它们同统计力学系综之间的联系。其中的大部分信息可从本书的其他地方找到, 但我们认为将这些重要联系的纲要写在一个地方会对读者有用。

● **伪随机数生成器:** 附录 I. 伪随机数生成器对于计算机模拟来说是不可或缺的。我们提供了简单的算法来产生均匀分布或高斯分布的伪随机数, 并且讨论了它们的性质。

● **补充了大量习题。**

本书的其余部分大致上未做变动。

我们感谢许许多多的朋友和同事, 在他们的帮助下, 我们才得以顺利地完

成本书。在本书出版前两个版本的时候 (1972 年和 1996 年), 帕斯里亚已经向很多人士表达了感激之情, 故而, 此时此刻, 他只是再一次地重申谢意。但他还是想再特别感谢一下比尔, 感谢比尔愿意成为这项工作的合作者, 还要感谢比尔的勤勉: 比尔时刻不停地在做这项工作, 兢兢业业、细心谨慎。

比尔希望在此向科罗拉多大学博尔德分校的朋友们表示感谢。这些年来, 他和他的朋友们做了大量关于统计力学的教学和研究的讨论, 特别是 Noel Clark, Tom DeGrand, John Price, Chuck Rogers, Mike Dubson 和 Leo Radzihovsky。他同时也要感谢物理系的全体同事们, 感谢他们让他有幸在如此杰出的物理系任教授和系主任。

比尔向那些阅读了本书部分原稿的朋友和同事们致以特别的谢意, 他们提出了很多有价值的意见和建议, 尤其要感谢 Tom DeGrand, Michael Shull, David Nesbitt, Jamie Nagle, Matt Glaser, Murray Holland, Leo Radzihovsky, Victor Gurarie, Edmond Meyer, Matthew Grau, Andrew Sisler, Michael Foss-Feig, Allan Franklin, Shantha deAlwis, Dmitri Reznik 以及 Eric Cornell。

比尔也希望借此机会向 Michael E. Fisher 教授致以感谢, 并送上最美好的祝福。Fisher 教授在康奈尔大学开设的研究生统计力学课程带领比尔进入了这一优雅的区域。比尔还要感谢帕斯里亚邀请他参加这个项目, 在准备这个新版本的过程中, 他和帕斯里亚进行了许多有趣且引人入胜的讨论。帕斯里亚深思熟虑的建议对提高文本的质量很有价值。

比尔向 Matthew, Melanie 和 Erika 致以最诚挚的谢意, 感谢他们的爱和支持。

帕斯里亚
比尔

第二版前言

本书第一版筹备于 1966 年到 1970 年之间,当时,相变这一课题正在经历翻天覆地的变革。相变的标度性和普适性的概念刚刚生根发芽,而重正化群方法——该方法将上述两个概念变成为计算工具——还只是一个模糊的轮廓。我在当时所写下的内容不可能对这些尚在发展中的课题有较为全面的叙述,这是理所当然的。第一版成书以来,我对书中的这个不足之处越来越耿耿于怀。因此,当我准备本书的新版本时,我主要的努力就在于弥补这方面的不足。

尽管有上述缺点,本书第一版在这 20 多年间依旧是一直都广受欢迎的。因此,我不打算对本书做不必要的改动。然而,为了腾挪出空间来安放新补充的材料,我不得不删除掉第一版的部分章节。这样做也是因为我感觉这些章节相比起本书的其余部分而言,对读者不是那么的有用。可能会有个别读者对这一变更感到失望,但我相信他们会理解我这样做的逻辑。此外,如果他们需要的话,还是可以找出第一版来作为参考。就我而言,我希望这些删减不至于让大多数读者感到不便。对于保留下来的素材,我尽量只做一些编辑工作。这次修订主要集中在相变和临界现象这一主题上,我用了三章篇幅来写它们,基本上涵盖了该主题的各方面内容,并囊括了最新的进展。我相信,对于使用本书的学生和教师而言,这些章节以及新增的 60 余道习题会大大增加本书的实用性。

完成这个任务让我欠了很多人的情。首先,正如在第一版前言所提到的,我欠那些曾经写过这一课题的作者们大大一个人情,从他们的著作中,我受益良多。很难一个个向他们致谢;本书最后的参考文献列表,就是对他们的致敬。我最需要感谢的是 Surjit Singh 博士,他给予了我极大的帮助,向我提了很多专业的建议,并慷慨地协助我筛选补充进新版本的素材,这些素材组成了本书的第 11 章和第 13 章;离开他的帮助,这两章将不会如现在这般条理分明。在技术方面,我非常感谢 Debbie Guenther 夫人,她将本书的手稿录入电脑,她具备杰出的专业技能,阅读我的手稿时也极度细致。她的任务毫无疑问是非常艰巨的,但她却非常愉快地去做这个工作——我特别赞赏她良好的心态。

最后,我要向我的妻子表达衷心的感谢。在相当长的一段时间内,她允许我全身心地投入到这项工作中去,心甘情愿地等待我完成这本著作。

帕斯里亚

第一版前言

本书系根据作者多年来在麦克马斯特 (McMaster) 大学 (1964—1965 年)、亚尔伯达 (Alberta) 大学 (1965—1967 年)、沃特卢 (Waterloo) 大学 (1969—1971 年) 和温莎 (Windsor) 大学 (1970—1971 年) 给研究生讲授统计力学的讲稿撰写成书的。在书稿改编过程中, 虽然对题材的细节作了相当大的改动, 但是, 本书的描述风格仍然与原来讲课的风格是相同的。

统计力学是根据物质的“微观”组分的动力学行为来研究“大块”物质的物理性质的一种不可缺少的工具。统计力学的理论体系是同时建立在数理统计和哈密顿力学原理的稳固基础之上的, 业已证明它对于近百年来物理学具有不可估量的价值。鉴于统计力学具有如此诱人的普适性, 我们认为, 对于任何一个学习物理学的人来说, 不管他将来打算从事哪个领域的专门研究工作, 掌握这门学科所提供的基础知识都是极为重要的。为了提供这些基础知识, 采用既相当严格而又不过分烦琐的方式来阐明统计力学的精髓, 这就是本书的主要目的。

一个物理系统的动力学特性由一组量子态予以描述这一事实, 以及该物理系统的热力学特性则由这些量子态的多重性予以确定这个断言构成我们研究问题的基础。通过研究处于热力学接触的两个物理系统之间的平衡条件, 揭示了一个系统的微观描述与宏观描述之间的基本联系, 建立这一联系的最好方法之一, 就是从一开始就按照量子理论的精神来讨论, 于是, 我们就可以很自然地得出该系统的熵和其他热力学量。在发展了这种表述形式之后, 只要情况允许, 我们就可以将研究结果过渡到经典统计力学的极限情形。这种做法可能并不是什么创新, 但是, 在本书中作者试图在教科书所允许的范围内尽可能地这样来描述。在这样做的时候, 作者力求保持描述的水平比较一致, 以便读者不致感到内容深度起伏太大。

本书限于研究物理系统的平衡态, 并打算用来作为统计力学的研究生教程。在这个范围之内, 所涉及的内容相当广泛, 且可以提供足够两个学期课程选用的教材。当然, 在使用本书时, 最终的选材总是由各位教师自己来决定; 作者个人认为 1~9 章 (减去这几章中的很少几节, 另加上第 13 章中的几节) 应是这种课程的“基本部分”; 第 10~12 章的内容比较高深一些 (但是未必很难),

这几章的内容如何选用,则完全依教师的喜好而定。为了读者便于领会本书的内容,书中还用了很多插图来说明。为了帮助读者衡量自己对本书内容的理解程度,书中各章都附有大量的习题。作者希望本书的这些特色会对读者有所帮助。

作者觉得,在教学中最重要的一环之一就是设法引起学生对这门学科的好奇心,而最有效的办法之一就是同他们共同讨论该学科诞生的历史背景(当然,这种讨论在适当的程度上进行),为此,教师可能愿意在讲课中间偶尔讲述有关各种发展的来龙去脉;同时,教师也可能不愿意由于断断续续地加进一些历史资料而妨碍教学的正常进行。因此,作者决定与正文分开来单独写一篇统计力学的历史回顾。作者相信,读者,特别是教师将会发现这样做是有益的。

对于那些希望超出本书内容继续深入研究统计力学的读者,本书最后列出了一个内容相当广泛的参考文献目录,它包括了种类繁多的参考书和论著——既有早期的又有最新的,既有实验的又有理论的,既有学术性的又有教学用的。愿本书对广大读者有所裨益。

撰写本书让我欠了很多人的情。和绝大部分作者一样,我欠那些以往写过这一课题的作者们大大一个人情。本书最后的参考文献列表显然就是对他们的致敬。不过我还是要特别提及下列人士的著作:埃伦费斯特、福勒、古根海姆(Guggenheim)、薛定谔、拉什布鲁克(Rushbrooke)、德哈尔(ter Haar)、希尔(Hill)、朗道和栗弗席兹、黄克孙以及久保(Kubo),他们的著作是我多年来的案头常备,以各种方式影响了我对这个学科的理解。在本书的筹备阶段,我要感谢 Robert Teshima,他绘制了本书大部分插图,并检验了大部分习题;感谢 Ravindar Bansal, Vishwa Mittar 和 Surjit Singh,他们通读了手稿并提出建议,帮助我更有条理地阐述一些知识点;感谢 Mary Annetts,她以无与伦比的耐心、勤勉和细致录入手稿;感谢 Fred Hetzel, Jim Briante 和 Larry Kry,在准备最终版本的时候,他们提供了技术上的帮助。

随着工作的进展,我对德里大学的 F. C. Auluck 教授和 D. S. Kothari 教授的感激之情日增,正是他们开启了我的职业生涯,引领我进入这一学科。同样感激 R. C. Majumda 教授,他关注我承担的每一项工作,当然也包括这项工作。向牛津大学的 D. ter Haar 博士致谢,作为这套丛书的主编,他为撰写手稿的各方各面都提出了有价值的建议,并为改进内容提出了有用的建议。我感谢滑铁卢大学的 J. W. Leech 教授、J. Grindlay 教授和 A. D. Singh Nagi 教授,他们的兴趣和热情使完成本书的征途不再显得艰难。

最后,我要特别感谢我的妻子,正是由于她极大的帮助和支持,我才能克服重重困难,最终完成本书。

帕斯里亚

目 录

第三版前言	i
第二版前言	iv
第一版前言	v
历史的回顾	1
第一章 热力学的统计基础	9
1.1 宏观态和微观态	10
1.2 统计学与热力学之间的联系: $\Omega(N, V, E)$ 的物理意义	11
1.3 统计学和热力学之间的进一步联系	14
1.4 经典理想气体	16
1.5 混合熵与吉布斯佯谬	24
1.6 微观态的“正确”计数	27
习题	29
第二章 系综理论的基本原理	31
2.1 经典系统的相空间	31
2.2 刘维尔定理及其推论	33
2.3 微正则系综	36
2.4 实例	38
2.5 量子态与相空间	41
习题	42
第三章 正则系综	45
3.1 一个系统与大热库间的平衡	46
3.2 正则系综里的一个系统	47
3.3 正则系综中各统计量的物理意义	56

3.4	配分函数的另一种表达式	58
3.5	经典系统	60
3.6	正则系综中的能量涨落: 与微正则系综的对应关系	63
3.7	两个定理——“均分”和“位力”	67
3.8	谐振子系统	70
3.9	顺磁性的统计理论	76
3.10	磁性系统的热力学: 负温度	82
	习题	88
第四章	巨正则系综	96
4.1	系统与粒子-能量库之间的平衡	96
4.2	巨正则系综中的一个系统	98
4.3	统计量的物理意义	99
4.4	实例	102
4.5	巨正则系综的密度涨落和能量涨落: 与其他系综的对应关系	106
4.6	热力学相图	109
4.7	相平衡和克劳修斯-克拉珀龙方程	112
	习题	114
第五章	量子统计学的表述形式	117
5.1	量子力学系综理论: 密度矩阵	117
5.2	各种统计系综	121
5.3	实例	124
5.4	不可分辨粒子所组成的系统	129
5.5	自由粒子系统的密度矩阵和配分函数	133
	习题	139
第六章	简单气体理论	141
6.1	量子力学微正则系综中的理想气体	141
6.2	其他量子力学系综中的理想气体	146
6.3	占有数的统计	149
6.4	动力学的考虑	152
6.5	具有内部运动的分子所组成的气体系统	154
6.6	化学平衡	167
	习题	170

第七章 理想玻色系统	176
7.1 理想玻色气体的热力学性质	177
7.2 超冷原子气体中的玻色-爱因斯坦凝聚 (BEC)	188
7.3 黑体辐射的热力学	196
7.4 声波场	200
7.5 声场的惯性密度	208
7.6 液氦 II 中的元激发	211
习题	218
第八章 理想费米系统	225
8.1 理想费米气体的热力学性质	225
8.2 理想费米系统的磁性	232
8.3 金属中的电子气	240
8.4 超冷原子费米气体	250
8.5 白矮星的统计平衡性质	251
8.6 原子的统计模型	256
习题	260
第九章 早期宇宙热力学	265
9.1 大爆炸的观测证据	265
9.2 宇宙温度的演化	271
9.3 相对论性电子、正电子和中微子	272
9.4 中子分数	275
9.5 正负电子湮灭	276
9.6 中微子温度	278
9.7 原初核合成	279
9.8 复合	281
9.9 尾声	284
习题	284
第十章 相互作用系统的统计力学: 集团展开法	286
10.1 经典气体的集团展开	286
10.2 物态方程的位力展开	293
10.3 位力系数的计算	295
10.4 关于集团展开法的一般评述	300
10.5 第二位力系数的精确处理	305

10.6 量子力学系统的集团展开	310
10.7 关联和散射	316
习题	323
第十一章 相互作用系统的统计力学: 量子化场方法	328
11.1 二次量子化的表述形式	328
11.2 非理想气体的低温行为	337
11.3 非理想玻色气体的低能态	343
11.4 玻色液体的能谱	348
11.5 具有量子化环流的状态	351
11.6 量子化涡环和超流动性破缺	357
11.7 非理想费米气体的低能态	360
11.8 费米液体的能谱: 朗道唯象理论	365
11.9 费米系统的凝聚	371
习题	373
第十二章 相变: 临界性、普适性和标度性	379
12.1 对凝聚问题的一般性评述	380
12.2 范德瓦尔斯气体的凝聚	385
12.3 相变的动力学模型	389
12.4 晶格气和二元合金	394
12.5 伊辛模型的零级近似	397
12.6 伊辛模型的一级近似	404
12.7 临界指数	411
12.8 热力学不等式	414
12.9 朗道唯象理论	418
12.10 热力学函数的标度假设	421
12.11 关联和涨落的作用	425
12.12 临界指数 ν 和 η	431
12.13 平均场理论最后一瞥	435
习题	438
第十三章 相变: 各种模型的严格 (或近严格) 结果	445
13.1 一维流体模型	445
13.2 一维伊辛模型	449
13.3 一维 n 矢模型	455

13.4 二维伊辛模型	461
13.5 任意维度的球状模型	479
13.6 任意维度理想玻色气体	490
13.7 其他模型	496
习题	500
第十四章 相变: 重正化群方法	509
14.1 标度的基本概念	510
14.2 重正化的若干简单示例	513
14.3 重正化群: 一般性表述	522
14.4 重正化群的应用	528
14.5 有限尺度	538
习题	548
第十五章 涨落和非平衡统计力学	551
15.1 平衡态热力学涨落	552
15.2 布朗运动的爱因斯坦 - 斯莫卢霍夫斯基理论	555
15.3 布朗运动的朗之万理论	561
15.4 趋向平衡: 福克尔 - 普朗克方程	569
15.5 涨落的谱分析: 维纳 - 欣钦定理	574
15.6 涨落 - 耗散定理	582
15.7 昂萨格关系	590
习题	595
第十六章 计算机模拟	599
16.1 引言和统计学	600
16.2 蒙特卡罗模拟	601
16.3 分子动力学	605
16.4 粒子模拟	608
16.5 计算机模拟需要注意的事项	611
习题	612
附录	615
A. 边界条件对量子态分布的影响	615
B. 一些数学函数	617
C. 半径为 R 的 n 维球的“体积”和“表面积”	624

D. 玻色 - 爱因斯坦积分	626
E. 费米 - 狄拉克积分	629
F. 理想玻色气体的严格分析和玻色 - 爱因斯坦凝聚的发端	632
G. Watson 函数	636
H. 热力学关系式	638
I. 伪随机数	644
参考文献	647
中英对照索引	673
译后记	701

历史的回顾

统计力学是旨在根据物质微观组分的动力学行为来解释大块物质的物理性质的一门学科。这门学科所研究的领域简直犹如浩瀚的大自然现象那样广阔无际,因为从原则上说,这门学科适用于研究任何状态下的物质。事实上,它在固态、液态或气态等物质的研究中,在由多相共存和(或)多种成分组成的物质的研究中,在处于极端密度和温度条件下的物质的研究中,在与辐射处于平衡的物质(例如,在天体物理方面)的研究中,以及对于生物样品形态中的物质的研究等,都已经取得了重大的成功。而且,统计力学的表述形式能够使我们既可以研究物质的平衡态,又可以研究物质的非平衡态;的确,这些研究工作有助于我们理解在某一给定时刻 t , 一个“偏离平衡”的物理系统,随着时间的推移,是以怎么样的方式趋向于“平衡态”的。

统计力学的早期研究阶段,同它目前的发展状况、它在各方面成功的应用以及它研究范围的广度相比,就显得颇为朴实了。除了诸如伽森狄(Gassendi)、胡克(Hooke)等人提到过一些原始想法之外,真正的研究工作开始于伯努利(Bernoulli, 1738)、赫拉帕司(Herapath, 1821)和焦耳(Joule, 1851)等人,他们采用了各自不同的方法为后来成为统计力学前身的气体分子运动论奠定了基础。这些研究者的开拓性工作确立了以下事实:气体的压强是由于气体分子的运动而产生的,并可以通过考虑气体分子对容器器壁撞击的动力学效应计算出压强的大小。于是,伯努利和赫喇帕司能够证明,如果温度保持不变的话,普通气体的压强 P 是与体积 V 成反比的,而与容器的形状根本无关(玻意耳定律),当然,这个定律包含着一个明显的假设,即在某一给定的温度下,分子的(平均)速率是跟压强和体积都无关的。由于分子有一定的大小,伯努利甚至曾尝试对这一定律进行(第一级)修正,他证明了在该定律表述中出现的体积 V 应该用 $(V - b)$ 来代替,这里 b 是分子的“实际体积”^①。

^① 众所周知,后来由范德瓦尔斯(van der Waals, 1873)正确地计算了这一“修正”,他证明了,对于大 V 情形, b 就等于分子“实际”体积的 4 倍。请参阅习题 1.4。

焦耳在所有气体分子的速率 c 都是相同的假设下, 首先证明了压强 P 是与分子速率的平方成正比的. 后来克勒尼希 (Krönig, 1856) 把研究向前推进了一步. 他引进了“准统计”的假设, 即在任一时刻 t , 可以把气体的六分之一看作是向着六个彼此“独立的”方向, 即 $+x, -x, +y, -y, +z$ 和 $-z$ 六个方向之一运动, 从而他导出了方程式:

$$P = \frac{1}{3} n m c^2, \quad (1)$$

其中 n 是分子数密度, m 是分子质量. 克勒尼希也提出过所有分子的速率 c 都是相同的假设, 当然, 这样他从公式 (1) 就可断定, 分子的动能应与气体的绝对温度成正比.

克勒尼希在阐明其方法的正确性时这样说道: “每个分子的运动路线必定是极其无规则的, 以致所有计算分子运动路线的尝试都将是难以实现的. 但是, 根据概率论原理, 我们可以设想用某一规则运动去取代一个完全无规的运动!” 然而, 我们必须注意到, 仅仅是因为克勒尼希模型在计算压强时采用特殊的求和形式, 所以才得出与更精确的模型所得的相同结果. 而在另外的一些问题中, 比如扩散、黏性或热传导等, 情况就不再相同了.

就在这个阶段, 克劳修斯进入了这一研究领域. 首先, 他于 1857 年导出了理想气体定律, 所采用的假设远没有克勒尼希的假设那么严格. 他摒弃了克勒尼希的两个主要假设, 而证明了方程 (1) 仍然是正确的. 当然, c^2 现在变成了分子的平均速率. 克劳修斯在随后发表的论文中 (1859 年) 引进了平均自由程的概念, 因此他就成为第一个分析输运现象的科学家. 正是在这些研究中, 他引进了著名的“分子混沌性假设”——关于分子碰撞数的假设, 这个假设后来在玻尔兹曼的不朽著作中毕竟起了突出的作用^①. 由于克劳修斯的贡献, 将微观的和统计的观点引进了物理学的理论之中, 这并非推测性的而是有决定性的意义. 因此, 麦克斯韦在为《英国大百科全书》撰写的一篇题为“分子”的科普文章中, 把克劳修斯誉为“气体分子运动论的主要奠基者”. 而吉布斯在其为克劳修斯撰写的讣告中称他为“统计力学之父”^②.

麦克斯韦被克劳修斯的论著所吸引而进入了这个研究领域. 他于 1860 年以题为“关于气体的动力学理论解说”这篇名著而崭露头角, 在该论文中, 由于他导出了著名的“分子速率分布”定律, 而使他的成就远远地超过了前辈. 这个推导建立在概率的基本原理之上, 并且很显然曾经从高斯的“随机误差分布”定律得到鼓舞. 根据“分子速率的平衡分布一旦获得, 它在分子碰撞的情

① 对于这个假设及有关论题的优秀评论, 请参阅 P. 埃伦费斯特和 T. 埃伦费斯特的论著 (P. and T. Ehrenfest, 1912).

② 有关这方面的详细论述, 请参阅蒙特罗尔的文章 (Montroll, 1963). 其中还介绍了瓦特斯顿所做的开拓性的工作 (Waterston, 1846, 1892).