

薛定谔

1933年诺贝尔物理学奖获得者
ERWIN SCHRÖDINGER 著作选译

STATISTICAL
THERMODYNAMICS

统计热力学

E. 薛定谔 著 徐锡申 译 陈成琳 校

 高等教育出版社



0414. 2
22

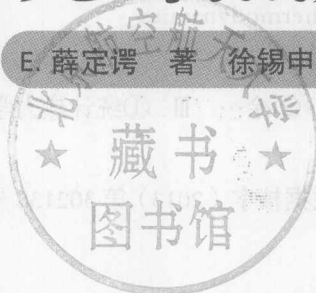


STATISTICAL THERMODYNAMICS

TONGJI RELI XUE

统计热力学

E. 薛定谔 著 徐锡申 译 陈成琳 校



高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS, BEIJING



北航

G1711706

0414.
22

385550410

图书在版编目(CIP)数据

统计热力学 / (奥) 薛定谔著; 徐锡申译. — 北京:
高等教育出版社, 2014. 1

书名原文: Statistical thermodynamics

ISBN 978-7-04-039141-1

I. ①统… II. ①薛… ②徐… III. ①统计热力学
IV. ①O414.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 302138 号

策划编辑 王 超
插图绘制 尹 莉

责任编辑 王 超
责任校对 刘春萍

封面设计 王 洋
责任印制 韩 刚

版式设计 马敬茹

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120
印 刷 涿州市星河印刷有限公司
开 本 787mm × 1092mm 1/16
印 张 8.75
字 数 81 千字
购书热线 010-58581118

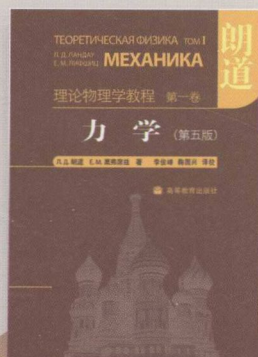
咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landaco.com>
<http://www.landaco.com.cn>
版 次 2014 年 1 月第 1 版
印 次 2014 年 1 月第 1 次印刷
定 价 39.00 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 请到所购图书销售部门联系调换

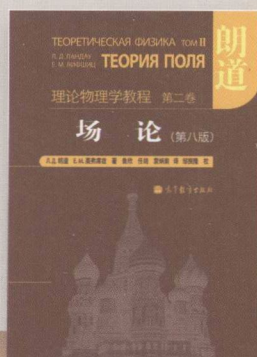
版权所有 侵权必究
物 料 号 39141-00



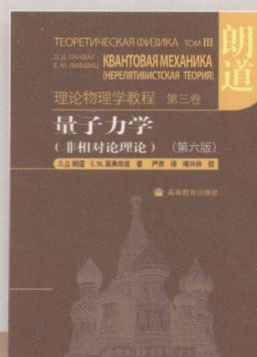
诺贝尔物理学奖获得者著作选译



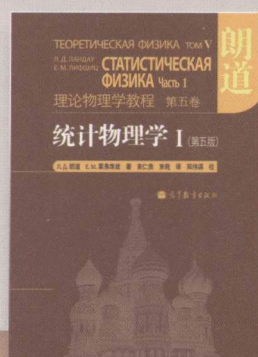
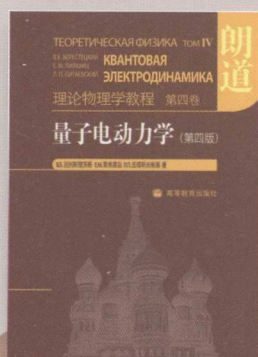
ISBN: 978-7-04-020849-8



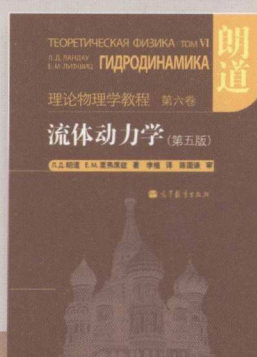
ISBN: 978-7-04-035173-6



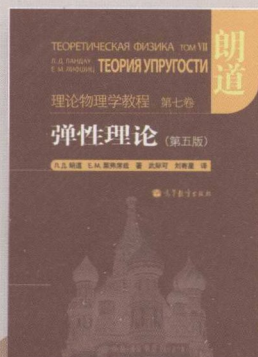
ISBN: 978-7-04-024306-2



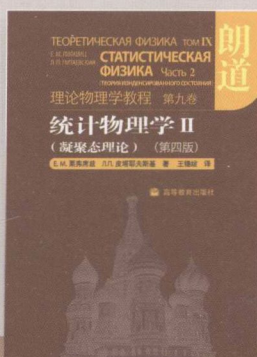
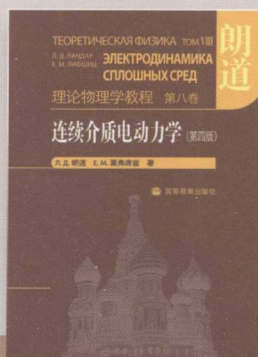
ISBN: 978-7-04-030572-2



ISBN: 978-7-04-034659-6

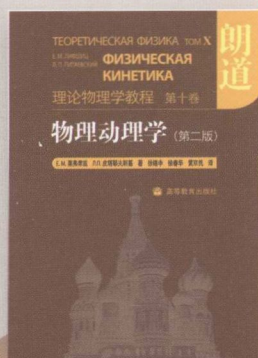


ISBN: 978-7-04-031953-8

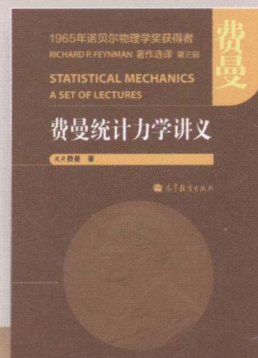
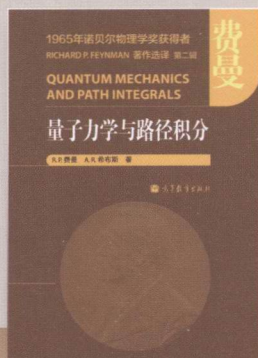
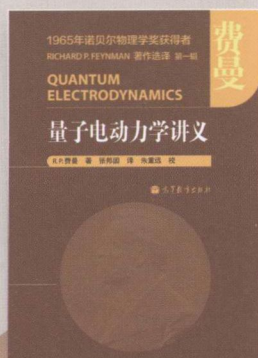


ISBN: 978-7-04-024160-0

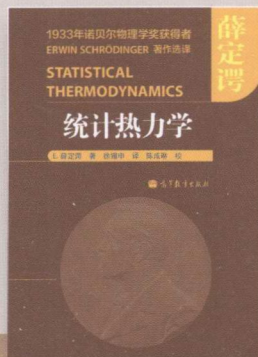
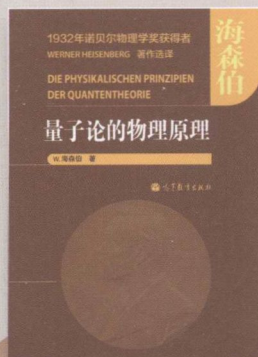
有ISBN号的截至本书出版时已出版



ISBN: 978-7-04-023069-7



ISBN: 978-7-04-036960-1



ISBN: 978-7-04-039141-1

第二版序

认为一个物理过程包括了能量包在微系统间进行持续跳跃式的转移, 这一观点认真思考起来, 除了有时当作一个方便的比喻外, 别的什么都不是. 因为要对每一个系统总给予一个精确的能量值, 是站不住脚的. 这在第二章开头就曾对此提出异议, 不过, 作为习惯的方便的捷径, 全书仍然采用了这个观点. 在第二版所增加的附录中有普遍的证明, 它指出根据很简单的假设所建立的一贯步骤, 将始终给出相同的结果. 热力学函数依赖于量子力学的能级方案, 而不依赖于这些能级是唯一容许态的没有根据的臆断.

除了增加一篇附录外, 第二版是一个重印本.

E. 薛定谔

1952 年 6 月

初版序

这些讲稿曾由都柏林高级研究院用胶版印刷形式印成小册子出版过. 这一版曾略加修订, 希望它能适应更广大范围的读者.

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其为人将承担相应的民事责任和行政责任；构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人进行严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话 (010) 58581897 58582371 58581879

反盗版举报传真 (010) 82086060

反盗版举报邮箱 dd@hep.com.cn

通信地址 北京市西城区德外大街4号 高等教育出版社法务部

邮政编码 100120

目 录

第一章 绪论	1
第二章 最概然分布法	7
第三章 能斯特定理的讨论	21
第四章 关于第二章的例子	27
(1) 自由质点 (单原子理想气体)	28
(2) 普朗克振子	30
(3) 费米振子	30
第五章 涨落	33
第六章 平均值法	41
第七章 n 质点问题	61

第八章 公式的计值. 极限情况 75

熵常量 80

经典理论的失败. 吉布斯佯谬 83

离题话: 物质湮没? 87

离题话: 论不确定关系 89

气体简并性本题 92

弱简并性 93

中等简并性 95

强简并性 95

(a) 费米-狄拉克情况下的强简并性 96

(b) 玻色-爱因斯坦情况下的强简并性 103

第九章 辐射问题 109

附录 量子力学振幅的正则分布 119

译者后记 127

第一章

绪 论

这本书的目的是简略地发展一种简单而统一的标准方法,应用这种方法,无须乎改变它的基本看法,就可以讨论现有的一切情况(经典的、量子的、玻色-爱因斯坦的、费米-狄拉克的、等等),以及将来可能出现的新问题.我们把主要的注意力放在普遍步骤上,而各个例子只是用作说明.这本书不是作为初学者用的统计热力学的入门书,而宁可说是一本“复习书”.因此对于那些在多数课本中常见的课题,讨论得非常精简;另一方面,对于那些除开大本的专著(如福勒的《统计力学》和托尔曼的《统计力学原理》)外,为一般书中所忽略的极重要之点,则用较长篇幅来讨论.

实质上说来,统计热力学中只有一个问题,即确定给定能量 E 如何分布在 N 个全同系统上. 或许更恰切地说,即由 N 个全同系统组成的一个系集,在给定了系集能量是一个常量 E 后,确定这 N 个全同系统的系集如何分布在这系集所可能处在的种种可能态上. 这里的观念是系统之间有微弱的相互作用,并且微弱得使相互作用能可以忽略,因而可以谈到每一个系统的“私有”能量,并且这 N 个系统的“私有”能量之和就等于系集的能量 E . 所以,能量的卓越作用在于它是一个运动常量——一个永远存在并且一般地说是唯一的运动常量. 推广到除能量外尚有其他运动常量(动量,角动量¹⁾)的情况是明显的;有人曾经偶尔这样设想过,但是地球上的热力学与天体物理的热力学不同,这种设想至今未有任何重要意义.

“确定分布”在原则上是意味着了解任一可能的能量分布(或系集的态),以适合问题目的的方法把系集的态分类,并且数出各类中的态数;以便能够判断系集中出现某些特征的概率. 在这方面能够出现的问题是各种各样的,因而在某一专门问题中实际需要的分类方法也会是各种各样的,特别是在牵涉到分类的精细度方面. 在标度的一端,一般的问题是找出那些几乎为系集的所有可能态所共有的各特性,因而使我们能够有把握地断言,这些特性是“几乎总会”获得的. 在这种情况下,我们几乎只有一类——实际上有两类,但是第二类中的态数可以忽略不计. 在标度的另一端,一个详细的问题是:

1) 角动量, 又称动量矩, 原文为后者. ——译者注

一个系统处于其某一特殊态中的这“类”的体积 (= 系集的态数). 麦克斯韦速度分布律是一个熟知的例子.

这是个数学问题——数学问题总是相同的; 不久我们将给出它的普遍解答, 从这个普遍解可以得出, 每一个特殊类型的系统所需要的每一特殊分类, 都是它的一个特例.

但是, 关于这个数学结果的物理应用有两种不同的看法. 为了明显的理由, 以后我们将断然地赞同其中一种看法; 在目前我们必须对这两种看法都加以说明.

早先而且比较质朴的观点是把这个数学结果应用于 N 个实际存在的物理系统, 这些系统处于实际的物理相互作用之中, 例如, 气体分子、电子、普朗克振子或者一个黑体辐射“空腔”(源自德文“Hohlraum”)的自由度 (“以太振子”). N 个这种系统一起代表所讨论的实际物理系统. 这种原始观点是与麦克斯韦、玻尔兹曼和其他等人的名字连在一起的.

但是这种观点只适用于很有限的一类物理系统——事实上只适用于气体. 它并不适用于不含大量具有“私有”能量的全同组元所组成的系统. 例如, 在一个固体中, 邻近原子间的相互作用很强, 我们不能想象地把固体的总能量分成它的组成原子的私有能量. 甚至一个“空腔”(认为是激发电磁场事件的场所的“以太块”)也只能分解成许多个(无穷多个)不同类型的振子, 因此至少必须讨论由不同组元所构成的无穷多个不同系集的一个系集.

由于这个缘故, 曾经发展了第二种观点(或者更确切地说, 是同一数学结果的不同应用), 这就是吉布斯首先引用的观点.

这观点本身特别完美, 可以十分普遍地应用于所有各物理系统, 并且还具有即将提及的一些优点. 这时 N 个全同系统是我们实际讨论的那个系统, 亦即实际安置在实验桌上的那个宏观事物的想象复制品. 现在把给定数量的能量 E 分布于这 N 个想象的复制品, 又究竟有什么物理意义呢? 依我看来, 这意义是: 你当然可以想象你确实有系统的 N 个复制品, 它们实在处于“微弱相互作用”之中, 但是与外界是隔离着的. 当你专门注意其中一个系统时, 你就会觉得它处于由其余 $N-1$ 个系统所构成的一种特殊类型的“热源”中了.

现在, 一方面我们有这样的经验: 放在热源中的一个物理系统, 不管用来维持它在恒定温度的热源的本性如何, 只要热源对系统是不起化学作用的, 亦即系统与热源之间除能量交换外再没有其他作用, 则系统在热力学平衡时的行为总是一样的. 另一方面, 统计计算并不涉及相互作用的机理, 只假定这些相互作用是“纯力学的”, 它不会影响到各单个系统的本性 (例如, 它永远不会把它们击成碎片), 而仅把能量从一个系统转移到另一个系统.

以上的这些考虑提示我们, 我们可以把 N 个全同系统的任一个系统的行为认为是描述实际存在的那个系统处于某给定温度的热源中时的行为. 又因为这 N 个系统是全同的, 而且处于相同条件之下, 因此根据 N 个系统的同时统计行为, 我们显然可以判断, 当我们的系统放在给定温度的热源中时该系统处在它的某个态内的概率. 这样, 关于这系统处在热源中的所有问题都可以解决.

我们原则上将采用这一种观点——不过所有往后的讨论,在适当注意之下,也可以应用到另一种观点. 这一种观点的优点不仅在于它的普遍适用性,还在于以下两点:

(1) 我们可以使 N 变得任意的大. 实际上,倘有疑难情况,我们总是指 $\lim N = \infty$ (无限大的热源). 所以,譬如说,对于 $N!$ 或者与 N 成正比的 (因此随 N 而趋于无限大的) “占有数”的阶乘,应用斯特林公式是永远不成问题的.

(2) 关于系集中组元的个性,总是不会发生问题的——如按照“新统计法”,对于粒子系统是会有问题的. 我们的系统是宏观系统,原则上我们能够编号. 因此,系集的两个态,由于 6 号系统与 13 号系统互换,自然就应算做不同的状态,而当 6 号系统内两相同原子互换时,这便不正确了;但是后者仅是正确计算单个系统的状态的问题,仅是正确描述它的量子力学本性的问题.

第二章

最概然分布法

我们考虑由 N 个全同系统组成的一个系集. 对于系集中任何一个系统的本性, 我们以列举它的可能态来描述, 这些态我们用 $1, 2, 3, 4, \dots, l, \dots$ 来标记. 原则上, 我们所指的总是量子力学系统, 因此系统的这些可能态是用可对易变量的一个完全集合的本征值来描述的. 处于这些态中的能量本征值记为 $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3, \dots, \varepsilon_l, \dots$, 次序是使 $\varepsilon_{l+1} \geq \varepsilon_l$. 在必要时, 这方案也能应用到“经典系统”, 那时系统的这些态应该用相空间 (p_k, q_k) 中具有同等体积的相格来描述, 并且不管这些相格在一切方向均为无限小与否, 总是要求在一个相格内能量没有显著改变. 比这种表因应用更为重要的应用如下: