

JY1/63/14

写在前面

在近代科学技术中，统计物理学已成为越来越重要的一门基础学科。为适应培养高等和中等科技人才的需要，作为普通中学或中等专业学校的物理与化学教师，应掌握统计物理学知识。目前有一部分中学教师，没有系统地学习过理论物理学，也不太习惯于大学教材中比较枯燥和数学化的叙述方式，考虑到这些情况，我们编写了《统计物理学初步》。本书的起点较低，重点突出，前后连贯，便于自学；也可作为师范专科学校和工科院校的有关专业教学参考用书。

本书力图从基本概念出发，由浅入深地讲清统计物理学的基本知识与基本规律。本书安排的内容和次序为：第一章统计物理学的基本概念；第二章气体分子运动论；第三章古典统计学；第四章量子统计学；第五章起伏现象。每章后面附有思考练习题，书末有习题解和必要的附录。

为使本书通俗易懂便于自学，并有居高临下和深入浅出的特点，在选材上，以气体分子运动论和古典统计学作为本书重点；在讲述方法上，强调基本概念，力求形象化，语言尽量通俗；在选例上，尽量结合中学物理中最常见的物理现象；对数学的处理，力求从简，尽可能使读者不因数学问题而分散对物理内容的注意力，对引用的数学公式，也力求随时阐明物理意义；书中还列入了部分思考练习题，读者通过练习，对重点内容和重要概念能深入理解。

书中的量子统计学，是作为统计物理的近代发展介绍给

读者,起伏现象可视为统计物理的若干应用示例。

微积分学已列入普通中学的数学教材中,用它去阐述物理内容较简练确切。因此,书中的部分论证使用了初等微积分。

为便于阅读,书中的专业术语与译名,一律从俗,遵循习惯。

水平所限,难免有缺点和错误,恳请指正。

韩爱民 留润州

1982年6月于济南

序

人类早就会将机械能转化为热来为自己服务。在1705年蒸汽机的出现，人们又把热能转化为机械运动能量来为自己服务，这在人类和自然斗争的历史上，又是一次重大的突破。

人类对于热现象的研究，第一件重要的发明是温度计，使热现象的研究建立在实验基础上。对于热的本质，在十七、十八世纪存在两种不同的看法：一种认为热是可以透入一切物体之中的不生不灭的物质；另一种认为热是一种运动的表现。伦福德经过实验和分析得出结论：热来源于运动。

1840年，焦耳研究了机械能、电能、化学能与热能之间的转换，测定了热功当量。在焦耳实验的基础上，建立了热力学第一定律。随后，经过卡诺、克劳修斯和开尔文的研究，建立了热力学第二定律。上述研究都是在归纳实验事实的基础上，建立起宏观热学理论，这种宏观热学理论通常称为热力学。

热学的微观理论是在十八世纪初才开始发展的。在1738年，伯努利导出了玻意耳定律。1860年，麦克斯韦发表了分子运动速度的分布规律，计算出了分子运动的速度。1872年，玻耳兹曼提出了H-定理，讨论了一个物理系统趋向平衡状态的自然趋势，给熵以统计的意义。1876年，玻耳兹曼又导出了气体输运方程，解释了气体的输运现象。

克劳修斯、麦克斯韦和玻耳兹曼是分子运动论的主要奠基人。他们把统计的概念引入物理学，在宏观现象与微观现象之间建立起一座联系的桥梁。1902年，吉布斯又把麦克斯

韦和玻耳兹曼创立的统计方法，推广成为系统的理论。以古典力学为基础建立的统计学，称为古典统计学。1900年，普朗克建立了量子理论，1926年，建立了量子力学。以量子力学为基础建立的统计学，称为量子统计学。

综上所述，热力学和统计物理学都是研究热现象的理论。热力学是宏观理论，统计物理学是微观理论。统计物理学的特点如下：

第一，它以原子论为基础，即认为物质由分子和原子等微观粒子组成，同时还要对这些粒子的运动规律等作出一定的假设。例如，假设这些粒子的运动服从牛顿力学规律或量子力学规律等等。

第二，在统计物理学中，描述微观粒子个体的物理量，一般是不能直接测量的。例如，不易测定某个特定分子的坐标和速度等。

第三，统计物理学的目的，是用微观粒子的运动规律来解释物质的宏观性质。也就是说，它不是预言微观粒子的个体行为，而是预言它们的集体表现。

第四，要把不易直接测定的微观粒子的个体运动和它们的集体表现(可直接测量的宏观表现)联系起来，必须用统计物理学的方法，即把宏观物理量解释为微观粒子个体物理量的统计平均值。

总之，统计物理学是从构成物质的微观粒子的运动规律出发，运用统计的方法，解释物质的宏观表现的一种物理学。所以，它更能洞察物质内在的性质和规律，在微观粒子的个体运动规律同它们的集体表现之间建立联系，因而它能使人们对物质的若干表现表现有更加深刻的内在的和本质的认识。

目 录

序

第一章 统计物理学的基本概念	1
第一节 宏观系统及其性质	1
第二节 分子系统及其特征	5
第三节 几率的概念	12
第四节 相空间	15
第五节 宏观态与微观态的关系	16
第六节 热力学几率	21
第七节 统计规律性	26
第二章 气体分子运动论	30
第一节 气体的压强	30
第二节 气体的温度与分子动能	35
第三节 气体的分子速度分布律	37
第四节 气体中的分子碰撞	50
第五节 气体中的输运现象	56
第三章 古典统计学	67
第一节 气体分子在空间的最可几分布	67
第二节 熵	71
第三节 能量分布律	77
第四节 能量均分定理	82
第四章 量子统计学	90
第一节 基础知识	90

第二节	量子态的能量分布律	94
第三节	费米-狄拉克统计	97
第四节	玻色-爱因斯坦统计	117
第五章	起伏现象	127
第一节	围绕平均值的起伏	127
第二节	气体和液体的密度起伏	128
第三节	布朗运动	132
附录 I	斯特林公式	139
附录 II	平均值	140
附录 III	积分公式	141
附录 IV	平均相对速度 $\bar{v}_r$ 的推导	145
思考练习题答案		147

第一章 统计物理学的基本概念

统计物理学从微观粒子个体的性质和运动规律出发，并且对它们的集体运用了统计学的方法。这种方法不是描述某个特定粒子的个别行为，而是描述大量这种粒子的集体行为，即统计的行为。因此，在统计物理学中，除了运用力学的若干概念和规律外，还要引进与微观粒子的集体的运动和统计规律有关的若干基本概念，作为统计物理学的理论的基础。

第一节 宏观系统及其性质

物质世界的任何一部分都可看作一个系统(或体系)。例如，一瓶气体、一杯水、一块冰、一块金属等等，都各构成一个系统。一个系统总是由一部分有限量的物质组成，因而就有一个界面，把系统和周围环境分开。系统的界面把物质分割为两部分：一部分是系统本身，处于界面以内；一部分是系统的外界，处于界面以外。系统与外界之间，通过界面可以交换物质，也可以交换热量或彼此做功。按物质与能量交换的情况不同，可将系统分为开放系统、封闭系统和孤立系统三种类型(图 1-1)；

1. 开放系统：系统与外界之间，既可交换能量也可交换物质；

2. 封闭系统：系统与外界之间，只有能量交换，却没有物质交换；

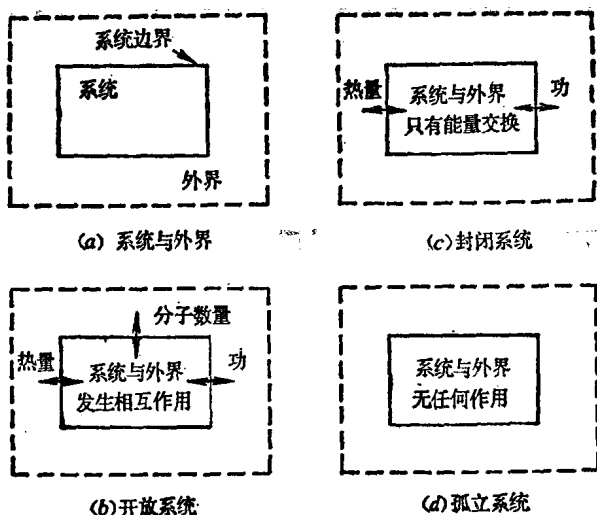


图 1-1

3. 孤立系统：系统与外界之间，既无能量交换也无物质交换。

我们把人的感官所能直接观察到的物质世界称为宏观世界，把比原子尺寸大很多的物体，称为宏观物体（或宏观系统），它们所呈现的自然现象，称为宏观现象（或宏观态）。在宏观现象的转变过程中，宏观态不断改变，我们说这里发生了宏观过程。确定或描述一个宏观态或宏观过程所需要的各种物理量，称为宏观物理量。例如，宏观物体处于某一宏观态中，就有一定的压强、温度、密度、体积、速度、势能、位置、动能和熵等等；而在宏观过程中，描述一个宏观物体的上述那些宏观物理量会随时间和位置的不同而改变。这些宏观物理量能被人的感官感知的最小变化量或变化范围，称为这些宏观物理量的宏观量度。由于宏观现象的观测和测量是粗糙的，一般

认为宏观物理量的变化是连续的。

经验表明,一个孤立系统在足够长的时间内,必定会趋向一个最终的宏观状态。在这个状态中,系统内各处的宏观性质一致而且不再随时间变化。系统出现这种情况,我们就说这个系统达到了平衡态。换句话说,当外界环境与系统本身,既没有能量交换,也没有物质交换时,宏观系统具有自动向平衡态过渡的趋势。系统达到平衡态后,系统内各部分的性质(如温度、压强等),不再随时间和位置的不同而变化。

一个孤立系统平衡时的宏观态,可以和它过去的历史无关。例如,设想在一个具有刚性绝热壁的容器中,盛有 N 个气体分子,形成一个孤立系统,其中有一隔板,将这 N 个分子局限在该容器的二分之一或四分之一空间内。不管是哪一种情况,隔板抽掉后,这 N 个气体分子系统都能达到平衡状态,而且这两种情况达到的平衡状态可以相同,和原先是哪一种情况无关(图 1-2)。推广这个例

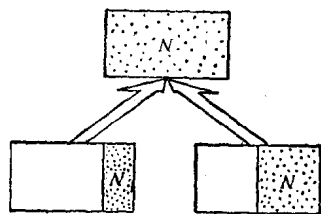


图 1-2

子,可以想象,孤立系统的同一个平衡态是可以由过去的不同非平衡态开始,经过完全不同的过程而最终达到的,也就是说,一个孤立系统平衡时的宏观态可以是和它过去的历史无关的。

宏观系统(也称热力学系)的平衡态,是由力学、热学、电学和化学的各种参量来描述的。例如,体积 V ,分子数 N ,压强 P 和温度 T 等都是描写平衡态的参量。这些参量又分为外参量和内参量。外参量描述与系统邻接的外界状态,内参量描述宏观系统本身的状态。对于宏观平衡态,外参量显然与

内参量等值。

一个系统可以由状态不同的部分组成。每个部分称为该系统的一个相。系统是由多个相组成时，称为多相系。多相系的相邻相之间也有界面，界面两侧的相，其性质一般不同。例如，一个系统是由液体及其蒸汽组成的多相系时，其液体是一个相，蒸汽又是一个相。再如，冰和水可以组成一个二相系。一个孤立的多相系若处于平衡态，则其每个相的内部性质处处均匀一致，每个相的状态可用各自的宏观物理量描述。

一个多相系内相邻部分之间处于平衡时，必定满足下列四个平衡条件：

1. 力学平衡条件：相邻部分之间，没有不平衡的力学作用。例如，相邻部分的压强彼此相等，内部与外界的压强相等。

2. 化学平衡条件：相邻部分的相同化学成分的相对浓度不随时间而变化。

3. 相平衡条件：系统内相邻的相之间的质量交换达到动态平衡。例如，由水和水蒸汽相邻而组成的系统中，水可转化为蒸汽，蒸汽同时也在转化为水，若它们互相转化的质量时相等，则达到相平衡。

4. 热平衡条件：若在系统的两相之间，或者在系统与外界之间有刚性壁隔开，则可使被隔开的相邻部分之间压强即使不等，也不会互相影响，当然更不会有物质交换。这样前三个平衡条件可不予考虑。但若隔壁材料不绝热，被隔开的相邻部分之间将有热量交换。相邻部分之间的热量交换最后终止时，则说该系统的两相之间，或者该系统与外界之间达到了热平衡。

显然，若两个系统都分别与第三个系统达到热平衡状态，

则这两个系统之间也必然达到热平衡。因此，处于热平衡的不同系统，必定有某个共同的物理性质，温度即是表征热平衡系统共有的这个物理性质的物理量。凡处于热平衡中的两个物体，都具有等同的温度。

第二节 分子系统及其特征

众所周知，通常的物质都由分子组成，分子又是由原子组成，每个原子是由一个带正电的原子核和围绕原子核运动的负电子所构成，从而使原子成为一个电中性的微观系统。任何宏观物体，它们都含有大量的分子和原子。这些分子或原子又称为微观物体或微观粒子。

微观粒子所发生的现象称为微观现象。在微观现象中，微观粒子的状态发生变化的过程称为微观过程。例如，某一分子的速度增加时，则其动能增加，这个分子动能增加的过程，称为微观过程。描述微观状态与微观过程的各种物理量，称为微观物理量或微观量。微观量的变化范围称为微观量度。

组成一些宏观系统(如气体、液体、固体)的微观粒子尽管不同，但从统计学观点来看，可以找出这些宏观系统的某些共同特点。

一、分子的特点

我们知道，一切物质都是由许多不连续的，彼此之间有一定距离的微粒——分子——所组成。分子有单原子分子，双原子分子和多原子分子。氢分子是单原子分子，氧分子和氮分子通常是双原子分子，二氧化碳分子是三原子分子，有机塑料的分子是由很多个原子组成的，又称为高分子。分子的大

小为 $10^{-10} \sim 10^{-7}$ 米。

气体很容易被压缩；液体和固体虽然不象气体那样容易地被压缩，但是它们也是可以压缩的。这些事实说明了分子间是有空隙的。当物体被压缩时，分子间的空隙缩小，因而物体的体积变小。气体分子间的空隙最大，液体次之，固体最小。

为什么液体和固体的体积都很不容易改变，而且固体还能保持自己原来的形状呢？为什么拉断铁丝，劈开木块都要用很大的力呢？这些现象说明，组成物体的分子之间有引力的作用。每一个分子都吸引它邻近的分子，同时每一个分子也受它邻近的分子吸引。

分子间的引力只有当它们很接近时才能显示出来。由于气体分子间距离较大，它们的相互作用力，在通常压强不很大的情况中，表现得并不显著。液体分子间的距离比气体小，所以分子间的引力比气体大，因而液体具有一定的体积。固体分子间的距离最小，所以分子间的吸引力最大，因而固体能够保持自己的体积和形状。

在两个分子间的引力作用下，能否使它们紧密地靠在一起呢？实验证明，这是作不到的。例如，固体和液体是很难被压缩的。实验和理论一致表明，分子靠近到一定的程度，分子间的作用力不再是吸引力而是排斥力了。

如果分子间的作用力（包括引力和斥力）用 F 表示，分子间的距离用 r 表示，则 F 与 r 的函数关系如图 1-3(a) 所示。从图中可见，当 $r \leq r_0$ 时， F 表现为斥力；当 $r > r_0$ 时， F 表现为引力；当分子间距 r 为适当值时，分子间的引力最大；当 $r = r_0$ 时，分子间的引力和斥力相等，相互抵消。分子之间既无引力也无斥力作用。在这种情况下，两个分子间的相互作用势

能最小。这时，两个分子就相对地处于平衡位置。我们要使分子离开平衡位置，就需要用力对它们做功。这个外力所作的功，转变为这两个分子间的相互作用势能。分子间的势能就要增加。分子的势能 U 与分子间距 r 的函数关系如图1-3(b)所示。在 $r=r_0$ 时，两分子间的相互作用势能最小，这时，这个双分子系统处于稳定状态。否则是不稳定状态。任何物理系统都有从不稳定状态向势能最小的稳定状态过渡的趋势。

组成物质的分子总是在不停地无规则地运动着。例如，由于空气分子不停地无规则地运动，就

使地球表面附近的大气成分趋于相同。在半导体工业的扩散工艺中，正是利用了汽态硼原子的不断运动，才使硼原子能渗透到固态的硅结晶体中去，这样制造成了具备各种导电性质的硅半导体器件。

实验表明，物体的温度与组成该物体的分子不规则运动的平均速度密切相关。分子不规则运动的平均速度越大，则该物体的温度越高，即该物体越热。因此，分子的这种不规则运动常被称为热运动。

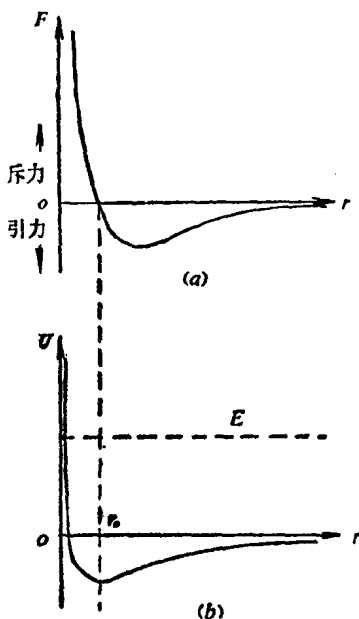


图 1-3

二、理想气体分子模型

由大量分子组成的各种物质,有气态、液态和固态三种聚集态,其中气态的表现最为简单,对它的研究较早,理论也较完整。

实验指出,在温度较高和压强较低的情况中,气体的压强 p , 体积 V 和克分子数 ν 这三个状态参量之间,有如下简单关系:

$$pV = \frac{N}{N_0} RT = \frac{M}{\mu} RT = \nu RT \quad (1-1)$$

式中 R 为气体常数, T 为热力学温度, M 和 N 分别为气体的总质量和总分子数, μ 和 N_0 分别为 1 克分子 (1 摩尔) 气体的质量和分子数。(1-1) 式称为理想气体状态方程。实际气体的状态方程与这个方程稍有不同,但高温低压时的实际气体,其分子激烈运动,且分子间隔很大,分子间的互相作用可忽略时,也满足方程(1-1)式;满足(1-1)式的气体,称为理想气体。我们所假想的理想气体是这样一种气体,它的气体分子是没有几何大小,不占空间的一个几何质点,分子间没有相互作用力。

实验指出,在低温和高压时,气体可转化为液体或固体。反之,在通常情况下,固体或液体状态的物质,保持一定的体积、形状或表面积;如要把它们分离为气体状态,外力需作很大的功。这表明液体或固体中的分子间吸力很大,不易分开。气体分子总会自发地占满整个容器的空间。这表明气体中分子间距很大,分子间的引力很小。我们假想有这样一种气体,这种气体分子之间完全没有作用力存在,我们改变这种气体的体积时,不需要因克服分子间的作用力而消耗外力的功。这也是理想气体的特征之一。

如上所述,我们得到了一种理想气体的分子模型:气体分子可作为一个几何质点看待,且分子间没有任何作用力存在。只有这样的理想气体才服从(1-1)式所给出的规律。

在讨论理想气体中的分子运动规律时,也可将分子看作是完全弹性的刚性球:在不接触时,彼此之间没有作用力,而在接触时,则发生弹性碰撞,这种弹性碰撞的规律完全服从古典牛顿力学的规律。理想气体的分子和容器壁的碰撞也完全是弹性的。这样的一种模型,使得关于气体分子运动的讨论简化了。

综上所述,我们所设想的理想气体分子模型,包含下列几点特征:

1. 分子本身的大小比起分子间的平均距离小很多,可以忽略不计;

2. 由于分子间的平均距离较大,除在分子碰撞瞬间外,分子间的作用力可以忽略。分子所受的重力通常也可略去。

3. 把分子看作很小的弹性球,分子与器壁间的碰撞也完全是弹性的。

4. 在气体平衡状态中,气体各部分的密度恒定。所以,可以假定分子沿各个方向运动的机会是均等的,即在任一时刻沿任一方向运动分子个数相等,大量分子的速度在任一方向分速度的平均值也应该相等。

利用上述的理想气体分子模型,可以比较方便地讨论气体分子的运动规律。将这种理想模型稍加修正,可以适用于讨论固体分子和液体分子的运动规律。很显然,若认为分子为一几何质点,则在考虑它的运动时,只需讨论其平移运动;若分子不是一几何质点,而是具有一定形状的刚体,则除平移外还须考虑其转动;若考虑的是在固体中运动的分子,则固体

分子应有在自己平衡位置附近的振动。

三、分子运动的混沌性

实验指出,若盛有气体的容器的外界条件均匀而且不变,则容器内各部分气体的密度、温度和压强等是均匀一致的。例如,盛气体的容器与外界没有质量、热量或其他形式能量的交换,重力场对容器中气体分子的影响也可以忽略时,则容器中的气体分子处处密度相等,而且分子的运动以及其他形式的表现也是均匀一致的。换句话说,对于容器中的一个气体分子,它可以出现在容器中的任一部分,它可以在容器的任何位置处,并且在任一瞬间,容器中各部分的气体分子运动情况也应该是相同的。例如要维持容器内分子分布的均匀性,容器中某一部分有些分子沿某一方向运动,必然同时有同样多的分子沿反方向运动。就某个特定分子而言,它究竟要向哪个方向运动,完全是任意的。

既然容器中分子的位置和运动方向是任意的,则它们就可能彼此互相碰撞。任意两个分子碰撞后,其速度的大小和方向可以完全不相同。因此,在任意瞬间,容器内各处的气体分子的速度有任意的方向和大小,但这些分子的速度在各个方向中的平均值却相等。



总之,若忽略重力场的作用,容器内的气体分子的速度可以有任意大小和方向,可以占有容器内的任一空间位置,而且分子的速度与分子所在的位置没有任何联系。气体分子运动的这种特征,即称为气体分子运动的混沌性。也就是说,气体分子的运动是杂乱无章的、无序的或者说是混沌的。

液体分子间的距离比较小,相互作用力比较大,因而液体分子不能象气体分子那样自由地运动,充满整个容器空间。每一个液体分子在周围分子的作用下,只能在其平衡位置附近

振动及转动,而这个平衡位置又只能在液体内部缓慢地移动。然而,液体分子在平衡位置附近振动及转动的方向和频率,以及液体分子缓慢移动的方向和速度则是任意的,无规则的。也就是说,液体中的分子除了作无规则的振动及转动外,还可以缓慢地从液体中的一处移动到液体中的另一处,这就是液体分子运动的混沌性。

固体中分子间的距离更小,分子之间有强大的相互作用力,因此固体中绝大多数分子只能在其平衡位置附近作微小的振动,只有极少数动能特别大的分子,才能在其他分子间作无规则移动。也就是说,固体分子一般不能离开其平衡位置自由移动,只能在其平衡位置附近作微小的无规则振动。固体分子振动的方向和频率是任意的,这就是固体分子运动的混沌性。

四、物质系统中分子的大量性

统计物理学研究的对象具有大量性的特征。它不是研究个别分子的个别特征,而是研究有大量分子的系统所表现出来的特征。

阿伏伽德罗常数表示,一个克分子量的气体中,含有约 6×10^{23} 个分子。研究的对象中既包含如此多的分子,就不可能象一般的牛顿力学研究个别物体那样,列出每个分子的运动方程,再根据每个分子的初始条件,来求解每个分子的运动方程,从而来预言气体分子的运动规律。这是因为要测定每个分子的初始条件是不可能的,另外,有大量分子存在,它们彼此之间每时每刻互相碰撞,要列出每个分子的运动方程,是不可能的。即便能列出方程,对 1 克分子气体来说,将有 6×10^{23} 个运动方程联立,并需有 6×10^{23} 个对初始条件才能求出确定的解。这一计算工作的繁复,几乎无法想象。即便