

统计力学

〔日〕久保亮五 著

全国师专物理研究会 译

作
者
书

统计力学

〔日〕 久保亮五 著

李 湘 如 校

白崇礼 朱有胜 万世坪 王式让 译
李文博 李光惠 李若由 李淑敏

全国师专物理研究会

凡作此书者必先由章四策

策,新编王守仁先生《学式书卷》。新编
李守仁先生《学式书卷》。新编
李守仁先生《学式书卷》。新编
李守仁先生《学式书卷》。新编

译者前言

热力学和统计力学一起构成热现象理论,都是研究由大量客体组成的物理系统。固体、液体、气体和等离子体理论等的基础之一就是热力学和统计力学。它们既是物理学理论,又有方法论问题。热力学和统计力学的概念、原理和方法,正在日益广泛地渗透到化学、生物学、天文学和气象学等方面去。

要把热力学和统计力学的基本原理应用于解决范围极其广泛的实际问题,仍需有一个演算习题的训练过程。有鉴于此,全国师专物理研究会,组织翻译了由日本东京大学教授、理学博士久保亮五主编的《热学·统计力学习题集》一书的英文版本,即《热力学》和《统计力学》高级习题集(附解答)二书。

久保亮五是日本著名的理论物理学家,在热力学和统计力学方面有很高的造诣。由他主编的这一套高级习题集,选题广泛,自成体系。包括基本概念题,综合性题,新的研究成果题和较深的难题,是一本不可多得的参考书。该书的日文版自1961年问世至1978年,已经连续发行22版。由此可见,这是一套很受读者欢迎的好书。

中译本分成《热力学》和《统计力学》两册。可供理工、师范院校物理专业及其它有关专业师生参考使用,对科技工作者以及有志报考研究生的广大学生也是一本非常有益的参考书。

《热力学》分册的第一、三章由荆州师专白崇礼翻译，第二章由丹东师专朱有胜翻译，第四章由万县师专万世坪和孙凡翻译。《统计力学》分册的第一章由台州师专王式让翻译，第二、四章由佳木斯师专李文博翻译，第三章由襄阳师专李光惠翻译，第五章由温州师专李若由翻译，第六章由天津师专李淑敏翻译。白崇礼组织了全书的翻译和出版工作。江西师院李湘如先生参照原日文版本作了全面的校阅和定正，对于李先生的辛勤劳动以及近几年来对我们各项工作的关注和指导，表示衷心的感谢和敬意。

荆州师专物理科、教材设备科、电教室和印刷厂为本书的校版、印发作了大量工作，在此一并致谢。

全国师专物理研究会

一九八三年三月

（答 谢 词）

本书的出版，是物理系全体教师共同努力的结果。在本书的编写过程中，得到了许多同志的帮助，特别是物理系全体教师的大力支持。本书的出版，得到了物理系全体教师的大力支持。本书的出版，得到了物理系全体教师的大力支持。

本书的出版，得到了物理系全体教师的大力支持。本书的出版，得到了物理系全体教师的大力支持。本书的出版，得到了物理系全体教师的大力支持。

英文版序言

本书的原文是《热力学与统计力学的习题和解答》一书的一部分，该书是裳华房 (Shoka bo) 出版公司出版的“大学丛书”之一。现应发行人的要求，英文译本分两册出版，一是热力学，另一是统计力学。考虑到大学学生对统计力学的要求更为迫切，本分册——统计力学先行翻译和出版。热力学分册可望在一年之内出版。

本书由原作者们同几位合作者一起译自日文版本。作为原日文版本和英文版本的主编，我衷心感谢 Masaji Kubo, Toshihiko Tsuneto 和 Satoru Miyake 诸位博士，他们同作者们一起完成了翻译工作。我特别感谢东京 International Christian 大学的 Donald C. Worth 教授，他热情地、不厌其烦地帮助我们解决了语文上的一些困难。作者们也感谢 N. Tokuda 小姐协助整理手稿。

久保亮五 1964年

点升大一的式象部是友。更并既译本基的既同宝人系更要慰，学代燕于国鼠代意当的的既既果成，而然

目 文 版 序 言

热力学和统计力学是研究物理学不可缺少的工具。统计力学加上量子力学，构成现代物理的基础，而现代物理旨在从原子物理的微观角度来彻底认识物理现象。因此，统计力学的基础知识和基本训练，不仅对从事研究物性物理学工作者，而且对研究核物理，甚至天体物理学工作者，都是极其重要的。在物理学领域之外，它的重要性迅速地渗透到化学，生物学以及那些由于现代物理学的进步而发展起来的广阔技术领域。

热力学纯属经典物理，它往往被勤奋学习现代物理的物理系学生所轻视。甚至对于化学系的学生，现在的情况也不同于数十年前了，当时物理化学的内容，除了化学热力学之外是一无所有的。可是，这里必须强调，如同在上一世纪后半叶一样，作为一门基础科学的热力学，其用处和独特的意义至今仍然是基本的。热力学使我们懂得唯象方法的价值。它避免了明确使用象原子和分子之类的物理图象和模型。它所研究的反而是一些关系，诸如能量，熵和自由能等等多少带些抽象性的物理量之间存在的关系。诚然，热力学并不象原子理论那样给我们一些直观的图象，这就是一个理由使学生们对于在实际问题中使用热力学这一层上，觉得难以获得透彻的理解而又难以熟练。但是，热力学逻辑的简洁性，往往使我们能够从非常普遍的原理，来更清楚地洞察指定问题的基本物理性质。这是唯象方法的一大优点。

然而，如果把我们的注意力局限于热力学，想要更深入

地研究指定物理现象中的微观原子过程,则显然是不可能的。只有应用量子力学和统计力学,这样的进展才成为可能。统计力学为我们提供了一种手段,把微观世界和宏观世界的物理规律连接起来。没有统计力学的紧密合作,量子力学本身就不能阐述真实世界的物理学。在这个意义上,作为现代物理的关键学科之一,统计力学是不可缺少的。

象任何其他科学一样,只学一遍它的一般原理是不能轻易掌握统计力学的。在知道怎样使用统计方法进行思维,并怎样把统计力学应用于实际物理问题之前,初学者不得不进行大量的思考。在统计力学和热力学中,存在着某些情形与物理的其他场合极其不同。常常遇到这样的学生,他们虽然懂得基本原理,但将之应用于实际问题时就缺乏信心,在掌握热力学或统计力学时碰到困难。这些困难是由于训练不够长久和训练不够完备而造成的。

本书的目的是为学生学习和熟练掌握热力学和统计力学而提供一个指南。这样,本书包括基本知识,例题和相当大量的习题,并附有完整的解答。基本知识颇为浓缩,但仍包含全部基本要点。用意在于使读者不参考其他教材也能读懂本书。只要读完这一部分,读者就能获得有关热力学和统计力学的主要知识。例题是局部用来补充基本知识的,但它们的主要作用是告诉读者怎样把诸原理应用于物理问题。

习题按先易后难的顺序分成A, B和C三组。读者若有充裕的时间,可做完各章的全部习题。但若时间较紧,建议先做全书的A组习题,然后回过头来做B和C组的。一旦做完A组的习题,读者就会发现自己对物理的理解能力已大有增强。A组习题数量甚大,故而甚至可以挑选其中的一半先做,然后回头再做余下的一半。基本知识和例题里标有

“十”号的，其内容在解答A组习题时是不需要的。

在本书中^(注)，热力学和统计力学的习题，大多不超过平衡态的范围。如果能够包括动力学方法以及热力学和统计力学对非平衡问题的推广应用，也许会更合乎要求。然而，我们满足于只把非平衡问题的研究放在最后一章（“统计力学”的第六章）。这是因为整套书的篇幅已比原定计划增大了许多，还因为这样的非平衡问题肯定是更高深了一些。

正如本序言前面说过的，量子力学是微观世界的基础力学。从这个意义来讲，统计力学应当主要是量子统计。然而本书致力于使读者明白领会以统计处理问题这种过程的性质。在解答A组和B组习题时，只需初步的量子力学知识。所以，甚至对于不专门研究物理学而对量子力学只有初步基本知识的学生，学习本书也不会遇到重大困难。

研究物理问题时最重要之点，在于把它作为物理上的问题来领会。数学演算有时是冗长乏味的，而且往往需要特殊技巧。数学方法上的训练显然是不可忽视的，但是，如果被数学弄昏了头脑而忘掉物理，则将是一个严重的错误。教师经常见到学生这样的作业：他对答案的数值好象没有什么怀疑，可是他们确实错了二三个数量级，或者量纲上是错的。

日本物理界的先驱者长冈半太郎（H. Nagaoka）教授，在他授课的班上作板演计算时，曾改变答数的正负号，说道：“这是正而不是负。难道不是吗？”数学计算往往会有差错。物理学的脑子是至关重要的，它能甚至在计算陷入错误时告诉你正确的符号。通过计算所得的答案，在许多场合

^(注)请读者记住，这是日文原版序言的译文。在原版中，热力学和统计力学是合为一册的。

下，至少在定性上是容易理解的。在作计算之前答案可能猜不出来，但是，我们不应该忘记把它重新思考一遍，籍以看看能否在其中找出一些物理意义来。正文里并不在每道题的解答中重申这一点，故特在此处强调这种论证的重要性。

本书有若干处在“漫谈”的标题下插入某些解说。^{〔注〕}在课堂讨论时，我们有时休息一会儿，喝杯茶和闲谈一下。希望读者在这些地方匀出几分钟时间，听一听作者们在喝茶或咖啡或仅仅抽烟时谈些什么。

基本知识大部分是久保亮五 (R. Kubo) 写成的。例题和习题是在所有作者反复讨论之后精选出来的。全部解答的最后校对是久保亮五完成的，而本书的总体设计是桥爪夏树 (N. Hashitsume) 负责的。作者们衷心表示感谢如蒙读者指出我们所疏忽的任何错误。

最初设计此书已过五年，在两年之前我们才动手写。写作过程中的困难比预计的要大得多。作者们特别感激裳华房 (Shokabo) 出版公司编辑远藤恭平 (K. Endo 先生)，他给予我们持续不断的鼓励和帮助。

久保亮五 1961年1月

84		
85		
86		
87		
88		

用通商市代換可 章二第

141		
142		

44 〔注〕在英文版本中，这些被修改了。

目 录

第一章 统计力学原理

基本知识	1
§ 1.1. 微观态	1
§ 1.2. 统计描述	3
§ 1.3. 等权重原理和微正则系综	6
§ 1.4. 宏观态的热力学权重和熵	9
§ 1.5. 状态数与态密度	11
§ 1.6. 统计热力学中的简正系统	13
§ 1.7. 两个系统之间的接触	15
§ 1.8. 准静态绝热过程	18
§ 1.9. 两个系统间的接触平衡	16
§ 1.10. 热力学基本定律	24
§ 1.11. 最可几状态与涨落	26
§ 1.12. 正则分布	29
§ 1.13. 广义正则分布	31
§ 1.14. 配分函数与热力学函数	34
§ 1.15. 费密, 玻色和玻耳兹曼统计法	38
§ 1.16. 广义熵	42
例题	44
习题	78
解答	88

第二章 正则分布的应用

基本知识	141
§ 2.1. 配分函数 $Z(\beta)$ 的一般性质	141
§ 2.2. 大系统的渐近估算	144

§ 2.3. 渐近估算和热力学的勒让德变换	147
§ 2.4. 巨配分函数 $\Xi(\lambda)$	148
§ 2.5. 关于广义正则分布的配分函数	150
§ 2.6. 经典的位形配分函数	150
§ 2.7. 密度矩阵	151
例题	154
习题	177
解答	180

第三章 气体统计热力学

基本知识	246
§ 3.1. 理想气体的配分函数	246
§ 3.2. 内自由度和内配分函数	247
§ 3.3. 混合理想气体	252
§ 3.4. 分子的相互作用	253
§ 3.5. 集团展开	55
例题	259
习题	268
解答	274

第四章 费密和玻色统计的应用

基本知识	307
§ 4.1. 费密统计的基本公式	307
§ 4.2. 费密分布函数	309
§ 4.3. 晶体中的电子能带	314
§ 4.4. 空穴	315
§ 4.5. 半导体	316
§ 4.6. 玻色统计. 液氦	319
例题	321

习题	337
解答	346
第五章 强相互作用系统	
基本知识	409
§ 5.1. 分子场近似	409
§ 5.2. 布喇格-威廉斯近似法	413
§ 5.3. 合作现象	415
§ 5.4. 带电粒子系统的平均势	418
§ 5.5. 德拜-休克尔理论	419
§ 5.6. 粒子系统的分布函数	422
例题	424
习题	436
解答	444
第六章 涨落和分子运动论	
基本知识	489
§ 6.1. 涨落	489
§ 6.2. 碰撞频率	490
§ 6.3. 玻耳兹曼输运方程	492
例题	496
习题	507
解答	514

式书能帕学式典益干基：学式书能干量已学式书能典登

式书能干量伏赫帕学式干量干基而，学式书能典登伏赫学

式书能典登伏赫，因，学式

式书能典登伏赫，因。学式书能干量级级学式书能帕科

第一章 统计力学原理

热力学是一门基于从经验事实总结得出若干个基本定律的唯一理论。与此相反，统计力学的目的在于提供一种演绎方法，这方法从物质的原子和分子结构出发，从原子世界的基本动力学原理出发，並和概率理论的逻辑相结合，引导我们从微观物理世界到宏观物理世界。统计力学回答了在热力学定律背后的微观世界的物理定律是什么，怎样根据这些物理定律来解释热力学，以及为什么一个具体的物理系统表现出这种热力学特性这些问题。事实上，如果我们深入思考，统计力学的基本原理包含着非常深奥而又困难的问题。但是，初学者太多涉及这些困难的问题，哪是很不明智的。最重要的事情在于学习统计力学是怎么样的一种思考方法，以及怎样把统计思想应用到物理问题中去。

基本知识

§ 1.1 微观态

微观态与宏观态：通常观察的物理系统是由大量原子或分子所组成的，因此，具有极大数目的动力学自由度。然而，在一般情况下，测量的只是几个物理量，譬如说温度、压强和密度，利用这几个量来确定系统的状态。以这种粗略的方式确定的态叫做宏观态（例如热力学态）。另一方面，从动力学的观点来看，至少在原则上，我们能够用确定系统所有的动力学变量来尽可能精确地确定系统的每一状态。这

样的状态叫做微观态。

经典统计力学与量子统计力学：基于经典力学的统计力学称为经典统计力学，而基于量子力学的称为量子统计力学。因为在原子世界中，严格的力学是量子力学，所以，严格的统计力学必定是量子统计力学。因此，可以说经典统计力学只有作为量子统计力学的某种近似才是有用的。但是，从理论上和教育上的观点来看，即使在今天，经典理论仍然具有重大的价值，因为它使我们能更清晰地明了统计力学思考的基本方法。

经典相空间：设 $(q_1, q_2, \dots, q_f)$ 是具有 f 个自由度的广义坐标，它们的共轭动量为 $(p_1, p_2, \dots, p_f)$ 。系统的一个微观态是由给定 $(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f)$ 的值来定义的。用这 $2f$ 个变量 $(q_1, q_2, \dots, q_f, p_1, p_2, \dots, p_f)$ 作为坐标所构成的 $2f$ 维空间，叫做系统的相空间。相空间中的每一点（代表点或相点）对应于一个微观态。所以，在经典统计力学中，微观态在相空间中构成代表点的连续集。

设系统的哈密顿函数记为 $H(q, p)$ ，则系统的运动决定于正则运动方程：

$$\dot{p}_j = -\frac{\partial H}{\partial q_j}, \quad \dot{q}_j = \frac{\partial H}{\partial p_j}, \quad (j = 1, 2, \dots, f). \quad (1.1)$$

这一方程组确定系统在时刻 t 的态的相点 P_t 的运动。 P_t 的这一运动叫做相空间中的固有运动。在固有运动期间，代表点描出的轨迹称为相轨道。对一保守的力学系统，它的能量等于常数，即，

$$H(q, p) = E. \quad (1.2)$$

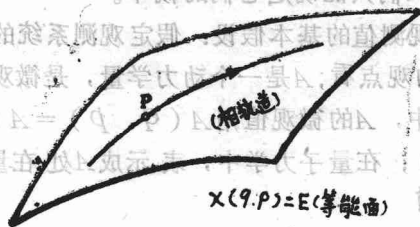


图1.1 $\langle \psi | \hat{A} | \psi \rangle = \int \psi^* \hat{A} \psi d\tau$

所以相轨道必定处在等能面上（各态历经面）。

量子态：按照量子力学， p 和 q 不能同时具有确定的值（海森伯测不准原理），因此，经典的相空间失去了严格的意义。在量子统计力学中，微观状态是以量子力学意义上所规定的状态。特别是系统稳定的动力学状态，必然处在下列方程所规定的量子态之一：

$$H\varphi_l = E_l \varphi_l, \quad (l=1, 2, \dots) \quad (1.3)$$

式中 H 是系统的哈密顿函数， E_l 是量子态 l 的能量， φ_l 是表示量子态 l 的波函数。

因此，在量子统计力学中的一组微观状态，是以量子数来表示的一组可数的不连续的量子态。（在统计力学中，通常研究的系统是限制在有限的空间内，以致量子数 l 一般是不连续的。一个无限延伸的系统可以作为有限延拓的极限来考虑。）

§1.2 统计描述

按照宏观的观测，一个系统不管是处在平衡态还是保持恒定，从微观的观点看，绝不会保持不变。因此，我们决不能确切地说已经找到了系统的微观态。对系统所有可能的一

组微观态，我们只能确定它们的概率。

物理量观测值的基本假设：假定观测系统的一个物理量 A 。从微观的观点看， A 是一个动力学量，是微观态的函数。在经典力学中， A 的微观值用 $A(Q, p) = A(P)$ 来表示（ P 是相点）；在量子力学中，表示成 A 处在量子态 l 上的数学期望值†

$$A_l = \int \varphi_l^* A \varphi_l d\tau = \langle l | A | l \rangle \quad (1.4)$$

在宏观的意义上，观测值 $A_{\text{观测}}$ 必然是微观量 A 的某一平均值，即：

$$A_{\text{观测}} = \bar{A}. \quad (1.5)$$

微观态实现的概率：令在一定的宏观条件下，系统能够实现的所有可能微观状态的集合为 $\mathcal{H}$ 。在经典力学中， $\mathcal{H}$ 是相空间的某一子空间；而在量子力学中，它是系统量子态的集合。这些微观态实现的概率，是作为微观态之一在相空间体积元 $\Delta\Gamma$ 中实现的概率来定义的：

$$pr(\Delta\Gamma) = \int_{\Delta\Gamma} f(P) d\Gamma, \quad (\Delta\Gamma \in \mathcal{H}). \quad (1.6a)^\dagger$$

或者，量子态 l 实现的概率：

$$pr(l) = f(l), \quad (l \in \mathcal{H}) \quad (1.6b)$$

†下式中的积分遍及用于描写波函数的所有变量，例如 $q_1, q_2, \dots, q_r$ 。其中 $d\tau$ 是所有这些变量的空间体积元。注意到一个量子态相当于经典力学中的一条相轨道，因此， A_l 相当于遍及这样一个轨道的平均值。

即用概率密度 $f(P) = f(q, p)$ 或概率 $f(l)$ 来表示。 $f(P)$ 和 $f(l)$ 有时简称为分布函数。†† 当分布函数给定时, 平均值 (1.5) 式可明确地写作

$$A_{\text{观测}} = \bar{A} = \int_{\mathcal{H}} A(P) f(P) d\Gamma, \quad (1.7a)$$

$$\bar{A} = \sum_{\mathcal{H}} A_i f(l). \quad (1.7b)$$

统计系综: 为了使概率的概念尽可能清楚, 让我们考虑一个假想的系综。这个系综是由大量结构与所研究的系统完全相同的系统所组成。又假定从系综中任选一系统, 发现它处于特定的微观状态的概率是由公式 (1.6a) 或 (1.6b) 给出。对于这一假想的系综, (1.5) 式可以写成:

$$A_{\text{观测}} = A \text{ 的系综平均值} = \bar{A}. \quad (1.8)$$

统计系综是由表征它的分布函数来确定。最基本的系综是下节要讨论的微正则系综, 然而, 也讨论与不同物理条件相对应的一些其他系综 (参看 § 1.12 和 § 1.13)。

† 相空间的体积元用 $d\Gamma$ 表示, $d\Gamma = dq_1 dq_2 \cdots dq_r dp_1 dp_2 \cdots dp_r$.

†† 在概率论中, 例如在一维的情形中, 分布函数通常被定义为

$$\int_{-\infty}^x f(x) dx = F(x).$$

在统计力学中, “分布函数”这一术语往往以自由的方式使用。