

復旦大學

統計物理

盧鶴紱

一九五五年八月

引 言

在熱力學課程開始時已講過用宏觀與微觀兩種觀點來研究冷熱現象一般規律的區別。宏觀熱理論——熱力學——所取的方法特徵可以說是：

在對非吾人感觀所能覺察的物質構造不作任何假定的前提下來尋求對任一感觀可察的體系說一些有限的幾個由感覺所示的，因此可以直接量度的，能用以表示與體系的內部能量相關的確切性質的數量們之間的關係，這些關係須符合兩個完全由經驗建立起來的基本定律——熱力學的第一與第二定律。

用這種方法所得的關係自然不受物質構造的是否已知的限制；吾人對物質構造的了解是否正確並不能影響傳統的熱力學關係的成立（有效性）。因此在應用上熱力學有這樣的一種一般性。熱力學的成功在世紀末促成一些號稱唯能論的學派，他們是於這樣的宏觀熱理論，認為分子是人為的空想，因而抹殺了由於物質是處於各種運動狀態中的分子所構成的假定來研究冷熱現象的微觀理論的必要性。顯然，這一唯心學派對科學的進展起了阻礙作用。熱力學不能解決的有關冷熱的問題很多。它們必須要藉深入了解物質本質的微觀理論來研究。試先申述這一點。

舉例說，對任一單純化學體系說熱力學能推出下面一個一般的關係：

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

二 統計物理

$$\begin{aligned} &= -\tau \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 / \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \\ &= \tau V \beta^2 / \kappa \end{aligned}$$

但顯然熱力學不能給出個別體系的 $C_p, C_v, \beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ 及 $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$ 是何數值。又例，熱力學也不能解釋個別體系的熱力學平衡態方程

$$f(p, v, \tau) = 0$$

這些在熱力學中祇能靠試驗來測定。譬如，氣體的態方程經量知為

$$pV = RT + B(\tau)p + C(\tau)p^2 + \dots$$

由此可以計算 β 及 κ ，再由前式便可計算 $C_p - C_v$ ，或逕由試驗所測得的 β 及 κ 計算之。熱力學函數中也含有這種數量。例如，每克分子符合

$$\left(p + \frac{a}{v^2} \right) (v - b) = RT$$

的范德華氣體的內能及熵兩函數是

$$U = \int C_v d\tau - \frac{a}{v} + \text{常數}$$

$$S = \int C_v d \log \tau + R \log (v - b) + \text{常數}$$

內中 C_v 及其他常數都不能再計算它們是什麼。這些宏觀理論不能計算的，要靠試驗測定的數量或關係，如 C_v 及平衡態方程，都非一般地適用的，而是屬於個別體系的，為該個別體系內部異於其他體系的本質所決定的。故對它們的研究必須深入該體

系內部，由它們的已知數據探索這體系內部本質，再由這樣所探得的一般的了解回來推算導出其它各種體系的這種數量的數值或關係，期圖能預卜未知。這可以說是微觀熱理論的一個主要目標。唯物的分子理論在走向這一目標的進展中已大量地豐富了人類的知識，並為人類供給戰勝大自然改造世界的武器。

熱力學的基本定律是由經驗得來的不限於個別體系的一般性的定律。這些定律微觀地看應是來自所有物質內部的某些共同的本質。把熱力學基本定律歸根結蒂地屬於力學範疇內，使它們可以由體系內部的分子們運動狀態的一般本質上推導出來便是微觀熱理論的另一個主要目標。這目標在統計力學中達到了。這項成功鞏固了分子理論，並為走向前一目標打下必要的基礎。

微觀熱理論的另一任務是考究非平衡狀態（非靜態）過程進行之際的規律。非靜態過程即宏觀上不可逆的過程。我們知道熱力學本身是幾乎完全無法解決這一問題的。它必須直接或間接地依靠微觀理論來研究。目前各地科學家正在大力發展這可以稱作高等分子運動論的一門科學。它的已有及未來的成就亦必為人類帶來可用的知識。

上述三種微觀熱理論的主要任務的必然存在暴露出宏觀熱理論——熱力學——的祇限於形式關係的局限性，雖然它對各種體系說是具有一般性的，普遍性的。

熱力學課程開講時已說過，微觀理論與宏觀理論不同，它對物質的構造作了些假設，假定分子及分子運動的存在，把一

· 四 · 統計物理

物體看成是許多微觀客體所組成的體系，描寫這體系的微觀運動狀態便需要很多的數量，如各個分子的坐標與動量，這些數量並非吾人的感觀所能覺察，它們不能直接地個別地測量的。

那麼：宏觀理論中如熱力學裏的宏觀數量與這些微觀數量內的關係是什麼呢？這關係顯然必須存在着，否則微觀理論便不能解釋宏觀事實。這關係經例例發見是：宏觀（可直接測量的）數量是微觀（不能個別測量的）數量的平均值，即是對分子們的某些數量作統計所得的平均結果。比方說，密度便是與分子的平均濃度成正比。氣體的壓力便是分子們打到牆上平均給於單位面積上的力。說到平均值就意味著那微觀數量的無一定，有起伏。宏觀大小裏分子的數量是很大的。這時，這起伏相對地就很小，宏觀上就不能直接察見這起伏的現象。例如，在宏觀理論裏所考的體積元 ΔV 宏觀看來是很小了，而微觀時來則應是很大，即應包含很多個分子，否則，比方說， ΔV 所致宏觀的密度的變化就無意義了。一個分子的次小 $\sim 10^{-24}$ 立方厘米。在宏觀上看 $\Delta V = 10^{-9}$ 立方厘米可以說是很小了，而微觀上看比起 10^{-24} 立方厘米還是很大的。平常空氣裏 10^{-9} 立方厘米尚包含着 $\sim 10^{10}$ 個分子呢！

一物體的這在統計力學中的分子理論解釋將是分子們運動的無次序性的量度，一小塊結晶體在絕對零度時其中的原子們是有規則地排列着，且可以說是靜止的。它顯然是極有次序了。它的熵可以說是零。置此小塊於真空室中加熱直至使其化爲汽，則分子們已無紀律地彌滿全室，具有各種速度，致其坐標

與動量的範圍大為增加，即其無次序性大為增加，此時熵已大增。這是舉例說明加熱可以使熵增加。但我們也可以對這小塊做力學功，使其加速，譬如把它彈出去或射出去，碰到牆上把它碰碎。若原做的力學功相等於前例中所吸的熱能，則它碰牆時這功可變成與前例等值的內能，因此它可以同樣地化爲汽，它的熵同值地增加了。在後一例中並未吸熱，但終態是與前例相同的。熵顯然僅爲狀態所決定，故得同樣的熵增加。在這例中晶體塊的整體射出動能通過碰撞變成分子們的無紀律的運動的各種能量了。試就這段所講爲例說明宏觀過程與微觀過程的可逆或不可逆性。

考前一例中的過程：設熱是由一外界蓄熱體通過導熱所供給的。若這蓄熱體在各時刻的溫度比晶體的溫度微略大些，則汽化後若令其溫度在各時刻時均比物體的溫度微略小些，原過程就倒轉回來，原吸去的熱在前後可以說是相同的情況中送出來了，直至晶體回到絕對零度時周圍與晶體皆有效地恢復原狀，因此這樣進行的原過程可以說是可逆的。但在過程中若各時刻的內外溫度不是相差無限小時，原吸去的熱就必須在前後大不相同的情況中送出（熱不能自動地由低溫流向高溫），因此往返使外界有了改變，原過程這樣進行時就是不可逆了。

再考後一例中的過程：假若把這過程的照相映成電影，則把影片倒行所成的電影就是這過程的逆部分，但這部分在大自然中實際上未見發生，因此這過程是不可逆的。

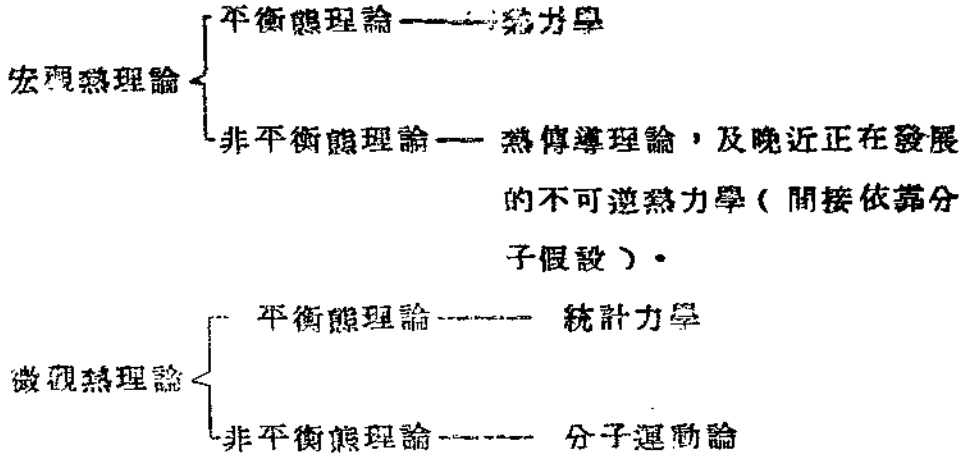
上兩段中是看各整個宏觀過程的可逆或不可逆性。微觀地

六 統計物理

看，分子的過程在經典力學的原理上應都是可逆的，祇要我們把所有分子的速度在某時刻時全部換成反方向則過程就要回演，但是顯然在大自然中這種全部回演的機會是極其微小的，實際上可以說是不会發生了。由於體系中分子數的巨大，微觀的分子過程個別地看，在經典力學上雖然是可逆的，但是它們所組成的宏觀過程的逆部分發生的機會就極其微小，使宏觀過程實際上都是不可逆了。因此，把汽凝回成結晶體不能單靠分子們的自相聚合，而必須靠與外界的相互作用使其冷卻凝結，這樣原先對晶體所做的力學功就退降成熱，傳入外界，使外界有所改變了。我們在熱力學中已熟知這就是不可逆過程的遠本特徵了。

在本世紀初，發見以經典力學為分子運動規律的經典統計力學在熱輻射的問題上遭遇嚴重的失敗，由此發見量子理論。其後又陸續發見各種現象，證實了量子理論是微觀客體——如電子，原子核，原子，分子等——所遵循的正確規律。所以正確的分體理論中必須以量子力學為基礎，但是經典力學是量子力學在客體的能量是充分大時的極限近似情況。我們將看到量子統計所給的結果在高溫度（低分子濃度）的極限情況中走向經典統計力學所給者。因此在充分高的溫度時經典分子理論仍可有效地或近似地應用着，但在很低溫度時經典理論就將完全失效，一個典型的例子就是比熱的理論了。

熱理論依其科學系統性可由下表所示的次序列出



本講義大體上原是依照歷史上發展的次序寫出的，所以沒有嚴格地依照科學系統性次序。茲已決定全面學習蘇聯先進經驗，盡量依照科學系統性次序講授，故講授次序及內容須另看教學大綱，本講義祇能作為主要參考之用，特此聲明。

一、基本概念

熱力學的特徵·唯物的原子論與唯心論的唯能論。微觀熱理論的任務·熱力學的局限性。

物質的微觀模型，宏觀量與微觀量的關係·宏觀量的統計性質，微觀過程的可逆性與宏觀過程的不可逆性·統計物理與量子論。

相宇·代表點在相宇中的運動·

統計系綜及相宇中的分佈函數·統計平均的宏觀量·

系綜的運動方程，劉維定理（相體積不變定理）。

二、平衡態的統計理論·

相宇中穩定的分佈函數；微正則系綜與正則系綜；孤立體系與孤立體系中的子系，各態歷經假設及其批判，

近獨立子系（疏耦體系）的最大機會分佈（鮑茲曼分佈）

正則系綜與馬克士威速度分佈律，鮑茲曼分佈·配分函數，溫度，熱力方程，熵，與自由能·正則系綜中平均值的滯落·

理想氣體的自由能及物態方程

實際氣體的物態方程的近似公式（第二威瑞係數）；威瑞法·

能量等分配原理，氣體的比熱，固體的比熱·

三、滯落理論

平均平方偏差與自由能的關係，密度滯落，光的散射及臨界白光·

-2- 統計物理教學大綱

布朗運動中粒子位移及速度的幾率，位移平方的平均値。
非平衡態的統計理論。

氣體分子的碰撞頻率，自由程，平衡態的平均自由程。

氣體分子碰壁數，蒸發與凝結，滲流及同位素的分離。

鮑茲曼積分微分方程，對輸運過程的應用。

稀疏氣體的輸運過程。

H定理，微觀可逆性與宏觀不可逆性的討論，熵的統計意義，對熱寂說的批判，鮑茲曼的滯落假設。

黑體輻射及量子統計物理。

金斯關於熱輻射的理論，普朗克公式及量子假設，振動子的平均能量。

固體比熱的量子理論（愛因斯坦，德拜，及鮑恩的理論）

量子統計法大要，玻色統計法及其對光子的應用，費密統計法及其對金屬中電子的應用。

統計物理學

目 錄

引 言	一頁至七頁
章 一 氣體分子運動論	1-89
§1 基本假設及其推論	1-8
習題一	9
§2a 分子速度的馬克士威分佈律及其原導出	9-15
§2b 馬克士威分佈律的實驗考證	15-18
習題二	18-19
§2c 分子碰撞對分子速度分佈的效應 與馬律的鮑茲曼導證	19-29
§2d H 定理與微觀平衡原理	29-32
習題三	32
§3 自由路程理論——分子的碰撞率， 平均自由程，碰撞截面及大小	33-40
習題四	40-41
§4 遷運現象——氣體的粘滯性，導熱性 及擴散性	41-52
習題五	52-53
§5 低壓及稀薄氣體現象——粘滯性， Langmuir-Dushman 轉盤式 分子氣壓計，導熱性，分子瀉流， 熱流逸，Knudsen 絕對氣壓計	53-63

§5a 粘滯性滑脫	53-56
§5b 極稀薄氣體的粘滯性	56-58
§5c 稀薄氣體的導熱性	58-60
§5d 分子瀉流現象	60-61
§5e 熱流逸現象	61-63
習題六	63
§6 實氣體的平衡狀態方程	64-74
§6a 范德華方程	64-70
§6b 威瑞定理	70-73
習題七	73-74
§7a 布朗運動	74-77
§7b 起伏理論	77-88
習題八	88-89
章 二 經典鮑茲曼統計力學	90-123
§1 統計力學的性質及領域	90-91
§2 正則分佈——鮑茲曼分佈律	91-99
習題九	100
§3 溫度，熵，與熱力學第二律	100-115
習題十	115
§4 能量等分配原理及氣體的熱容量	115-122
習題十一	123
章 三 吉卜法的經典統計力學	124-182
§1 系綜，系綜的分佈函數，黎奧維雷定理	124-128

習題十二	128
§2 基本統計原理，各態歷經假設，微正則與正則系綜	128-137
§3 能量等分配原理，馬克士威速度分佈律 鮑茲曼分佈律。	137-144
習題十三	144
§4 溫度，熱力學方程，熵及自由能	144-160
§5 實氣體的性質	160-170
習題十四	171
§6 起伏理論	172-181
習題十五	182
章四 達爾文—佛樂方法的統計力學及 量子統計學	183-232
§1 達爾文—佛樂統計力學的基本特徵	183-194
習題十六	191-192
§2a 由達爾文導出經典及量子統計的分佈律	194-200
§2b 用機會最大方法導出量子統計分佈律	201-204
§3 費米狄拉克及玻色愛因斯坦分佈律的應用 舉例——微弱退化與強烈退化的氣體，熱電子發射，及普朗克輻射律	204-216
習題十七	216-217
§4 熵及熱力學性質	217-222
習題十八	223

§5 結晶固體的熱容量的量子理論	223-232
習題十九	232
章五 高等氣體分子運動論大意	233-253
§1 非平衡態體系的力學描述	233-236
§2 鮑茲曼積分微分方程	235-239
習題二十	239
§3 輸運過程，Enskog 的分子性質變遷方程	239-248
§4 H 定理，平衡態的解，熵增加原理與熱寂 說，及鮑茲曼的起伏假設	248-253

章一 氣體分子運動論

§1 基本假設及其推論

§1a, 基本假設, 理想氣體的壓力, 阿攏伽奏律, 與氣體溫度的解釋。——微觀熱理論的首先而粗淺的部分就是今日所稱的氣體分子運動論。這理論在約三百年前萌芽時不過是些勇敢的假設, 直至1850年以後經克勞夏斯、馬克思威等的努力始成爲比較令人滿意而有用的理論。在這種粗簡的理論中, 有時爲推算的方便起見, 常用些簡化的假設, 但這理論的共同基本假設可以說有四個:

1. 一氣體爲由分子的個別微粒所組成; 在一單純氣體中這些分子都是一樣的。
2. 這些分子在各方向中永久運動着。
3. 氣體的壓力的絕大部分是來自這些分子的運動; 理想氣體的壓力則獨有這一部分。
4. 分子非無限小; 故彼此碰撞。

這些基本假設在今日看來已可以說是科學真理, 氣體的本質了, 不但是因爲由它所得的推論能符合宏觀的事實, 而且因爲種種事實, 如擴散, 布朗運動等等非由此即不能得到解釋。

試先考一單純氣體: 設 m = 分子的質量, n = 分子的濃度, \bar{v} = 分子的速率, p = 氣體的壓力, ρ = 氣體的密度。前三者爲微觀的數量, 後二者爲宏觀可量的數量。

由假設(1)立即看得

$$\rho = nm \quad (1)$$

在熱平衡時，附近各處的 ρ 相同，即 n (實際 \bar{n} ，但 $\approx n$) 相同

由假設(2)吾人可得如下的兩個基本推論：在熱平衡及力學平衡時，(a)氣體中任一表面的單位面積上，每單位時間由面之一邊各方向打來的分子的總數為

$$N = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad (2)$$

(b)因分子運動而起的壓力，即理想氣體的壓力為

$$p = \frac{1}{3} n m \bar{v}^2 = \frac{1}{3} \rho \bar{v}^2 \quad (3)$$

推證：各分子的 v 可不同，同一分子各時間時又可不同，但在熱力學平衡時，各地每一 v 在各方向的分佈必一樣，否則即將有宏觀上的流動了，設 dn_v 為單位容積中具有速率在 v 及 $v+dv$ 間的分子數，因各方向的分佈是一樣的，故這些分子走向在立體角度 $d\omega$ 的方向中的數應為 $\frac{d\omega}{4\pi} dn_v$ 。考氣體中與 $d\omega$ 方向成 θ 角的一面積 $d\sigma$ ；每單位時間由 $d\sigma$ 射出飛向兩錐面間立體角度

$$d\Omega = 2\pi \sin\theta d\theta, \quad (4)$$

的速率為 v 至 $v+dv$ 的分子的數應為

$$\begin{aligned} dN_{v,\theta} &= \frac{d\Omega}{4\pi} dn_v v \cos\theta \\ &= \frac{1}{2} v dn_v v \cos\theta \end{aligned} \quad (5)$$

由 $\theta = 0$ 積分至 $\theta = \frac{\pi}{2}$ 得

$$dN_v = \frac{1}{4} v dn_v \quad (6)$$

此即速率為 v 至 $v+dv$ 的分子每單位時間內由單位面積的一邊跨過該面積飛到其對邊的數；在熱力學平衡時，這個數不管

是由那邊到那邊應是一樣的，故(6)也就是每單位時間內由一邊碰到任一單位面積上具有速率 v 至 $v + dv$ 的分子的數，由 $v=0$ 積分到 $v=\infty$ ，得

$$N = \int_{v=0}^{v=\infty} dN_v = \frac{1}{4} \int_{v=0}^{v=\infty} v dn_v$$

但
故

$$\bar{v} = \frac{\int v dn_v}{\int dn_v} = \frac{\int v dn_v}{n}$$

$$N = \frac{1}{4} n \bar{v}$$

這些分子撞到一物體的表面的單位面積上給予該面積的垂動量為

$$\begin{aligned} & \iint_{v, \theta} dN_{v, \theta} m v \cos \theta \\ &= \int_{v=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi/2} \frac{1}{2} dn_v m v^2 \cos^2 \theta \sin \theta d\theta \\ &= \frac{1}{6} m \int_{v=0}^{\infty} v^2 dn_v = \frac{1}{6} n m \bar{v}^2 \end{aligned} \quad (7)$$

式中

$$\bar{v}^2 = \frac{\int v^2 dn_v}{\int dn_v} = \frac{\int v^2 dn_v}{n}$$

在熱力學平衡時，各方向射來與射去兩組分子的速率分佈必一樣，前已言及之，故每單位時間內由此單位面積射出的分子所帶去的垂動量必是與(7)相等而方向相反。故因分子運動所生單位時間在一物體表面的每單位面積上分子們所遭到的動量總改變為 $2 \times \frac{1}{6} n m \bar{v}^2 = \frac{1}{3} n m \bar{v}^2$ ，其方向則為垂直該面者（與表面平行的動量必左右抵消），依力學原理此即表面上的單位面積所作用於氣體的力，故氣體作用於表面單位面積上的力（垂直向表面）的數值亦為此，即 $p = \frac{1}{3} n m \bar{v}^2$ 。