

高等学校试用教材

统计物理学

熊吟涛 编

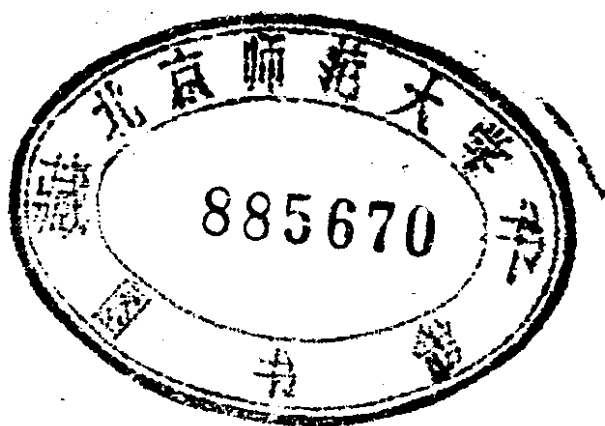
人民教育出版社

高等学校试用教材

统计物理学

熊吟涛 编

JY1/63/03



人民教育出版社

本书是根据编者在武汉大学物理系讲授统计物理学的讲义改编的。全书分六章,包括统计物理学的基本原理,平衡态的经典统计理论和量子统计理论概要,涨落理论,非平衡态统计物理的简单理论和一般性理论。本书前五章包括了现行《热力学与统计物理学》教学大纲统计物理学部分的内容,第六章是教学大纲以外的参考材料。

本书可作为综合大学物理系各专业《热力学与统计物理学》课程统计物理学部分的试用教材,也可作为师范院校物理系的试用教材或教学参考书,高等工业学校相近专业也可选用。

高等学校试用教材

统计物理学

熊吟涛 编

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京新华印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 8.75 字数 210,000

1981年12月第1版 1982年6月第1次印刷

印数 00,001—15,500

书号 13012·0697 定价 0.83 元

目 录

绪论	1
第一章 统计物理学的基本原理	5
§ 1 物质的微观结构	5
§ 2 宏观量的统计性质	6
§ 3 相宇	11
§ 4 统计系综	16
§ 5 刘维定理	18
§ 6 统计平衡条件和稳定系综	23
习题	25
第二章 平衡态的经典统计理论	27
§ 1 微正则系综	27
§ 2 正则系综	28
§ 3 热力学公式	30
§ 4 正则系综中的涨落	35
§ 5 近独立子系的分布	38
§ 6 麦克斯韦速度分布定律	42
§ 7 气体在重力场中的密度分布	46
§ 8 能量均分定理	48
§ 9 气体比热容的经典理论	49
§ 10 固体比热容的经典理论	53
§ 11 巨正则系综	55
§ 12 三种系综之间的关系	63
§ 13 实在气体的物态方程	67
习题	71
第三章 平衡态的量子统计理论概要	74
§ 1 量子力学的基本知识	74
§ 2 量子统计理论大意	82
§ 3 近独立子系的分布	85

§ 4	近独立子系分布的另一种推导方法	94
§ 5	玻耳兹曼分布律的适用范围	97
§ 6	气体比热容的量子理论	99
§ 7	固体比热容的量子理论	105
§ 8	顺磁物质的磁性	114
§ 9	辐射场——光子气体	117
* § 10	声子气体	122
§ 11	玻色气体的性质	125
§ 12	费密气体的性质	132
* § 13	铁磁性与合作现象	137
	习题	145
第四章	涨落理论	147
§ 1	围绕平均值的涨落	147
§ 2	光的散射	152
§ 3	布朗运动理论	154
§ 4	布朗运动和测量仪器的灵敏度	162
§ 5	振荡电路中的电涨落	163
§ 6	涨落的相关性	168
* § 7	不可逆过程与翁萨格倒易关系	175
	习题	180
第五章	非平衡态统计物理的简单理论	182
§ 1	气体分子的碰撞频率	183
§ 2	气体分子的平均自由程	189
§ 3	玻耳兹曼积分微分方程	191
§ 4	金属的导电性和热传导	196
§ 5	H 定理	207
	习题	212
*第六章	非平衡态统计物理的一般性理论	214
§ 1	刘维方程	214

注：目录中标以 * 号的章、节为参考内容。

§ 2	分布矢量·····	217
§ 3	分布矢量随时间的演化·····	222
§ 4	相关函数·····	227
§ 5	相关性力学·····	231
§ 6	刘维方程的形式解·····	238
§ 7	预解算符·····	242
§ 8	真空和相关性·子力学概念·····	244
§ 9	关于不可逆性的分子运动论的方案·····	250
§ 10	不可约演化算符和主方程·····	255
§ 11	分布矢量的动力学分量·····	259
§ 12	一般的动力学方程·····	263
§ 13	平衡态·····	267
§ 14	几点简单的说明·····	269
参考书目 ·····		271

绪 论

(一) 统计物理学研究的对象

统计物理学是从物质的微观运动来阐明物质的宏观热性质的科学。宏观系统是由大量的微观粒子组成的, 统计物理学研究的对象就是大量微观粒子所组成的系统。如果我们研究单个微观粒子的运动, 或者研究少数几个粒子的运动, 那么可以应用力学的方法, 列出粒子的运动方程, 然后求解运动方程, 便可得到粒子运动的规律。然而, 如果我们要从物质的微观运动来阐明物质的宏观性质, 则单纯的力学方法便不适用了。首先, 因为宏观物质中所包含的微观粒子非常多, 粒子之间的相互作用又非常复杂, 我们不可能列出所有的微观粒子的运动方程, 即使列出了所有微观粒子的运动方程, 也不可能求解; 另外, 更重要的是, 因为物质的宏观性质和微观粒子运动之间的关系不是简单的机械累积的关系, 因此, 即使我们能够列出所有微观粒子的运动方程并求出它的解, 还是不能由此说明物质的宏观性质。实验事实和理论分析都说明, 物质的宏观性质是微观粒子运动的平均性质, 物质系统的宏观量是相应的微观量的统计平均值。因此, 在统计物理学中, 便是按照微观粒子运动的力学规律, 并采用统计的方法, 来揭示物质系统的宏观性质。

(二) 统计物理学和热力学的关系

统计物理学和热力学都是关于热现象的科学的科学, 但是, 统计物理学和热力学是用不同方法来阐明热现象的规律的。

热力学是热现象的宏观理论。热力学的基础是由大量实验事实总结出来的三个基本定律。在热力学理论中,我们完全不涉及物质的微观结构,不引进任何假设和模型,而是从三个基本定律出发,通过严密的逻辑推理来揭示出物质的宏观热性质。因此,热力学理论具有高度的普遍性和可靠性。热力学理论的普遍性在于,它对任何物质系统都适用,就是说,不论是气体、液体,固体乃至于辐射场,也不论物质的化学性质如何,它的宏观热性质都遵守热力学的规律,都可用热力学方法来进行研究。热力学理论的可靠性表现在它所得出的结果都能与实验相符合。

然而,热力学理论也有一定的局限性。热力学理论的局限性表现在两个方面。第一,热力学理论对具体物质的某些特性不能提供其理论。例如,我们不能从热力学理论导出物质的物态方程,也不能导出物质的比热容公式。在热力学中,象物态方程和比热容这样一些性质,只能由实验来确定,而对这些性质的本质不能作出说明。第二,由于物质的宏观性质是微观粒子运动的平均性质,所以物质的宏观性质必然会出现涨落现象,这种涨落现象可以在光的散射和布朗运动等现象中观察出来。热力学理论没有涉及物质的微观结构,因而对于说明涨落现象完全无能为力。

统计物理学是热现象的微观理论。上面已经指出,在统计物理学中,我们把物质的宏观性质作为大量微观粒子运动的平均性质,因而统计物理学能够成功地解释涨落现象,揭示涨落现象的规律。同时,在统计物理学中,对物质的微观结构采取一定的模型后,便能从理论上导出物质的物态方程和比热容公式等。因此,统计物理学可以消去热力学的一些局限性。

(三) 统计物理学的内容

统计物理学的内容分为三个部分。第一部分是平衡态的统计

理论。在这一部分中,应用微观粒子运动的力学规律和统计方法,可以导出热力学的三个基本定律,并给予热力学定律以更为深刻的意义。这一部分通常被称为统计力学或统计热力学。物质的物态方程和比热容理论等也属于这一部分。第二部分是平衡态的统计理论。这一部分讨论物质在平衡态的性质以及从平衡态过渡到平衡态的过程。近年来,平衡态的统计理论有了很大的发展,是当前统计物理学研究中的主要课题。第三部分是涨落理论。这一部分讨论物质系统宏观性质的涨落现象及其规律。

由以上所述可知,统计物理学是比热力学更为深刻的理论,它能解决热力学所不能解决的一些问题。然而统计物理学理论也有局限性。统计物理学对物质的微观结构采用一些模型,在某些问题中,我们所采用的物质结构模型只是物质实在结构的近似代表,在这种情况下,统计物理学理论的结果只能近似地反映物质的实在性质。

(四) 统计物理学在物理学中的地位以及在生产技术中的应用

统计物理学是一门基础科学,它在物理学的各个部门中以及生产技术中都有广泛的应用。

在热工机械和冷冻机械中,都是以气体或蒸汽作为工作物质。因此,为了作出这些机械的合理设计,对气体的比热容、熵和焓等热力学函数,必须掌握其精确的数据,而这些精确数据是根据对物质进行光谱分析的结果,并利用统计物理学理论计算得出的。

金属和半导体的导电性、导热性、霍尔效应和温差电效应等是他们的重要性能,这些性能对于研究金属和半导体材料和制造半导体器件具有重要的意义,而这些性能的理论研究属于统计物理学范围。

在极低温度下,一些金属和化合物出现超导电性,液态氦出现超流动性。超导电性和超流动性的研究都需要使用统计物理学理论。超导材料现在已被应用于生产技术和科学实验中,应用统计物理学对超导性进行分析和研究,对探索新的超导材料具有重要的意义。

电子学仪器的噪声问题是现代无线电技术中的重要问题,应用统计物理学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。

总之,统计物理学的应用范围非常广泛,以上只是几个例子而已。在本课程中,我们着重阐述统计物理学的基本原理,并讲述它的一些最简单的应用。

第一章 统计物理学的基本原理

§ 1. 物质的微观结构

在绪论中我们已经指出，统计物理学是从物质的微观运动来阐明物质宏观性质的科学，因此，在统计物理学中，我们首先必须说明以下几个问题：第一，物质的微观结构是怎样的？第二，怎样描述物质的微观运动？第三，物质的宏观热性质和物质的微观运动之间关系如何？在本节中，我们阐明第一个问题。

由于现代原子物理学的发展，我们对物质的微观结构已经具备了相当完整的知识。我们知道，物质是由许许多多的分子组成的，物质中的分子在不停息地无规则地运动着。分子又是由一个或几个原子组成的，例如碳分子是由一个碳原子组成的，氢分子是由两个氢原子组成的，二氧化碳分子是由两个氧原子和一个碳原子组成的，氨分子是由三个氢原子和一个氮原子组成的，等等。分子中的原子也在不停息地运动着。分子和原子无规则的运动叫做热运动。物质的聚集态不同，它的热运动方式也不相同。固体中的分子或原子只能在一个固定的平衡位置附近作微小的振动。液体中分子的运动基本上也是微小的振动，但液体的分子还能在液体中移动。气体分子可以在整个容器内运动。

原子本身还有复杂的结构。原子是由一个原子核和若干个电子组成的，例如氢原子是由氢核和两个电子组成的，锂原子是由锂核和三个电子组成的，等等。原子核带正电，电子带负电，在正常状态下，原子核所带正电和核外电子所带负电相等，所以正常的原

子呈中性。原子内的电子一方面绕原子核运动，一方面还有自己的内在运动或本征运动，这种本征运动叫自旋。现代量子力学理论已经能够完善地描述原子中电子运动的规律。

原子核也有内在结构，它是由质子和中子组成的。例如氦核是由两个质子和两个中子(氦4)或一个中子(氦3)组成的，锂核是由三个质子和三个中子(锂6)或四个中子(锂7)组成的。质子带正电，中子不带电，它们的质量几乎相等，约等于电子质量的1840倍。在中性原子中，原子核内的质子数和核外电子数相同，这个数叫做原子序数。例如氦的原子序数为2，锂的原子序数为3。原子核内的质子和中子以一种特殊的核力相互作用着，在这种核力的作用下，质子和中子以复杂的形式运动着，同时质子和中子也有本征运动，即也有自旋。近年来，由于高能核物理的发展，我们对核结构和核力的认识也有了较大的进展，目前关于核结构和核力的研究仍是物理学中的一个重要课题。

在统计物理学中，除了个别问题外，一般不必考虑原子内部的复杂结构，只须考虑到原子这一层次，就足以说明物质的许多宏观性质。

§ 2. 宏观量的统计性质

现在我们来讨论统计物理学中的另一个基本问题，物质的宏观性质与微观运动的关系问题。绪论中曾经指出，物质的宏观性质是其微观粒子运动的平均性质，物质的宏观量是相应的微观量的统计平均值。下面，我们以气体为例，来说明这个问题。

对于气体，我们所要讨论的宏观热性质就是它的密度、压力、温度、内能和熵等等，气体的这些性质都和气体的分子运动有密切的关系，而且都具有统计的性质，下面分别进行讨论。

首先讨论气体的密度。设气体的密度为 ρ ，气体分子的质量

为 m , 单位体积内的分子数为 n , 则 $\rho = mn$, n 被命名为分子数密度。考虑气体的一个小体积 dV , 这个小体积内有 ndV 个分子。从微观看来, 在任何短的时间内, 都有许多分子进入 dV 内, 同时又有许多分子从 dV 内出来, 因此 dV 内的分子数是涨落不定的。由此可见, 气体的宏观密度是一种微观量的统计平均值。这里, 我们所选取的小体积 dV 从微观看来必须足够大, 观测的时间从微观看来必须足够长, 统计平均值 n 才具有稳定的数值。然而, dV 从微观看来固然应该足够大, 从宏观看来却又必须很小。这是因为我们观测到的密度是体积 dV 内的平均密度, 在 dV 范围内的密度变化不应该显示出来; 如果从宏观看来 dV 太大, 便不能显示出密度随地点的改变。因此, dV 是一个宏观小而微观大的体积。气体在 0°C 和 1 大气压 (1 大气压 = 101325 帕) 下, 1 厘米³ 的体积中约有 2.7×10^{19} 个分子, 如果取一个 10^{-9} 厘米³ 的体积, 这个体积从宏观看来是足够小了, 但其中仍有 2.7×10^{10} 个分子, 从微观看来还是很大的。因此, 宏观小而微观大的体积是可以实现的。对于观测的时间, 从微观看来固然必须足够长, 但从宏观看来又必须很短, 才能显示出密度随时间的变化。气体在 0°C 和 1 大气压下, 1 厘米³ 体积内的分子在 1 秒钟内相互碰撞的次数约为 10^{29} 次, 如果我们取一个 10^{-6} 秒的时间, 这个时间在宏观看来是足够短了, 但在这个时间内, 10^{-9} 厘米³ 体积内的气体分子仍然要碰撞约 10^{14} 次, 由此可见, 微观长而宏观短的时间也是存在的。按照以上的讨论, 气体的密度是在宏观短而微观长的时间内对宏观小而微观大的体积内所观测到的统计平均值。

其次讨论气体的压力。气体对容器壁的压力是气体分子对器壁碰撞的结果。在碰撞的瞬间, 分子将自己的动量传给器壁, 因而对器壁产生力的作用, 这个力即表现为气体的压力。讨论气体的压力时, 不必考虑气体分子的内部结构, 只需采取以下的简单模

型：假设气体分子是弹性小球，它的大小相对于气体所占体积来说可以忽略不计；每一个气体分子都按照经典力学中质点的运动规律而运动；除在分子相互碰撞的瞬间外，分子的相互作用可以忽略不计。这种模型便是理想气体模型。假设在体积为 V 的容器内盛有达到平衡的气体，分子的质量为 m ，分子总数为 N ，分子数密度为 $n = \frac{N}{V}$ ，气体的温度为 T 。考虑器壁的一个面积元 dA ，它的外法线即为 x 轴(图 1.1)。假设在 dt 时间内，气体分子碰撞 dA

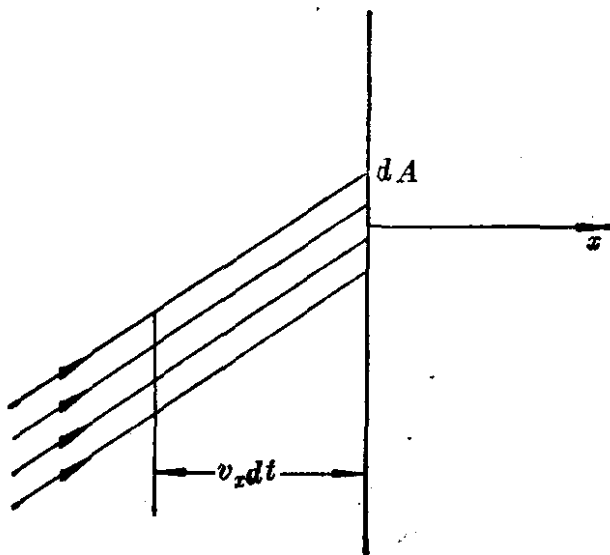


图 1.1

后在 x 方向的总动量改变为 dM ，则根据牛顿运动定律， dM 应等于 dA 面作用于分子的力乘 dt ，即

$$dM = -p dA dt \quad (1.2.1)$$

其中 p 为分子施于器壁的压力，所以 $-p$ 就是器壁对分子的反作用。由于分子对器壁的碰撞不是连续的， dM 的数值是涨落不定的，只有当器壁的面积元 dA 是宏观小而微观大的量， dt 是宏观短而微观长的时间， dM 的数值才可能有稳定的统计平均值。由此可见，气体的压力也是一个统计平均值。

下面我们对理想气体的压力进行具体的计算。假设某个气体分子的速度为 v ，它在 x 、 y 、 z 三个坐标轴方向的分速度为 v_x 、 v_y 、

v_z 。这个分子与面积元 dA 碰撞后，它的三个分速度变为 v'_x 、 v'_y 、 v'_z 。因为我们假设气体分子是弹性小球，它和器壁的碰撞是弹性碰撞，所以有

$$v'_x = -v_x, \quad v'_y = v_y, \quad v'_z = v_z$$

由此可知，碰撞后这个分子在 x 方向的动量改变为

$$mv'_x - mv_x = -2mv_x$$

要计算出 dM ，必须把 dt 时间内能够与 dA 碰撞的所有分子都考虑进去。由于大量气体分子运动的无规则性，在一定时刻，个别气体分子的速度是不能确定的，所以我们只能考虑速度出现在某一间隔内的分子数。假设气体分子的速度出现在间隔 $(v_x, v_x + dv_x; v_y, v_y + dv_y; v_z, v_z + dv_z)$ 内的分子数为 $f(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z$ ， $f(v_x, v_y, v_z)$ 名为气体分子的速度分布函数，显然，它是一个统计性的量。现在考虑一个柱体内的分子，这个柱体以面积元 dA 为底，以分子的速度 v 为轴线，以 $v_x dt$ 为高。显然，这个柱体的体积为 $v_x dt dA$ ，其中分子数为 $nv_x dt dA$ ，速度在 $(v_x, v_x + dv_x; v_y, v_y + dv_y; v_z, v_z + dv_z)$ 间隔内的分子数则为 $\frac{n}{N} v_x f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z dt dA$ 。在 dt 时间内，这些分子都能够与 dA 碰撞，它们碰撞后的动量改变为

$$\begin{aligned} & -2mv_x \cdot \frac{n}{N} v_x f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z dt dA \\ & = -\frac{1}{N} 2mnv_x^2 f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z dt dA \end{aligned}$$

因为在 x 方向分速度大于零的所有分子都能和 dA 碰撞，因此，由于和 dA 碰撞，气体动量的总改变量为

$$dM = -dt dA \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \frac{1}{N} \cdot 2mnv_x^2 f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

由于分子运动的无规则性，沿 x 轴正向和沿 x 轴负向运动的分子

数应该相同,就是说, $f(v_x, v_y, v_z)$ 应该是 v_x 的偶函数,因而上式可以写成

$$dM = -dtdA \cdot mn \cdot \frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

但

$$\frac{1}{N} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} v_x^2 f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$$

是 v_x^2 的统计平均值,于是

$$dM = -mn\overline{v_x^2} dtdA$$

和(1. 2. 1)式比较,便得到气体的压力为

$$p = mn\overline{v_x^2} \quad (1. 2. 2)$$

同样,考虑以 y 轴为法线和以 z 轴为法线的一个面积元,可以得到

$$p = mn\overline{v_y^2}, \quad p = mn\overline{v_z^2}$$

平衡时气体在各方向的压力相等,因此有

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \frac{1}{3}(\overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}) = \frac{1}{3}\overline{v^2}$$

代入(1. 2. 2)式,得到

$$p = \frac{1}{3} mn\overline{v^2} \quad (1. 2. 3)$$

令 K 为气体分子的总平动能,它的统计平均值为

$$\bar{K} = \frac{1}{2} Nm \overline{v^2}$$

则(1. 2. 3)式可写成

$$p = \frac{2}{3} \frac{n}{N} \bar{K} = \frac{2}{3} \frac{\bar{K}}{V}$$

或

$$pV = \frac{2}{3} \bar{K} \quad (1. 2. 4)$$

(1. 2. 3) 式或 (1. 2. 4) 式叫做理想气体的压力公式,它是气体分子运动论的基本公式。(1. 2. 4)式表明,理想气体的压力是和气体分子的总平动能的统计平均值相联系的。

理想气体的内能就是气体分子的总动能的统计平均值，因此内能的统计性质也是很明确的。

因为理想气体的物态方程为

$$pV = NkT \quad (1.2.5)$$

其中 k 为玻耳兹曼常数，其数值为

$$k = 1.381 \times 10^{-23} \text{ 焦/开} \quad (1.2.6)$$

将(1.2.5)式和(1.2.4)式比较，得

$$\bar{K} = \frac{3}{2} NkT \quad (1.2.7)$$

(1.2.7)式显示了温度的统计意义：理想气体的温度与气体分子总平动能的统计平均值成正比，温度愈高时，分子的运动愈强，因此温度是分子运动强度的量度。

关于熵的统计意义，以后再作说明。

根据上面的分析，我们得出结论：任何宏观量的观测都是在宏观短而微观长的时间内进行的，观测得到的宏观量是微观量在宏观短而微观长的时间内的平均值。这是就一次观测而说的。统计物理学所要解释的宏观性质应该是在一定的宏观条件下多次观测的平均结果。因此，统计物理学所计算的统计平均值不是微观量的时间平均值，而是在一定条件下微观量对一切可能的微观运动状态的平均值。应该指出，由于每一次观测都是在宏观短而微观长的时间内进行的，在观测中微观运动状态已经发生了很大的变化，所以多次观测的结果应该等于对一切可能的微观运动状态的平均值。

§ 3. 相 宇

我们在 § 1 中已经简单地叙述了物质的微观结构和微观运动，现在进一步讨论描述一个系统的微观运动状态的具体方法。我们