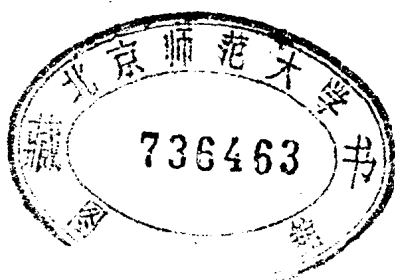


统计力学基础

〔荷兰〕 D. 德·哈尔 著

丁厚昌 乔登江 译
韩叶龙 李振亚



上海科学技术出版社

内 容 提 要

本书综合了从麦克斯韦分布开始直到量子力学的巨系综有关统计力学主要原理的概要和它们的成功的应用。全书共分四篇：第一篇介绍独立粒子的统计学，包括麦克斯韦分布、麦克斯韦-玻耳兹曼分布、量子统计学及玻色-爱因斯坦和费密-狄喇克统计法；第二篇叙述系综理论，包括微系综、经典巨系综及量子统计中的系综；第三篇较为详尽地罗列统计力学的应用，包括态方程、凝结现象、金属电子论初步、半导体、合作现象、核物理统计方法、化学元素起源的平衡理论及橡胶弹性的统计理论；最后一篇包括七个附录。此外在书末还列出了一个数学附录。

本书可供综合性大学或师范学院理论物理专业高年级学生、研究生或教师参阅，亦可作为有关的研究人员阅读。

ELEMENTS OF STATISTICAL MECHANICS

D. ter Haar

1955 年

统计力学基础

丁厚昌 乔登江 译

韩叶龙 李振亚

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

新华书店上海发行所发行 上海中华印刷厂印刷

开本 850×1156 1/32 印张 15 字数 394,000

1980年10月第1版 1980年10月第1次印刷

印数 1—6,300

书号: 13119·837 定价: (科四) 1.65 元

序

通常在序言中,著者总要说明他写作这部书的缘由,陈述他心目中所认为的这本书的读者对象,概述写作这本书的经过情况,并且,最后表达他对于所有在完成这本书的过程中曾经给予他帮助的人们的感谢。

编写统计力学方面另一本教科书的理由是感到应该有这样的一本教科书,它从麦克斯韦分布开始直到量子力学的巨系综,把统计力学主要原理的概要和它们的成功的应用合辑在篇幅不太大的一卷中。几乎所有现行的教科书都只着重这两个内容的这一方面或那一方面。希望读者能够指出我的这种大胆的尝试已获得多少成功,并且在这一点上,希望评论家能够通过他们的详细的批评让我获得有益的帮助。

这本书是打算作为一本教科书的,因而原来是企图写给学生阅读的。我心目中指的是大学毕业生。这是指这本书将被用来作为大学毕业生讲座的教科书(在美国),或者作为研究生讲座的教科书(在联合王国)。作为英国各大学优等生课程的教科书可能太高深一些,虽然该书的部分内容可以采用,并且曾经被我使用过。此外,希望这本书也可以作为研究用的工具,并且从其应用可以看到这个理论如何被应用到其他科目中去。为此理由,在教科书体系中,我试图列出尽可能完整的参考书目。因为这本书的原稿基本上是在1952年初完成的,因此引证到1951年或1952年出版的文献就不是完整的了。

本书第一个粗糙的纲要是在1944年冬天在莱顿(Leiden)完成的。因为当时莱顿大学被德国法西斯占领当局封闭,许多学生的正规讲座被剥夺了,这个纲要就被用作正规统计力学课程的代用讲义。此后,原稿被搁置下来直到1947~1948年在普球大学

(Purdue University) 写完了第一篇和第二篇的初稿。又经过一个中断时期,直到1950年当我来到圣安德鲁(St. Andrews)大学时,才开始编写并且最后完成了目前形式的初稿。

感谢许多物理学家,他们对原稿提出了很多宝贵的意见,这是一件愉快的事情。我特别要感谢贝林范特(F. J. Belinfante)等教授,他们曾经通过批评和忠告帮助了我。倘若有时措辞不是十分清楚,并且如果我的英语有时有明显的外国腔,则这不能由玻因通(F. Y. Poynton)教授负责,他曾经努力使第一篇和第二篇尽可能便于学生阅读;这也不能由爱克莱(E. S. Akeley)和阿伦(J. F. Allen)教授负责,他们曾经努力消除原文中所有芜杂的语句。我要对他们表示最热情的感谢。最后,我要对克拉茂斯(H. A. Kramers)教授表示深切的感谢。任何熟悉他的统计力学讲义的人将会立即看到本书很多部分应归功于他。这决不是俗套地说,如果没有克拉茂斯教授本书就不能完成。他不仅为我提供了第一篇和第二篇内容的提纲,并且在讨论和讲授中还教会了我课题的基本观点。所以我有理由宣称,在第一篇和第二篇中处理的方法是经由克拉茂斯和厄伦菲斯脱(Ehrenfest)直接回溯到玻耳兹曼的。的确,本书的大部分几乎完全根据克拉茂斯教授于1944~1945年在莱顿的一系列讲演而编成的。

D. 德·哈尔

于圣安德鲁大学物理系

1954年1月

导 言

统计力学或热统计学,用克拉茂斯创造的名言来说,是一门只有完全通晓物理学中许多其他学科才能有效地研究的学科。这样就必须假定读者已完全熟悉经典力学、量子力学、热力学、核物理以及微积分等。作为设想,我们列出下列有些任意性的教科书目录。

一般的理论物理学:

J. C. Slater and N. H. Frank, *Introduction to Theoretical Physics*, New York 1933.

G. Joos, *Theoretical Physics*, New York 1944.

F. K. Richtmyer and E. H. Kennard, *Introduction to Modern Physics*, New York 1947.

A. Sommerfeld, *Lectures on Theoretical Physics* (6 vols.), New York 1949.

经典力学:

E. T. Whittaker, *Analytical Dynamics*, Cambridge 1937.

H. Goldstein, *Classical Mechanics*, Cambridge, Mass. 1950.

量子力学:

E. C. Kemble, *Fundamental Principles of Quantum Mechanics*, New York 1937.

H. A. Kramers, *Hand- u. Jahrb. d. Chem. Phys.*, Vol. I, Leipzig 1938.

L. I. Schiff, *Quantum Mechanics*, New York 1949.

D. Bohm, *Quantum Theory*, New York 1951.

热力学:

E. A. Guggenheim, *Thermodynamics*, New York 1950.

M. W. Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, New York 1951.

核物理:

E. Fermi, *Nuclear Physics*, Chicago 1949.

J. M. Blatt and V. F. Weisskopf, *Theoretical Nuclear Physics*,
New York 1952.

数学物理方法:

E. T. Whittaker and G. N. Watson, *Modern Analysis*, Cambridge 1927.

H. and B. S. Jeffreys, *Mathematical Physics*, Cambridge 1946.

属于统计力学的许多课题在本书中没有加以讨论; 因此关于那些课题以及所讨论的课题的不同表述, 我们建议读者参考下列书籍.

J. W. Gibbs, *Elementary Principles in Statistical Mechanics*,
New Haven 1902.

R. H. Fowler, *Statistical Mechanics*, Cambridge 1936.

R. C. Tolman, *Statistical Mechanics*, Oxford 1938.

R. H. Fowler and E. A. Guggenheim, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge 1939.

J. E. and M. G. Mayer, *Statistical Mechanics*, New York 1940.

E. Schrödinger, *Statistical Thermodynamics*, Cambridge 1948.

G. S. Rushbrooke, *Introduction to Statistical Mechanics*, Oxford 1949.

我们还建议读者参考每章之末提到的专题论文.

本书共包括四个部分. 第一部分研究统计力学的主要方法, 而在第二篇中发展了系综理论. 这两部分合在一起形成本书的理论基础. 第三篇中说明理论如何可以得到应用, 应用的项目是极不完全的. 没有讨论的课题有液体理论、天体物理学的应用、化学反应、溶液及离子问题等. 本书的最后部分包括几个属于一些专题讨论的附录, 这些题目实际上不应从教科书中删除, 但是另一方面, 对于大多数的学生来说, 是过于高深了. 利用小字印刷的部分

指明在初读时可以省略的论证，这部分内容要比本书其余部分略为高深或复杂一些。原来还打算在附录中包括所谓中级统计学的讨论。然而，正如大家所看到的(参阅例如 D. ter Haar, *Physica*, **18**, 199, 1952)中级统计学所特有的一切结果是不真实的，这就感到包括这一讨论没有用处。

十进小数制用来为方程式编号。小数点前面的数目表示章(或者如果在小数点前加一个 A, 表示附录); 第一位小数表示节。对于数学附录中的方程则在小数点前标以 MA 的字样及节的编号。在全书中图的编号是一直连贯下去的。

我们希望所采用的符号表示法符合一般的惯例。就有关的主要热力学函数来说，我们的符号表示法除了两个例外和福勒(Fowler)所采用的完全相同，即我们用 U (代替 E) 表示内能，而用 g (代替 μ) 表示分热势。因为自然对数现在通常用 $\ln$ 标记，我们也采用这种较新的表示方法。

符 号 表

本表列出本书中所出现的重要符号:

$a_{12 \rightarrow 1'2'}$, $a_{1'2' \rightarrow 12}$, 迁移几率
 a , 斯忒藩-玻耳兹曼定律中的常数
 a_i , 外参量
 a_n , 在第八章中, 由方程(8.123)所定义
 a_{ij} , 迁移几率
 A , 系统所作的功
 A_i , 广义力
 A_{kl} , 爱因斯坦迁移几率
 $\mathcal{A}_i$, 广义力算符
 $\mathcal{U}$, 阿伏伽德罗数
 b_n , 在第八和九章中, 由方程(8.115)所定义
 B , 第二维里系数
 B_i , A_i 的时间平均
 B_i , 在附录二中, 广义力
 B_{kl} , 爱因斯坦迁移几率
 c , 速度的绝对值
 c , 光速
 c_0 , 在第十和十一章中, 光速
 c_v , 定容比热
 $\mathbf{c}$, 速度矢量
 $\mathbf{c}_1, \mathbf{c}_2$, 碰撞前的速度矢量
 $\mathbf{c}'_1, \mathbf{c}'_2$, 碰撞后的速度矢量
 C , 第三维里系数
 C_v , 定容克分子比热
 C_p , 定压克分子比热

$\mathbb{C}$, 与化学常数有关的常数, 并由方程(2.807)给定
 d , 哑铃状分子的长度
 D , 原子的直径
 D , 在第五章中, 相密度
 E , 系统的总能量
 E_F , 费密能级
 E_j , 与第 j 个能级群对应的能量
 f , 分布函数
 $f(\varepsilon)$, 能级密度
 F , 系统的自由能
 F , 在包含系统的体积内等于 0, 体积外等于 ∞ 的函数
 F , 在第十和十一章中, 归一化的费密分布
 g_n , 简并度
 g, g_v , 分自由能或分热势
 $g(\nu)$, 由方程 (4.610) 定义的函数
 G , 热势
 h , 普朗克常数
 $\hbar$, 狄喇克常数
 $h(\nu)$, 由方程 (4.705) 定义的函数
 H , 玻耳兹曼 H 函数
 $\mathcal{H}$, 哈密顿函数
 $\mathcal{H}$, 哈密顿算符
 i , 化学常数
 I , 相积分

I_n , 在第八章中, 由方程(8.114)所定义	Q , 系统的热含量
I_n , 在数学附录中, 由方程(MA1.01)所定义	Q_m , 每克分子的热含量
j , 流	Q , 在第十二章中, 最近邻对的数目
J , 雅可比式	r^* , 对比距离
J , 在第七章中, 相互作用能	R , 气体常数
J_v , 流量	R , 在第十和十一章中, 霍耳系数
J_k , 相积分	R , 在第十二章中, 长程序
k , 玻耳兹曼常数	s , 自由度
K , 在第十二章中, 由方程(12.211)所定义	s , 在第十章中, 由方程(10.222)所定义
L_{ij} , 比例系数	S , 系统的熵
m , 一个粒子的质量	S , 在第三章中, 自旋
M , 分子量	S_m , 克分子熵
n , 单位体积中的粒子数	S_v , 每单位体积的熵
n_s , 在 s 能量态中的粒子数	T , 绝对温度
N , 系统内的粒子数	T^* , 对比温度
N , 在第十三和十四章中, 原子核内的中子数	T_c , 临界温度
N_j , 第 j 群能级上的粒子数	$\mathcal{T}$, 动能
n_i , 系统中第 i 类粒子的数目	U , 势能
n , 数目算符	U , 系统的内能
p , 压强	U_m , 克分子内能
p^* , 对比压强	U_n , 在第八章中, 由方程(8.110)所定义
p_v , 广义动量	v , 一克质量的体积
P , 排列	v , 在第九章中, 比容
P , 粗粒密度	v_0 , 比容的临界值
P , 系统的总动量	v_0 , 由方程(8.107)所定义
q , 每单位质量的热含量	V , 体积
q , 在第一篇中, q 势	V^* , 对比体积
q , 巨势	V_m , 克分子体积
q_v , 广义坐标	W , 几率
	W , 系统所作的功
	W , 在附录一中, Z -星的体积

$W_{\text{玻}}$, 玻耳兹曼情形中的分布权重	$\varepsilon_{\min}$, 对于给定的 a_i , 最小可能的能量值
$W_{\text{玻-爱}}$, 玻色-爱因斯坦情形中的分布权重	η , 几率指数
$W_{\text{费-狄}}$, 费密-狄喇克情形中的分布权重	θ , 在附录六中, 由方程 (A6.121) 所定义
$W_{\max}$, W 的最大值或平衡值	Θ , 在第三章中, 转动温度
W_n , 在第八章中, 由方程 (8.109) 或 (8.405) 所定义	Θ , 系综的模量
x , 在第十二章中, 由方程 (12.231) 所定义	κ , 在第四章中, 比热之比
x , 在附录六中, 由方程 (A6.206) 所定义	κ , 在第八章中, 势穴的深度
x_c , 在第十二章中, x 的临界值	κ , 在第十章中, 热导率
X_i , 亲和力	$\lambda_{\text{德}}$, 德布罗意波长
y , 活度	λ , 平均自由程
Z , 在第十三和十四章中, 原子核内的质子数	λ_i , 绝对活度
Z_j , 第 j 群中的能级数	Δ^* , 量子力学效应的量度
$Z_\mu, Z_\mu^{(q)}, Z_r$, 配分函数	$\mu = 1/kT$
α , 由方程 (4.618) 所定义的量	μ^* , 对比的 μ
α , 在附录五中, 极化率	μ, μ_i , 在第十二章中, 自旋参数
β , 由方程 (4.725) 所定义的量	μ , 哑铃状分子的磁矩, 其绝对值为 μ
γ , 重数	μ , 空间
Γ , 空间	ν , 在第三章中, 简谐振子的频率
δ , 狄喇克 δ 函数	$\nu = g/kT$
δ_{mn} , 克朗尼克 δ	$\nu_i = g_i/\Theta$
Δ_N , 由方程 (8.408) 到 (8.410) 所定义	ν_{kl} , 从态 k 到态 l 的跃迁中发射或吸收的光量子频率
ε , 一个粒子的能量	Π , 帕耳贴热
ε , 系统的能量	ρ , 在第二章中, 系统的密度
ε_i , 一个粒子的能级	$\rho(\nu)$, 辐射场的密度
ε_0 , 最低能级	ρ , 几率系数, 或系综的密度
ε_P , 按照排列 P 等于 $+1$ 或 -1	$\rho_{\text{特}}$, 特有相密度
	$\rho_{\text{通}}$, 通有相密度
	ρ , 在第十三章中, 核能级密度
	ρ , 密度矩阵

σ , 在第八章中, 原子直径
 σ , 在第十和十一章中, 电导率
 σ , 在第十二章中, 短程序
 σ , 在附录一中, 由方程 (A1.603) 或 (A1.715) 所定义
 Σ , 在附录一中, 由方程 (A1.621) 或 (A1.723) 所定义
 τ , 弛豫时间
 ϕ , 在第五章中, 熵, 由方程 (5.504) 所定义
 ϕ , 在第八章和附录五中, 势能函数
 χ , 升华热, 或液体每个原子的内能
 ψ , 系统的自由能
 Ψ , 系统的波函数
 $\Psi_{玻-爱}$, 玻色-爱因斯坦粒子系统的波函数
 $\Psi_{费-狄}$, 费密-狄喇克粒子系统的波函数
 ω , μ 空间的相格
 ω , 沿中心线方向的单位矢量
 ω' , 沿逆碰撞中心线方向的单位矢量
 量

Ω , 相空间的体积
 一, 表示在麦克斯韦分布、麦克斯韦-玻耳兹曼分布、经典宏正则系综、量子力学正则系综上的平均值
 $\bar{}$, 表示微正则系综上的平均值
 $\langle \rangle$, 表示巨正则系综上的平均值
 $\sim$, 表示时间平均
 δ, δ , 表示微差或变分, 不是全微分
 $d\mathbf{c} = d\mathbf{u}d\mathbf{v}d\mathbf{w}$, 速度空间的体积元
 $d\mathbf{r} = dx dy dz$, 位形空间的体积元
 $d\omega = \sin\theta d\theta d\varphi$, 单位球面上的面积元, 或单位立体角
 $d\omega$, μ 空间的体积元
 $d\Omega$, 相体积元, 或 Γ 空间的体积元
 ∇ , 分量为 $\partial/\partial x, \partial/\partial y, \partial/\partial z$ 的矢量
 ∇_{ω} , 分量为 $\partial/\partial u, \partial/\partial v, \partial/\partial w$ 的矢量
 $\binom{a}{b}$, 二项式系数

目 录

序	1
导 言	3
符号表	12

第一篇 独立粒子的统计理论

第一章 麦克斯韦分布	1
§ 1. 麦克斯韦分布	1
§ 2. 理想气体定律	4
§ 3. 范德瓦耳斯定律	6
§ 4. 碰撞	9
§ 5. H 定理	18
§ 6. H 与熵之间的联系	20
§ 7. H 与几率之间的联系	22
参考文献	25
第二章 麦克斯韦-玻耳兹曼 分布	29
§ 1. 气压公式	29
§ 2. μ 空间	30
§ 3. H 定理; H 和几率	33
§ 4. 麦克斯韦-玻耳兹曼公 式的应用	34
§ 5. 玻耳兹曼的积分微分 方程	38
§ 6. 外参量	40
§ 7. 相积分; 与经典热力学 的联系	41
§ 8. 应用: 单原子理想气体	44
参考文献	46

第三章 量子统计学

§ 1. 旧量子理论中的一维 谐振子	48
§ 2. 普朗克辐射定律	52
§ 3. 二维和三维谐振子	56
§ 4. 配分函数; 过渡到经典 统计学	59
§ 5. 刚性转子; 氢分子	64
参考文献	69

第四章 玻色-爱因斯坦和费 密-狄喇克统计

§ 1. 玻耳兹曼统计的偏离	71
§ 2. 两种统计中的几率唯 象	73
§ 3. 统计学的基本方法	80
§ 4. 与经典热力学的联系	82
§ 5. 理想的玻耳兹曼气体	85
§ 6. 理想的玻色-爱因斯坦 气体	87
§ 7. 理想的费密-狄喇克气 体	93
§ 8. 玻色-爱因斯坦或费 密-狄喇克统计的应用	97
参考文献	98

第二篇 系 综 理 论

第五章 微系综

§ 1. Γ 空间; 系综	101
----------------------------	-----

§ 2. 恒稳系综	108	§ 7. 理想的费密-狄喇克气 体	173
§ 3. 宏正则系综	110	参考文献	174
§ 4. 宏正则系综中的起伏	114		
§ 5. 宏正则系综中的熵	116		
§ 6. 两个宏正则系综的耦 合	122	第三篇 应 用	
§ 7. 各态历经系统和微正 则系综	127	第八章 态方程	176
§ 8. 系综和实际观察到的 系统之间的关系	132	§ 1. 态方程的经典理论	176
§ 9. 微系综理论对于理想 气体的应用	136	§ 2. 经典统计中的第二和 第三维里系数	182
参考文献	138	§ 3. 经典统计中的对应态 定律	185
第六章 经典巨系综	139	§ 4. 态方程的量子力学理 论	188
§ 1. 巨正则系综	139	§ 5. 高温下量子统计中的 第二维里系数	193
§ 2. 巨正则系综中的起伏	144	§ 6. 低温下量子统计中的 第二维里系数	198
§ 3. 两个巨正则系综的耦 合	146	§ 7. 量子统计中的对应态 定律	203
§ 4. 经典巨系综理论对于 理想气体的应用; 吉布 斯佯谬	148	§ 8. 氦的态方程	207
参考文献	150	参考文献	211
第七章 量子统计中的系综	152	第九章 凝结现象	214
§ 1. 密度矩阵	152	§ 1. 引言	214
§ 2. 纯粹的情形和混合的 情形	155	§ 2. 爱因斯坦凝结	216
§ 3. 量子统计中的宏正则 微系综	157	§ 3. 凝结的液滴模型	223
§ 4. 量子统计中的巨正则 系综	160	§ 4. 梅逸的凝结理论	229
§ 5. 理想的玻耳兹曼气体	167	参考文献	230
§ 6. 理想的玻色-爱因斯坦 气体	171	第十章 金属电子论初步	233
		§ 1. 引言; 里查逊效应	233
		§ 2. 输运方程的洛伦兹解	238
		§ 3. 电导率与热导率; 魏德 曼-夫兰兹定律	242
		§ 4. 等温霍耳效应	245

参考文献	247	§ 2. 应力-应变关系的推导	331
第十一章 半导体	249	参考文献	336
§ 1. 引言	249	第四篇 附 录	
§ 2. 电导率和等温霍耳效 应	253	附录一 H 定理和各态历经定 理	338
§ 3. 半导体中从经典统计 到量子统计的过渡	255	§ 1. 引言	338
参考文献	256	§ 2. H 定理的动力形态; 碰 撞数定律	343
第十二章 合作现象	258	§ 3. 可逆性和循环性	347
§ 1. 引言	258	§ 4. H 定理的统计形态	351
§ 2. 布拉格-威廉姆斯近似	261	§ 5. 各态历经和准各态历 经定理	362
§ 3. 林纳德-琼斯及德冯希 尔的熔解理论	268	§ 6. 系综理论中的 H 定理	368
§ 4. 准化学方法	272	§ 7. 量子统计中的 H 定理 和各态历经定理	376
§ 5. 寇克伍德方法	280	§ 8. 经典统计中 Γ 空间等 体积的等先验几率假 设及量子统计中非简 并稳定态的等先验几 率和随机先验位相的 假设	387
§ 6. 变分方法	288	§ 9. 细致平衡原理	390
§ 7. 二维平方晶格的某些 严格结果	294	参考文献	391
参考文献	300	附录二 不可逆过程	394
第十三章 核物理中的统计方 法	303	§ 1. 回复到平衡	394
§ 1. 核能级的密度	303	§ 2. 昂萨格关系	398
§ 2. 核反应的统计理论	310	§ 3. 应用	401
§ 3. 核配分函数	315	参考文献	406
参考文献	317	附录三 热力学第三定律	407
第十四章 化学元素起源的平 衡理论	319	§ 1. 能斯脱的热定理	407
§ 1. 基础理论	319	§ 2. 化学常数	409
§ 2. 最近的进展	323	§ 3. 特殊情形	412
参考文献	327	参考文献	414
第十五章 橡胶弹性的统计理 论	328		
§ 1. 软橡胶的网络模型	328		

附录四 达尔文-福勒方法.....416	§ 2. 简并的电子气体438
§ 1. 基本理论416	§ 3. 非简并的电子气体441
§ 2. 应用420	参考文献444
参考文献424	附录七 物理常数和数学常数
附录五 分子间的相互作用	表446
力425	数学附录448
§ 1. 概述425	§ 1. 某些定积分448
§ 2. 根据微扰理论推导分	§ 2. 最陡下降法449
子间作用力429	§ 3. 阶乘的斯忒令公式452
参考文献432	§ 4. 拉格朗日的不定乘子
附录六 相对论统计力学434	法453
§ 1. 电子气体; 普遍公式434	索 引455

第一篇 独立粒子的统计理论

第一章 麦克斯韦分布

§ 1. 麦克斯韦分布

在十九世纪克劳修斯(Clausius)、麦克斯韦(Maxwell)和玻耳兹曼(Boltzmann)发展了气体的动力理论。在这个理论中指出了象温度和熵这样的唯象概念如何可以用粒子之间的相互作用来解释,而这些粒子就是所考虑的系统的组成部分。1901年吉布斯(J. W. Gibbs)给用统计方法处理的由大量粒子所构成的系统的物理学分支取了一个称为“统计力学”(statistical mechanics)的名称。在现代统计力学中,人们关注着计算系统的宏观或唯象的性质,这种系统过于复杂,以致不容许对它的微观性质作严格的计算,这一方面由于当我们试图解有关方程时将面临“几乎不可克服的数学困难”,而另一方面由于所能提供的实验数据是不完整的。正如克拉茂斯所指出的,统计力学是研究物质和辐射的热性质的原子论解释,他曾建议用“热统计学”(thermostatistics)的名称来代替统计力学^①。

目前我们限于讨论封闭在体积为 V 的容器内的单原子气体的情形。假设除了器壁对气体所施加的力以外(这个力事实上使气体保留在容器内)没有其他作用于气体的外力。为了描述这个系统,我们引进笛卡尔坐标 x, y 和 z ,并且用 u, v 和 w 表示速度沿 x, y 和 z 轴的分量。假定原子之间和器壁与原子之间的作用力已知,则所有原子的位置和速度一经给定,系统的微观行为就完全确定。如果系统内有 N 个原子,就需要 $6N$ 个量,即 $x_i, y_i, z_i, u_i,$

① H. A. Kramers, Nuovo cimento, 6, Suppl., 158, 1949.

$v_i, w_i (i=1 \text{ 到 } N)$ 或这些坐标和速度的组合来确定微观行为。然而, 如果仅仅关心系统的宏观行为, 则我们所感兴趣的仅有 $6N$ 个量的少数组合。稍前, 我们已经提到要确实知道所有 $6N$ 个坐标和速度, 无论如何是越出了实验的可能性, 而从运动方程计算它们的数值又超出了数学能力。然而, 我们能够利用系统内有许多粒子的事实以及应用统计的方法。后面将要看到(第五章到第七章), N 很大这一事实使得起伏可以忽略不计。

我们暂时假设, 如果选择一个立方厘米, 则其中的原子数目将与气体内这个立方厘米的位置无关。在作出这个假设时, 首先忽略器壁的影响, 其次忽略可能的起伏) 以后(见 35 页和 115 页)我们将重新讨论这两点。如果用 n 表示每立方厘米内的原子数目, 则

$$n = \frac{N}{V}. \quad (1.101)$$

用

$$f(u, v, w) du dv dw$$

表示每立方厘米内速度分量在特定间隔 $(u, u+du), (v, v+dv)$ 和 $(w, w+dw)$ 中的原子数目。函数 $f(u, v, w)$ 称为分布函数。它确定在给定速度间隔内的原子的分数。这个分数是 $f(u, v, w) du dv dw$ 被 n 除后得到的。

我们把可以画出速度的 x, y 和 z 分量的笛卡尔三维空间称为速度空间, 速度空间中的一个点 (u, v, w) 称为具有速度分量 u, v 和 w 的原子的代表点。

由 $f(u, v, w)$ 的定义可以得到它所满足的归一化方程

$$\int_{-\infty}^{+\infty} du \int_{-\infty}^{+\infty} dv \int_{-\infty}^{+\infty} dw f(u, v, w) = n. \quad (1.102)$$

在本章中我们将假设 $f(u, v, w)$ 不仅与 x, y 和 z 无关, 而且也不明显地依赖于时间 t 。

设 A 是一个原子的速度分量的函数, 但不明显地依赖于 x, y, z 和 t , 例如原子的动能。现在可以求出 $A(u, v, w)$ 的平均值 $\bar{A}$, 它是遍及气体的所有原子取的平均, 而且这个平均值是与算术平均值等价的, 即由下式定义