# 统计力学

上册

R. H. 福勒 著

科学出版社

# 译 者 的 话

这是一本统计力学方面的权威性经典名著，作者 R. H. 福勒在统计力学的发展过程中有过重要的贡献．我国著名的热力学、统计物理学家王竹溪先生生前极力推荐，希望把本书译成中文介绍给我国读者，但几经周折，由于种种原因，先生的这一愿望未能实现．文化大革命之后，我们终于有机会实现王竹溪先生的遗愿，将本书中文版献给广大读者，以此来怀念我国物理学先辈——王竹溪先生．

本书作者知识面广，理论造诣深。因此，内容极为丰富，叙述精炼、逻辑性强、条理清楚．读者从本书中将可以体会到统计力学的原理是那样的优美和简洁．仅以几个简单的假设为前提，就能逻辑严密地建立起整个理论，说明各种问题．可以说，阅读这样的书是一种美的享受．

原著成书于统计力学的经典语言向量子语言发展时期，两种语言的交叉是非常明显的．从中我们可以体味到统计力学理论的演变和发展过程，能加深对理论本质的认识．也正因为如此，给翻译增加了难度，尤其是基础理论部分．虽然我们努力体会作者的原意，力图保持原著的风格，但限于我们的水平，译文必定存在不当之处和错误，诚恳地希望读者批评指正．

最后，交待一下翻译分工：《统计力学》(上册)第一章至第十章由荣毓敏译，徐锡申校订，陈式刚对校样作了复校；(下册)第十一章至第十二章由王昌泰译，第十三章至第十四章由李义发译，第十五章至第十七章由冯国华译，熊吟涛初校，第十八章至第二十一章由陈菊华译，下册由陈式刚总校．

译者

1988 年 10月

# 第一版前言

在第一章引论的开头，我就阐述了把 1923—1924 年的亚当斯奖论文（Adams Prize Essay）扩展成现在这本书的理由. 现在，本书已经写成了，大家会发现，我用以写作的计划，在 1926 年还不太令人怀疑，但今天，这个计划就很难采用了. 这个缺点是很难避免的. 我仍然希望，统计力学的系统解释——就像本书力图给出的那样，即使它的语言已有些陈旧，但对学生还是有一些价值的. 我尽量多地给出课题的可靠索引，希望本书中所论述的任何问题均能通过索引很方便地找到.

现在还有一个令人愉快的任务就是要再次对帮助过我的人表示感谢. 这个任务很重，要是没有许多人的合作，根本不可能完成本书. 给我帮助最大的是 J. E. 伦纳德-琼斯（J. E. Lennard-Jones）教授，他为第十章贡献了他所精通的课题，而且还阅读了其它许多章的手稿和校样. 没有他的这种帮助，我就写不成这样完整的第十章. D. R. 哈特里（D. R. Hartree）博士为我承担了第十六章的所有艰巨计算，这些计算是第十六章的基础.而且他在本书的其它地方也提供了类似的材料. J. A. 冈特(J. A. Gaunt)先生为我撰写了关于德拜和休克尔（Hückel）的强电解质理论的很大一部分较为精巧的讨论和发展，并且阅读了全书的校样. W. H. 麦克雷（W. H. McCrea）先生以同样的方式给我提供了气体比热分析的大部分材料. 他和 L. H. 托马斯（L. H. Thomas）博士还阅读了校样，为此我表示感谢. 我深深地意识到，本书之所以有这样大的价值，大部分应归功于这些合作者的创造性的工作，他们开展这些工作的目的就是为了帮助我. 对于 H. D. 厄西尔（H. D. Ursell）先生和 P. M. 丹尼森（P. M. Dennison）博士的同样贡献也要表示衷心感谢. 我还得益于 P. A. M. 狄拉克

博士对最后一章的评论和 J. E. 利特尔伍德 (J. E. Littlewood) 教授在数学方面的援助。除了这些主要的帮助者之外，我还得到了 S. 杜什曼(S. Dushman)博士、O. W. 理查森 (O. W. Richardson) 教授、A. 福勒 (A. Fowler) 教授、N. 比杰鲁姆 (N. Bjerrum) 教授和 A. 埃杰顿 (A. Egerton) 先生在各种课题上所慷慨提供的有价值资料，特此表示衷心感谢。

还要向 C. G. 达尔文 (C. G. Darwin) 教授深切地致谢，本书是我同他合作的结果，其中包括对处理统计理论的修正方法。

最后，我必须感谢剑桥大学出版社始终如一的帮助，以及严格的校对人员的耐心。

R H. 福勒

1928 年 9 月

| 名称及符号 | | 主值 | SI(MKSA)单位制（合理单位） | CGS绝对单位制（非合理单位） | 误差 |
|---|---|---|---|---|---|
| 光速 | $C=$ | 2.99792458 | $\times 10^{8}\mathrm{m\cdot s^{-1}}$ | $\times 10^{10}\mathrm{cm\cdot s^{-1}}$ | 12 |
| 电子质量 | $m_e=$ | 9.109534 | $\times 10^{-31}\mathrm{kg}$ | $\times 10^{-28}\mathrm{g}$ | 47 |
| 质子质量 | $m_p=$ | 1.6726485 | $\times 10^{-27}\mathrm{kg}$ | $\times 10^{-24}\mathrm{g}$ | 86 |
| 中子质量 | $m_n=$ | 1.6749543 | $\times 10^{-27}\mathrm{kg}$ | $\times 10^{-24}\mathrm{g}$ | 86 |
| $\mu$子质量 | $m_\mu=$ | 1.883566 | $\times 10^{-28}\mathrm{kg}$ | $\times 10^{-25}\mathrm{g}$ | 11 |
| 质子电子质量比 | $m_p/m_e=$ | 1.83615152 | $\times 10^{3}$ | $\times 10^{3}$ | 70 |
| $\mu$子电子质量比 | $m_\mu/m_e=$ | 2.0676865 | $\times 10^{2}$ | $\times 10^{2}$ | 47 |
| 原子质量单位（一个原子单位的质量） | $1\mathrm{u}=$ | 1.6605655 | $\times 10^{-27}\mathrm{kg}$ | $\times 10^{-24}\mathrm{g}$ | 86 |
| 基本电荷 | $e=$ | 1.6021892 | $\times 10^{-19}\mathrm{C}$ | | 46 |
| | $e=$ | 4.803242 | | $\times 10^{-10}\mathrm{csu}$ | 14 |
| 普朗克常数 | $h=$ | 6.626176 | $\times 10^{-34}\mathrm{J\cdot s}$ | $\times 10^{-27}\mathrm{erg\cdot s}$ | 36 |
| | $h/(2\pi)=\hbar=$ | 1.0545887 | $\times 10^{-34}\mathrm{J\cdot s}$ | $\times 10^{-27}\mathrm{erg\cdot s}$ | 57 |
| 斯忒藩-玻耳兹曼常数 | $\sigma=$ | 5.67032 | $\times 10^{-8}\mathrm{W\cdot m^{-2}\cdot K^{-4}}$ | $\times 10^{-5}\mathrm{erg\cdot cm^{-2}\cdot s^{-1}\cdot K^{-4}}$ | 71 |
| 精细结构常数 | $\alpha=$ | 7.2973506 | $\times 10^{-3}$ | $\times 10^{-3}$ | 60 |
| | $\alpha^{-1}=$ | 1.3703604 | $\times 10^{2}$ | $\times 10^{2}$ | 11 |
| 里德伯常数 | $R_\infty=$ | 1.097373177 | $\times 10^{7}\mathrm{m^{-1}}$ | $\times 10^{5}\mathrm{cm^{-1}}$ | 83 |
| 玻尔半径 | $a_0=$ | 0.52917706 | $\times 10^{-10}\mathrm{m}$ | $\times 10^{-8}\mathrm{cm}$ | 44 |
| 玻尔磁子 | $\mu_B=$ | 1.1654150 | $\times 10^{-29}\mathrm{J\cdot A^{-1}\cdot m}$ | | |
| | $\mu_B^0=$ | 9.274078 | $\times 10^{-24}\mathrm{J\cdot T^{-1}}$ | $\times 10^{-21}\mathrm{erg\cdot G^{-1}}$ | 36 |
| 电子磁矩 | $\mu_e=$ | 1.1667664 | $\times 10^{-29}\mathrm{J\cdot A^{-1}\cdot m}$ | | |
| | $\mu_e^0=$ | 9.284832 | $\times 10^{-24}\mathrm{J\cdot T^{-1}}$ | $\times 10^{-21}\mathrm{erg\cdot G^{-1}}$ | 36 |
| | $\mu_e/\mu_p=$ | 6.582106880 | $\times 10^{2}$ | $\times 10^{2}$ | 66 |
| 电子的g因子 | $q_e/2=\mu_e/\mu_B=$ | 1.0011596567 | | | 35 |
| 核磁子 | $\mu_N=$ | 6.3470528 | $\times 10^{-33}\mathrm{J\cdot A^{-1}\cdot m}$ | | |
| | $\mu_N^0=$ | 5.050824 | $\times 10^{-27}\mathrm{J\cdot T^{-1}}$ | $\times 10^{-24}\mathrm{erg\cdot G^{-1}}$ | 20 |
| 质子磁矩 | $\mu_p=$ | 1.7726338 | $\times 10^{-32}\mathrm{J\cdot A^{-1}\cdot m}$ | | |
| | $\mu_p^0=$ | 1.4106171 | $\times 10^{-76}\mathrm{J\cdot T^{-1}}$ | $\times 10^{-23}\mathrm{erg\cdot G^{-1}}$ | 55 |
| | $\mu_p/\mu_N=$ | 2.7928456 | | | 11 |
| | $\mu_p/\mu_B=$ | 1.521032209 | $\times 10^{-3}$ | $\times 10^{-3}$ | 16 |
| 中子磁矩 | $\mu_n=$ | $-1.91314\mu_N$ | （因为中子的寿命只有十二分钟，故中子磁矩不做为基本常数） | | |
| $\mu$子磁矩 | $\mu_\mu=$ | 5.642896 | $\times 10^{-32}\mathrm{J\cdot A^{-1}\cdot m}$ | | |
| | $\mu_\mu^0=$ | 4.490474 | $\times 10^{-26}\mathrm{J\cdot T^{-1}}$ | $\times 10^{-23}\mathrm{erg\cdot G^{-1}}$ | 18 |
| | $\mu_\mu/\mu_p=$ | 3.1833402 | | | 72 |

(1) 误差数值和主值的末位取齐.

注：本表以 CODATA Bulletin **11**(1973)1—7为主要依据. 根据$B=\mu_0H+M$列入表内. 目前 CGS 绝对单位制尚不能完全丢掉，另外有人也提出了与 MKSP（合

本 常 数

| 名称及符号 | 主 值 | SI(MKSA)单位制（合理单位） | CGS 绝对单位制（非合理单位） | 误差 |
|---|---|---|---|---|
| 磁角动量比 | | | | |
| 电子 $\lvert\gamma\rvert = \frac{\mu_e}{\mu_B}\cdot\frac{e}{m(c)^\dagger} =$ | 1.7588047 | $\times 10^{11}$ C · kg$^{-1}$ (s$^{-1}$ · T$^{-1}$) | $\times 10^{7}$ s$^{-1}$ · G$^{-1}$ | 49 |
| 质子 $\gamma_p =$ | 2.6751987 | $\times 10^{8}$ s$^{-1}$ · T$^{-1}$ | $\times 10^{4}$ s$^{-1}$ · G$^{-1}$ | 75 |
| $\mu$子的$g$因子 $g_\mu/2 =$ | 1.00116616 | | | 31 |
| 磁通量量子 $h(c)^\dagger/2e =$ | 2.0678506 | $\times 10^{-15}$ Wb | $\times 10^{-7}$ G · cm$^2$ | 54 |
| 旋转量子 $h/(2m_e) =$ | 3.6369455 | $\times 10^{-4}$ m$^2$ · s$^{-1}$ | $\times 1$ cm$^2$ · s$^{-1}$ | 60 |
| 约瑟夫森频率电 $2e/h =$ | 4.835939 | $\times 10^{14}$ Hz · V$^{-1}$ | | 13 |
| 压比值 | 1.6130956 | | $\times 10^{11}$ Hz · V$^{-1}$esu | 43 |
| 康普顿波长 | | | | |
| 电子 $\bar{\lambda}_{Ce} = \hbar/m_e c =$ | 3.8615905 | $\times 10^{-13}$ m | $\times 10^{-11}$ cm | 64 |
| $\lambda_{Ce} = h/m_e c =$ | 2.4253089 | $\times 10^{-12}$ m | $\times 10^{-10}$ cm | 40 |
| 质子 $\bar{\lambda}_{Cp} = \hbar/m_p c =$ | 2.1030892 | $\times 10^{-16}$ m | $\times 10^{-14}$ cm | 36 |
| $\lambda_{Cp} = h/m_p c =$ | 1.3214099 | $\times 10^{-15}$ m | $\times 10^{-13}$ cm | 22 |
| 中子 $\bar{\lambda}_{Cn} = \hbar/m_n c =$ | 2.1001941 | $\times 10^{-16}$ m | $\times 10^{-14}$ cm | 35 |
| $\lambda_{Cn} = h/m_n c =$ | 1.3195909 | $\times 10^{-15}$ m | $\times 10^{-13}$ cm | 22 |
| 玻耳兹曼常数 $k =$ | 1.380662 | $\times 10^{-23}$ J · K$^{-1}$ | $\times 10^{-16}$ erg · K$^{-1}$ | 44 |
| 阿伏伽德罗常数 $N_A =$ | 6.022045 | $\times 10^{23}$ mol$^{-1}$ | $\times 10^{23}$ mol$^{-1}$ | 31 |
| 洛喜密脱常数 $L =$ | 2.686754 | $\times 10^{25}$ m$^{-3}$ | $\times 10^{19}$ cm$^{-3}$ | |
| 摩尔气体常数 $R \doteq$ | 8.31441 | $\times 1$ J · mol$^{-1}$ · K$^{-1}$ | $\times 10^{7}$ erg · mol$^{-1}$ · K$^{-1}$ | 26 |
| 理想气体标准状态摩尔体积 $V_m =$ | 2.241383 | $\times 10^{-2}$ m$^3$ · mol$^{-1}$ | $\times 10^{4}$ cm$^3$ · mol$^{-1}$ | 70 |
| 法拉第常数 $F = N_A e(c)^{-1\dagger} =$ | 9.648456 | $\times 10^{4}$ C · mol$^{-1}$ | $\times 10^{3}$ emu · mol$^{-1}$ | 27 |
| 第一辐射常数 $c_1 = 2\pi hc^2 =$ | 3.741832 | $\times 10^{-16}$ W · m$^2$ | $\times 10^{-6}$ erg · s$^{-1}$ · cm | 20 |
| 第二辐射常数 $c_2 = hc/k =$ | 1.438786 | $\times 10^{-2}$ m · K | $\times 1$ cm · K | 45 |
| 水在常压下的冰点 $T_0 =$ | 273.15 | $\times 1$ K | $\times 1$K | |
| 热功当量 $J_{15} =$ | 4.1855 | $\times 1$ J(15°cal)$^{-1}$ | $\times 10^{7}$ erg(15°cal) | 4 |
| 万有引力常数 $G =$ | 6.6720 | $\times 10^{-11}$ N · m · kg$^{-7}$ | $\times 10^{-8}$ dyn · cm$^2$ · g | 41 |
| 纬度 35° 海而上的重力加速度 $g_{35} =$ | 9.7975 | $\times 1$ m · s$^{-2}$ | $\times 10^{2}$ cm · s$^{-2}$ | — |
| 在 MKSA 制中的真空介电常数 $\varepsilon_0 =$ | 0.885418782 | $\times 1$F m$^{-1}$ | | 7 |
| 真空导磁率 $\mu_0 = 4\pi/10^7 =$ | 1.25663706 | $\times 10^{-6}$ H · m$^{-1}$ | | |
| 圆周率 $\pi =$ | 3.14159265 | | | |
| 自然对数底 $e =$ | 2.71828183 | | | |
| 常用对数变换因子 $\log_e 10 =$ | 2.30258509 | | | |

(2) 采用 CGS 绝对单位制时要写上 C.

$= \mu_0(H + M^0)$，在 SI 单位制中将磁矩 $\mu$ 用 $\mu$ 及 $\mu^0$ 加以区别并且 $\mu = \mu_0\mu^0$，分别

理化 MKS 绝对单位制)并用的方案.

# 致　谢

下列各位学者和机构允许我引用他们如下的插图，谨此向他们表示感谢：伦敦皇家学会委员会，会议录(图 2，10.2，10.3，15，18，21，66，80，84—94，96)；W. H. 基桑姆 (W. H. Keeson) 教授，物理学杂志(图 3，37.1，37.2)；《电化学杂志》编辑，德国本生公司(图 3.1—3.3，8—9.2)；S. 赫兹尔 (S. Hirzel)先生，莱比锡(图 10)；M. 玻恩教授和麻省理工学院(图 11)；J. 斯普林杰(J. Springer) 先生，物理学大全(图 13，36)；朗曼，格林股份有限公司(图 14)；本[欧内斯特]股份有限公司(图 13)；伦敦物理学会委员会，会议录(图 20，38，39，67，68)；《科学与工业新闻杂志》编辑和赫尔曼公司(图 32，44)；维韦克父子公司，物理学教程(图 33—35)；《科学杂志》编辑(图 53)；牛津大学出版社，电极化率和磁化率理论，J. H. 范弗莱克(图 54—57)；法国科学院(巴黎)，院报(图 63 a，b)；《物理评论》编辑 (图 63 c)；J. A. 巴思 (J. A. Barth) 先生，物理学年刊(图 64，65，69，79)；法拉第学会委员会，学报(图 72)；皇家天文学会委员会，月刊？(图 73，77，78)；H. N. 拉塞尔 (H. N. Russell) 教授和《天体物理学杂志》(图 74a—c)；剑桥哲学学会委员会 (图 75，76，95)；荷兰皇家科学院委员会 (阿姆斯特丹)，会议录(图 99 )和《化学物理杂志》编辑(图 100，101)。

# 目　　录

# 第一章 引　论

**§ 1.1 摘自 1928 年版的引论.** 试图按 1923—1924 年亚当斯奖论文征文启事所提出的路线研究高温情况下物质的物理状态，马上就能看出，这个问题需要当时统计力学的全部可使用的办法. 在最近几年中，这方面又有某些进展，量子理论的发展一直不断地在改变着物质分子运动论的整个面貌，至少在完全统计平衡情况是这样. 正因为如此，对于能够包括经典系统和量子系统的统计力学平衡理论，还没有新的系统阐述[1]，而本书所计划研究的进一步应用中，人们可能求助于这种系统阐述. 因此，达尔文教授和我在最近几年中非常幸运地发展了一种方法(就此而论是新的)，这种方法能够对统计力学的平衡理论作出系统的阐述，而且我们认为这种方法是相当精彩的. 同时，有可能把这些结果应用到与所提问题更直接有关的问题，即恒星反变层中和气体恒星内部的物质状态的理论研究.

当然，这些是最初写论文时所着眼的主要问题，但是鉴于刚才所摆的理由，我们认为最好不要完全集中在论文中本身应用上，而应该从平衡态理论的系统考察开始，这是当时所需要的，大概现在也不是多余的. 因此，起初论文是采用统计力学平衡态理论的专论形式. 最初，理论的应用主要是在天体物理学上，但是，扩大它们的范围是件简单的事情. 我的目标是，本书要包括平衡态理论的所有类型的应用，因而尽管不完备，本专著是应该包括整个领域

---

1) 更精确地说，1924 年以前这类阐述根本不存在. 到了 1928 年，至少有二个人应该提出来说一下：Herzfeld, "Kinetische Theorie der Wärme" (*Müller-Pouillets Lehrbuch der Physik*, vol. 3, part 2) 和 Smekel, "Allgemeine Grundlagen der Quantenstatistik und Qucmtentheorie" (*Encyclopädie mathematischen*, vol. 5, part 3, No. 28).

的。然而，最后我没有企图把这个理论应用于表面，或者应用于除稀溶液理论以外的液体；因为在这些理论领域中，我的知识还是非常零星的，不能保证对它们的阐述是合理的。

平衡态理论的标准结果以前一直是经典的。本书中我们用上述的系统方法由几个基本假设推出这些结果。这里的陈述已作了修正，在某种程度上可以说是经过了改写。我希望这里的陈述能把目前已经发展起来的绝大部分统计力学平衡态理论连贯起来。一般说，在本书中，理论和它较为简单的实际应用是同时阐述的，以避免那种太长的一连串非应用性的定理。各种较为复杂的实际应用是后面几章的内容。

在阐述理论的每一步骤中，我们并没有区分经典系统和量子系统。因此，对理论来说，从一开始就很有必要搞清楚量子论所处的逻辑地位。虽然量子论起源于普朗克对温度辐射定律的统计讨论和能量均分原理失效，但是，我们仍应该把它看成是纯粹的“原子”理论，也就是说，直接适用于单个原子和其它有关系统的理论，而基本上不是同这类系统的大集团的统计行为相联系的理论。量子论是建立在光谱理论基础上的，寻找量子论的定律主要是通过研究单个原子和分子的性质以及原子、分子对的相互作用，确切地说，是通过研究无疑能够被认为起源于这类单个系统及其相互作用的那些现象得来的。在这些现象中，居首要地位的是光谱。于是，这样推导出的单个原子的定律，就象经典系统的定律一样，可以供我们去讨论这类原子和系统的大集团的统计行为。如果我们能够这样使用它们，那么推导出的关于温度辐射和关于比热的定律就能同辐射或大块物质系统的实验数据比较。于是，我们可以断定，原子系统的定律和统计力学的一般假设是否能充分说明我们能够计算的这类摩尔性质。这样把量子论同它的历史背景完全分开，我认为，对于掌握量子论所处的逻辑地位，对于适当地看待统计力学等理论来说，是个基本的因素。

因而，在阐述这些方面时，我有意使用了非历史的演绎方法。在逻辑完整性上作某些努力，尽可能使理论呈现出完美的结构，并

不是去迁就某些事实．每一步都从一般理论推演出结果，并且通过同实验比较来验证．

经典系统的分布定律可以用这种方法由量子系统的分布定律取极限导出．我相信，不难证明，这种多少有点不平常的步骤是正确的．在这方法中，普朗克振子的定律是基本的，理论的其它部分（经典的和量子的）都是由这个出发点推广出来的．首先，在系统阐述中不应当把经典系统和量子系统同时都看成是基本的．如果我们因此要把其中一个看成是基本的，那么就只能是后者——量子系统，因为我们不能从经典系统的定律导出量子系统的定律．其次，至少可以宣称，这样做在优美方面和物理的真实性方面均有好处，因为在原子物理学中经典系统是例外情况，并不是常规的事物．当然，这不是说，我们不采用经典力学通过推广过程去推导原子系统的量子力学，只要有可能，我们还要这样做．但是，一旦猜到量子力学的定律（在我们能讨论统计力学的定理之前，它们大都必须这样猜出），量子化系统自然被列在首位．（在 1935 年这种看法是无须辩解的，而且此后我们不再叙述任何有关 1928 年的观点了．）

**§1.2　统计定理的普遍性．**统计力学的平衡态理论——如这里或用任何类似方式所表述的——严格地说是系统的能量（有时是动量）分布理论和系统在各相之间的分布理论，而且可以通过一般的论证推导这些以及其它各种分布定律，一点也不涉及到引起单个系统之间和不同相之间达成平衡的相互作用的特殊机制．如果接受这个理论的基本假设，看来这样的结论是不可避免的．于是，例如对于统计平衡的气体分子，经典统计法的麦克斯韦速度分布定律、或者费米-狄拉克统计法或爱因斯坦-玻色统计法的相应修正分布定律必须总是对的，不管气体中这些类型分子或任何其它一些类型分子之间碰撞的定律是什么样的．因此，统计力学的定理会显示出某些象热力学定律一样的普遍性．当然，它的普遍性必然不如热力学定律那么全面，因为它们研究并涉及到特定的分子结构．然而要是承认这种限制，看来也就一定会把热力学

定理的普遍特性，连同它的优缺点都接受下来．导致完全平衡态的特殊机制同实验事实相一致这件事并不是所讨论的特殊机制有利的证据．仅有的证据只是表明：已经正确地而且前后一致地写下了这些机制的定律！任何其它别的机制也会给出同样的结果[1]．

在非平衡态(例如定常流动的状态)中首先要涉及到相互作用的特殊机制．最终，当然正是(例如原子和辐射之间或碰撞中的原子之间的)这些相互作用机制才是极其重要的．遗憾的是，我们必须承认，完全统计平衡态的研究不能独自为任何特殊过程提供任何信息．然而，它确实可以提供严格的形式，所有可能的机制均应符合这种形式；那就是说，如让任何可能的机制单独起作用时，一定要建立和保持统计平衡的定律．这个概念在辐射的经典理论中大家是熟悉的，根据克莱因(Klein)和罗斯兰德(Rosseland)[2]开辟的思路，已经证明这个概念在一般的统计力学中也是非常重要的．一般看来好象决不能假设一个特殊过程能够单独进行，而不伴随相应的逆过程；只有二者结合在一起时才能形成一种可能的单个机制．由单纯的统计力学平衡态理论再前进一步，显然是要对可能的机制进行系统的考察，建立它们必须遵守的定律，使其符合平衡态理论和保持它的分布定律．在本书的最后几章，我们力图给出这类考察的大概轮廓．

§ **1.3　本书所涉及的范围．**现在可以更为精确地指出本书所涉及的范围了．在本章结尾我们来详细说明统计力学定理所依据的基本假设．我们以公理的形式把它们写下来，关于形成它们的基础，除了一些极为肤浅的讨论之外，全部省略了．第二至四章，我们发展了通常用这种方法处理的所有物质类型的平衡态理论——例如，理想气体，晶体和遵从经典定律的一般物体的平衡态理论．

---

1) 大概这样说太过份了．例如，在非理想气体理论中，我们假设了每对粒子的相互作用势能，导出了与势能有关的物态方程． 如果碰撞服从经典力学定律的话，那么势能就足以确定作为能量和动量交换机制的全部细节．但是，这些细节与平衡态研究本身并不相关，可以想象这些细节也许不同，而对平衡态的研究没有影响．

2) Klein and Rosseland, *Zeit. Physik*, vol. 4, p. 46(1921).

我们也用类似的方法处理辐射，不过不包括所有出现离解或汽化的情况. 第三章包含在气体比热中的应用，第四章的后一部分应用于简单晶体的性质. 第五章，我们把理论推广到包括离解和汽化的全部类型. 第六章详细地研究了统计力学的平衡态理论和热力学定律之间的联系. 我们指出，准确的类比允许所讨论物体的某些态函数可以正确地解释为热力学的温度和熵. 我们在结束该章时，对于把熵引入统计力学的各种更通用的方式作出批评. 我们将说明,这些引入方式是含糊不清的，或者会引起错误,而且肯定是不必要的.

第七章转入很低温度范围内的应用. 它的题目是能斯脱热定理和化学常数——绝对零度时的熵. 从统计力学观点来理解这一定理和化学常数，可能比任何其它方法来得清楚. 在理论这个阶段还需要与实验比较，在这个领域中，理论同实验比较是很方便的. 这里我们已经能够准确地指出，能斯脱热定理的有效范围以及它同精确实验数据比较时必须当心的地方. 第八章中，我们尽可能的把一般理论扩展到非理想气体，而且也允许存在可能出现的静电荷. 第九章把理论应用到理论的和半经验的物态方程的讨论中去. 第十章是由伦纳德-琼斯教授为第一版所提供的分子间力的一般数值概述,这些力是通过对非理想气体物态方程的分析[1]以及根据同类晶体的性质所能导得的. 发现同一个力定律能令人满意地说明如此大范围内的性质，是饶有趣味的.

第十一章试图包括热离子现象的整个领域，只要这些现象是同平衡态有关. 最重要的部分是与热金属处于平衡的自由电子蒸气密度的理论公式，其中包括空间电荷效应. 这对进一步应用是头等重要的，因为它涉及到电子的化学常数，而实验进一步证实了理论值. 这一章还包括对金属和半导体中电子传导理论的较简单部分的形式描述.虽然严格讲传导不能列为物质的平衡性质,但它与热离子现象关系密切，因而我们还是把它放在这里讲述. 第

---

1）也用了来自粘滞性的证据.

十二章研究大块物质的磁现象和介电现象，最重要的部分是铁磁性的半描述性理论． 第十三章力图用这理论去描述液体的性质，但并没有得到什么新结果，不过是发展了稀溶液理论（包括强电介质理论）．第九至十三章以及第八章的大部分是（对于原始论文的范围来说）新增内容．

第十四至十六章研究理论在恒星内部和外部存在的高温条件下的应用，这些应用就是亚当斯奖主审人提出的题目．在第十四章中采用了至今能够使用的全部方法去发展高度电离原子气体的平衡态理论，其中包括离子大小的效应和它们的静电场效应．在很多情况，近似形式是必要的，这种近似形式可以期望在很宽条件下定性正确．我们提供了这类形式．第十六章的大部分需要这些近似，这是研究恒星内部天体物质性质的出发点．限于篇幅，我们不能详细作出这些计算，也不能追踪它们在埃丁顿（Eddington）的工作中的作用．一般讲，这些计算可以证实他所用的天体物质的物理常数值，特别是对较大的恒星．同时，第十五章论述了能够用平衡态公式处理的那类恒星大气问题，较重要的是反变层温度的升高引起吸收线增强和衰弱的基本理论，以及大气分子逃逸率的理论．我们给出了米尔恩（Milne）在钙色球层方面的一些优秀工作的摘要，但是，这里我们同平衡态理论的联系变得很弱了．向外的辐射流（对恒星内部的完全平衡来说）本来是一个很不重要的微扰，对色球层的问题来说，现在变成起控制作用了．

下面三章（第十七至十九章）详细地研究了，为了保持这些平衡定律，实际的相互作用机制必须服从的定律．第十七章讨论自由原子和分子之间以及自由原子和固体表面之间重要碰撞过程的定律，第十八章讨论这些定律在均匀气体反应动力学上的应用．第十九章讨论辐射过程的定律．第二十章，为完整起见，包括了涨落的形式计算方法的描述，以及这些定理在研究乳光现象、布朗运动、散粒效应和类似现象上的应用．第二十一章叙述了各方面的最近工作中不便写在其它章节中的内容；最重要的章节是合作现象，特别是合金中有序和无序的理论，这理论由于布喇格（Bragg）

和威廉斯（Williams）[1]以及贝蒂（Bethe）[2]的研究成果，获得一个成功的开端。

我们可以看到，这本专著的内容并不严格地限于物质的平衡态。我们已大胆地转入了处理定常变化率（流动态）的领域，但是，只涉及到与平衡态定律的应用直接有关的那些部分。当这些转变所需的精确度是如此之高，如同在气体中输运现象的完全理论，金属内更高级的电子传导理论，或恒星和星云光谱形成的理论中那样，以至于平衡态定律不作修正就不再能用时，我们只能默然。我们这里也没有能对高真空现象作足够的叙述。但是，每当直接应用平衡定律本身是恰当的或足够的情况，例如在单元机制中或热离子学中，我们已经尽力把理论推向前进。

**§ 1.4 统计力学的基本假设.** 按我的看法，把对统计力学基础所作的相当全面的讨论作为研究理论物理学中的统计力学的引论，是完全不适当的。当然，人们也许力图在本书中适当地加上一章或几章来阐述这些基础，使全书完整。这些基础在现在的量子力学中已经出现，这主要是由于冯诺曼（von Neumann）的工作[3]。但是，如果要有点价值，这样一类解释一定会显得有些冗长，而且这一部分必然会与全书的其它部分格调不一致。的确，可以认为统计力学是由二个几乎截然不同的论题组成的：一、物质平衡态性质的理论，以计算平均态的通常假设为基础，这些假设的引入方式使它们成为先验的十分合理的假设；二、这些假设本身的深奥理论。这里，我们把这些深奥理论全部略去了，它们完全可以单独写成一本重大的专著。

虽然这里我并不想对这些基础进行透彻的讨论，但还是希望通过简短地讨论通常的基础，尽可能清楚地描述所选中的那一个，并指出选择的理由，这样来开始我们的阐述。

---

1) Bragg and Williams, *Proc. Roy. Soc. A*, vol. 145, p. 699 (1934).

2) Bethe, *Proc. Roy. Soc. A*, vol. 150, p. 552 (1935).

3) Von Neumann, *Mathematische Gründlagen der Quantenmechnik*, Berlin (1932).