
统计物理基础

祁祥麟 编



中国铁道出版社

统计物理基础

祁祥麟 编

中国铁道出版社
1992年 北京

(京)新登字063号

内 容 简 介

本书系统地介绍了统计物理的基本概念、基本理论和基本方法,注意阐明基本概念和基本规律的物理涵意,应用举例颇多,涉及面较广。全书包括:统计物理的基本概念、近独立子系统的经典统计、近独立子系的量子统计、系综理论、涨落、非平衡态统计以及十四个附录。

统 计 物 理 基 础

祁祥麟 编

中国铁道出版社出版、发行

(北京市东单三条14号)

责任编辑 江新锡 封面设计 郝永祺

各地新华书店经售

北京东华印刷厂印

开本: 787×1092毫米1/32 印张: 9.5 字数: 215千

1992年4月 第1版 第1次印刷

印数: 1—2000册

ISBN7-113-01205-1/O·37 定价: 5.65元

前 言

本书是以笔者多年来为工科学子讲授统计物理所编写的讲义为基础，根据工程技术的需要修改补充而成。

本书在内容编排上，采用易被初学者接受的理论体系，并注意前后连贯、相互呼应。在问题讲述上，注意物理概念的引入和物理图象的描述。力求做到物理思想鲜明，物理图象清晰。注意阐明基本概念和基本规律的物理涵意；注意阐明各种统计的联系和区别。在理论应用上，尽量结合工程实际，并力求教给处理问题的方法。在数学处理上，只要求读者具有初等微积分的知识，尽量不用较深的数学；难以避免的广义积分和超越方程等，都在附录中给出了简明易懂的讲述，力求使读者不致因数学问题而带来学习上的困惑和分散对物理问题的注意力。

本书起点较低，力求做到深入浅出，重点突出，论述清晰易懂，便于初学者顺利地阅读和理解。

限于笔者水平，错误和欠妥之处在所难免，恳请读者指正。

祁祥麟

1989年12月

目 录

引 言	(1)
第一章 统计物理的基本概念	(3)
§ 1 统计规律性	(3)
§ 2 概 率	(5)
§ 3 统计平均值	(10)
习 题	(15)
第二章 近独立子系的经典统计	(16)
§ 1 粒子相空间	(17)
§ 2 统计假设	(23)
§ 3 麦-玻分布律	(24)
§ 4 热力学参量和热力学基本方程	(33)
√ § 5 气体分子速度分布律与速率分布律	(40)
√ § 6 气体分子速度分布律与速率分布律 的应用	(44)
§ 7 粒子系在有势场中的密度分布	(55)
§ 8 气体的介电系数	(57)
√ § 9 能量均分定理	(60)
√ § 10 气体和固体的热容	(62)
§ 11 瑞利-金斯公式“紫外灾”	(67)
习 题	(70)
第三章 近独立子系的量子统计	(73)

§ 1	微观粒子的特征	(74)
✓§ 2	费-狄分布律	(76)
§ 3	金属的热电子发射	(90)
§ 4	金属的接触电势差	(93)
§ 5	半导体的电导率	(94)
§ 6	白矮星	(100)
§ 7	热力学参量和热力学基本方程	(105)
✓§ 8	费-狄分布律与麦-玻分布律的 关系	(108)
§ 9	气体热容的量子理论	(110)
§ 10	固体热容的量子理论	(116)
✓§ 11	玻-爱分布律	(123)
§ 12	玻色气体的凝结	(128)
✓§ 13	黑体辐射的量子统计诠释 光子 气体	(133)
✓§ 14	声子气体	(140)
§ 15	自发辐射与受激辐射	(142)
§ 16	三种统计分布的比较	(145)
习 题		(149)
第四章	系综理论	(151)
§ 1	系统相空间	(151)
§ 2	统计系综 刘维定理	(157)
§ 3	三种系综 等概率原理	(163)
§ 4	正则系综的热力学参量和热力学基本 方程	(179)
§ 5	玻耳兹曼关系 熵增定理	(188)
§ 6	实际气体的状态方程	(189)

§ 7	巨正则系综的热力学参量和热力学基本方程	(195)
§ 8	近独立子系的统计分布	(202)
习 题		(208)
第五章	涨 落	(211)
§ 1	围绕平均值的涨落	(211)
§ 2	布朗运动	(216)
§ 3	电路中的电涨落	(221)
习 题		(228)
第六章	非平衡态统计	(229)
§ 1	气体输运过程的初级理论	(229)
§ 2	玻耳兹曼积分微分方程	(241)
§ 3	玻耳兹曼方程	(250)
§ 4	金属的导电性和导热性	(251)
§ 5	H 定 理	(258)
习 题		(269)
附 录		
附录一	斯特令公式	(271)
附录二	积分 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-y^2} dy$ 的计算	(271)
附录三	积分 $\int_0^{\infty} e^{-bx^2} x^n dx$ (n 为零或正整数) 的计算	(272)
附录四	双原子分子的能量	(274)
附录五	费米能级和费米子的平均能量	(277)
附录六	积分 $\int_0^{\infty} \frac{x^{n-1}}{e^x-1} dx$ ($n = 4, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$) 的计	

算.....	(280)
附录七 辐射能密度 u 与辐射本领 e 之间的 关系.....	(282)
附录八 方程 $5e^x - xe^x - 5 = 0$ 的解.....	(283)
附录九 半径 R 的 n 维球的体积	(285)
附录十 Γ 函 数.....	(286)
附录十一 扩散方程的解.....	(287)
附录十二 $\overline{U^2} = \frac{2\pi}{\tau} \int_0^\infty U(\omega) ^2 d\omega$ 的证明.....	(289)
附录十三 弛豫时间与电子连续两次碰撞间的 时间的关系.....	(290)
附录十四 积分 $K_n = \int_0^\infty \lambda e^n \frac{\partial F}{\partial e} de$ 的计算.....	(292)

引 言

讨论有关热现象的理论有二：一是宏观理论，即热力学；一是微观理论，即统计物理学。

热力学是以人们长期实践总结、归纳出的几条基本定律为基础，应用演绎方法，得出物质的各种宏观热性质。因而它具有高度的可靠性和普遍性。但是，由于热力学理论没有涉及物质的微观结构，因而根据热力学理论不可能导出具体物质的具体特性。例如，根据热力学不可能导出物质的状态方程、热容公式等。在热力学中物质的具体特性只能通过实验来确定。

统计物理学则是从物质结构的观点出发，根据经典力学或量子力学的规律，应用统计方法，对构成物质的粒子的微观量求统计平均得出物质系统的宏观性质，从而揭示有关热现象各种规律的本质。统计物理能处理比热力学更广泛的现象。

统计物理的理论包括三个部分：

第一部分是平衡态的统计理论。这是统计物理发展比较完善的一部分，它根据普遍的（经典或量子）力学规律，应用统计方法，从理论上导出了热力学基本定律，并给予了统计性的解释。在对物质结构采用一定的模型后，从理论上导出了物质的状态方程和热容公式等。因而这部分理论极其基本、普遍。这部分理论通常称为统计力学或统计热力学。

第二部分是涨落理论。这部分主要讨论系统在平衡态附近的涨落现象和规律。由于物质的宏观性质是大量微观粒子运动的统计平均，因而统计物理能成功地解释热力学不能说明的涨落现象。

第三部分是非平衡态的统计理论。这部分讨论物质处于非平衡态的性质以及从非平衡态过渡到平衡态的过程。

但是，由于统计物理对物质结构采用的是简化模型，这些模型只是物质实际结构的近似描写，因而从这些模型和假设出发得到的理论只能近似反映物质的性质。

统计物理在现代科学及工程技术中有广泛的应用。下面举几例说明。例如，在热工和致冷机械中，是用气体或蒸汽作为工作物质的。为了作出合理的设计，必须掌握热容、熵等热力学参量的精确数据，而这些数据是根据对物质进行光谱分析的结果应用统计物理计算得出的。又如，导电性、导热性等是金属和半导体的重要性质，这些性质对研究金属和半导体材料以及制造半导体器件具有重要意义。这些性质的理论研究是应用统计物理来完成的。在低温下，一些金属和化合物呈现超导性，目前正积极进行高温超导的研究，超导材料现已应用于科学实验和生产实践中。超导的研究以及探索新的超导材料都要应用统计物理。激光技术已广泛应用于科学与工程技术的各个领域，激光的基本原理要用到统计物理。电子仪器的噪声是现代无线电技术中的重要问题，应用统计物理的涨落理论可以揭示产生噪声的原因，从而找出抑制噪声的方法。

本书着重阐述统计物理的基本理论并讨论一些简单应用。

第一章 统计物理的基本概念

§ 1 统计规律性

我们知道，任何宏观物质都是由大量微观粒子（分子、原子、电子、……等的总称）所组成，统计物理研究的对象就是大量微观粒子所组成的宏观物质系统。如果我们研究单个或者少数几个粒子的运动，应用力学的方法，列出粒子的运动方程，然后求解方程，便可以得到粒子的运动规律。但是，我们现在的任务是要从物质的微观结构和运动来阐明物质系统的宏观性质及其变化规律，单纯用力学方法就不够了。因为宏观物质系统中包含的微观粒子非常多（例如， 1cm^3 的气体在标准状态下约有 2.7×10^{19} 个分子），粒子间的相互作用又非常复杂，我们不可能列出所有粒子的运动方程。更重要的是，因为物质的宏观性质与微观粒子的运动之间的关系不是简单机械累积的关系。因此，即使我们能够列出所有粒子的运动方程并求出解，还是不能说明物质的宏观性质。例如，气体在平衡态下的性质与组成气体的分子最初以什么方式进入容器毫无关系，即使知道每个分子的初态，解出了运动方程并把它们叠加起来，也反映不出如温度、压强等气体的宏观性质。就是说，对大量粒子组成的系统，单个粒子的运动规律已成为非本质的了，本质的是大量粒子的集体平均行为。这种建立在（经典或量子）力学规律基础上，而又与力学规律有本质差别的大量粒子集体运动的

规律性，叫做统计规律性。基于这种规律性，统计物理研究问题的方法不是去追究单个粒子运动的细节，而是通过对系统微观运动的分析，找出系统微观运动与宏观性质的联系。这种方法叫做统计方法。

由于系统内粒子的大量性和粒子运动的无规则性，使得宏观条件无法控制这种瞬息万变的系统的微观运动状态。例如，在某一宏观条件下，某一时刻系统内某个粒子究竟处于何种运动状态完全是偶然的，整个系统处于何种微观运动状态也是偶然的。我们只能说它可能处于某种状态，而不能说它一定处于某种状态。但是，各种运动状态都有一定的出现的可能性，而且，只要宏观条件一定，系统最可能出现哪种状态则是必然的。大量偶然性中蕴藏着必然性是统计规律的重要特征。为了对某种状态出现的可能性大小进行量度，便引入了概率的概念。

统计规律与力学规律是自然界中存在的两种客观规律，两类不同的因果关系，二者有本质的差别。力学规律是在给定的初始条件下在某一时刻物质系统必然处于某一确定的运动状态，可见力学规律中因果律是必然的、绝对的。但在统计规律中因果律只能是或然的、随机的。

统计规律一个重要特点是在一定宏观条件下的稳定性。例如，气体分子速率的统计分布，只要气体内分子的数目足够多，在保持气体温度恒定这一宏观条件下，无论个别分子怎样运动，大量分子集体，速率遵守麦克斯韦 (J.C. Maxwell) 分布^①，这便是统计规律的稳定性。统计规律的另一重要特点是统计规律永远伴随着涨落现象。例如，按照麦克斯韦速率分布律算出的，分布在某一速率区间内的分子数的统

① 见第二章 §5。

计平均值，即表示的是许多次具体情况下计得的分子数的平均值，而分布在某一速率区间内的分子数的实际值在某一瞬时可能比这个平均值多，在另一瞬时又可能比这个平均值少。这种实际数与平均数有偏差的现象叫做涨落现象，又叫起伏现象。由于描述微观运动状态的微观量的取值具有随机性，这就必然使得描述系统相应性质的宏观量有机会取不同于统计平均值的数值，可见涨落现象是随机性的必然结果。实际上，一切与热运动有关的宏观量（如压强、温度、密度等）的数值都是统计平均值，就是说，在任一给定时刻或在宏观系统中任一给定的局部范围内所观测到的宏观量的实际值，一般说来都是与统计平均值有偏差的。涨落现象与统计规律总是紧密联系、永远相伴、不可分割的。这正反映了大量事件的必然性与个别事件的偶然性之间相互依存的辩证关系。我们既不能因为有涨落现象而否定或轻视统计规律，也不能因为有统计规律而否定涨落现象，只有这样，才能如实地反映客观实际。

§ 2 概 率

根据统计规律的特点，统计物理研究问题必然要用到概率。这一节我们介绍概率的概念及概率的几个基本性质。

一、概率的定义

任何现象都是在一定条件下发生的。如果某一现象在某种条件下可能出现，也可能不出现，则这类现象就叫做随机现象。我们把随机现象的每一种表现或结果叫做随机事件，

也叫或然事件。例如投掷一颗骰子^①，有六种随机事件，因为我们不能肯定那一面一定向上，而只能说那一面向上的可能性有多大。这就需要用一个数来定量描述随机事件发生的可能性的大小，这个数就叫做随机事件的概率。

通常把发生随机事件 A 的次数 N_A 与实验总次数 N 之比叫做事件 A 的频率。实践表明，实验次数越多，频率就越接近于一个确定值。于是定义随机事件 A 的概率为

$$P_A = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_A}{N} \quad (1)$$

把上述概率的定义用到统计物理中，就是某个能够处于不同物理状态的系统，在保持外界条件不变的情况下，如果 N 次测量中系统处于第 i 个状态的次数为 N_i ，则状态 i 出现的概率就为

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} \quad (2)$$

如果物理量 u 是系统状态的单值函数，每个状态对应于该物理量的一个完全确定的值 $u_1, u_2, \dots, u_i, \dots$ 等。当测量该物理量时，在 N 次测量中它的值等于 u_i 的次数为 N_i ，则 u 取值 u_i 的概率也是式(2)。

也可以把式(1)推广到用实验的时间来表示。设观测的总时间为 T ，每 Δt 时间观测一次，则观测的总次数为

$$N = \frac{T}{\Delta t}.$$

设实验结果发现该系统处于状态 i 的总时间为 t_i ，

则该系统处于状态 i 的次数 $N_i = \frac{t_i}{\Delta t}$ 。如果观测的时间足够

① 骰子是某种材料制成的一个质量均匀的正立方体，它有六个面，各面上分别标有记号1、2、3、4、5、6。

长，则系统处于状态*i*的概率就为

$$P_i = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{N_i}{N} = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{t_i}{T} \quad (3)$$

可见，系统处于状态*i*的概率，系统状态单值函数u取值u_i的概率或观测到系统处于状态*i*的时间的概率都是相同的概念。以后的讨论我们都认为*N*、*T*非常大，为了简化书写，概率式中都略去极限符号。如果在实验过程中各个结果出现的机会均等，叫做等概率性。等概率的每个事件出现的概率与时间无关，例如在掷骰子的实验中每次实验的可能结果有六个，每个结果出现的机会均等，且这种机会与时间无关。因而概率可用 $P_i = \frac{N_i}{N}$ 计算。还要说明，在物理上确定系统处于某一状态的概率不一定都要通过测量，有的情况可以根据系统的特性导出。

如果系统状态的变化是连续的，则在某一状态区间*i*—*i* + *di*内的概率*dP* (*i*) 与*di*成正比，即

$$dP(i) = \rho(i) di \quad (4)$$

式中比例系数ρ(i)叫做概率密度，它是状态*i*的函数。如果*i*是一个物理量，例如速度、温度等，则ρ(i)就是速度、温度的函数，故ρ(i)又叫做概率分布函数。统计物理的重要工作之一，就是设法求出某系统在某种条件下状态的概率分布函数。

二、概率的基本性质

1. 由概率的定义可以立即得出，事件*A*的概率一定满足下列关系

$$0 \leq P_A \leq 1$$

2. 一定条件下必然发生的事件叫做必然事件。例如，标

准大气压下，水温达到 100°C 时必然沸腾，就是必然事件。
一定条件下一定不会发生的事件叫做不可能事件。例如，在常温下焊锡熔化就是不可能事件。显然，必然事件的概率等于1，不可能事件的概率等于零。

3. 概率加法定理

有若干个事件，如果在一定条件下不可能同时有两个事件发生，叫做互斥事件。例如，掷一颗骰子的一次实验中，出现“1”（事件 A_1 ），便不会出现其余五个数（事件 A_2 、 A_3 、 A_4 、 A_5 及 A_6 ）。即在一次实验中，这六个事件不可能有两个事件同时出现，这六个事件就是互斥事件。

多个互斥事件和的概率等于各事件概率的和。这就是概率加法定理。证明如下：

设实验次数 N 极大，并设互斥事件的总数为 s ，事件 A_i 发生的概率为 P_{A_i} （ $i = 1, 2, \dots, s$ ）。则事件 A_1 发生的次数为 $P_{A_1} \cdot N$ ，事件 A_2 发生的次数为 $P_{A_2} \cdot N$ ，…、事件 A_r 发生的次数为 $P_{A_r} \cdot N$ （ $r < s$ ）。

由于诸事件是互斥的，所以事件发生的总次数

$$N_A = P_{A_1} \cdot N + P_{A_2} \cdot N + \dots + P_{A_r} \cdot N$$

由概率的定义即得互斥事件和的概率

$$P_{A_1 + A_2 + \dots + A_r} = \frac{N_A}{N} = \sum_{i=1}^r P_{A_i} \quad (5)$$

于是得证。

显然， $P_A > P_{A_1}$ 或 P_{A_2} …或 P_{A_r} 。这是因为要求发生的事件范围扩大了，条件放宽了，所以出现的可能性变大了。

4. 概率的归一化

如果式（5）包含所有互斥事件，则属于必然事件，故总概率应等于1，即

$$P_A = \sum_{i=1}^s P_{Ai} = 1 \quad (6)$$

这是离散事件的归一化条件。如果事件是连续，则归一化条件为

$$P(A) = \int dP(A) = \int \rho(A) dA = 1$$

5. 概率乘法定理

有若干个事件，如果在一定条件下，其中任一事件的发生不受其它任一事件的影响（即诸事件可以同时发生），就把这些事件叫做独立事件。例如，在一瓶理想气体中，某一体积元 dV 内可以容纳许多分子，某个分子是否出现在体积元 dV 内与别的分子是否出现在同一体积元内无关，互不影响，相互是独立的。

多个独立事件同时发生的概率等于各事件概率的积。这就是概率乘法定理。证明如下：

设实验次数 N 极大，并设独立事件的总数为 s ，事件 A_i 发生的概率为 P_{Ai} （ $i = 1, 2, \dots, s$ ）。

第一个事件即事件 A_1 发生的次数仍为 $P_{A1} \cdot N$ ，因为要第二个事件即事件 A_2 同时发生，则在次数为 $P_{A1} \cdot N$ 的实验中第二个事件发生的次数应为 $P_{A2} \cdot (P_{A1} \cdot N)$ 。照此继续分析下去，则得所有 s 个独立事件同时发生的次数应为

$$N_s = P_{A1} P_{A2} \dots P_{As} N$$

由概率的定义得： s 个独立事件同时发生的概率为

$$P_{A1, A2, \dots, As} = \frac{N_s}{N} = \prod_{i=1}^s P_{Ai} \quad (7)$$