

理论物理第五册

热力学, 气体运动论及
统计力学

吴大猷

科学出版社

理论物理第五册

热力学, 气体运动论
及统计力学

吴大猷 著

科学出版社

1983

内 容 简 介

本书为著名物理学家吴大猷先生的著述《理论物理》(共七册)的第五册。《理论物理》是作者根据长期所从事的教学实践编写的一部比较系统全面的大学物理学教材。本册包括热力学、气体运动论及统计力学三部分,用宏观的和微观的观点,研究物理体系宏观系统的性质。本册共分二十一章:第一至六章为热力学部分;第七至十四章为气体运动论部分;第十五至二十一章为统计力学部分。在多数章末还附有习题供读者研讨和学习。

本书根据台湾联经出版事业公司的原书翻印出版,作者对原书作了部分更正,李政道教授为本书的出版写了序言,我们对原书中一些印刷错误也作了订正。

本书可供高等院校物理系师生教学参考,也可供研究生阅读。

理论物理第五册 热力学, 气体运动论及统计力学

吴大猷 著

*

科学出版社出版

北京朝阳门内大街137号

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

1983年7月第一版 开本: 850×1168 1/32
1983年7月第一次印刷 印张: 157/8 插页: 附2平4

统一书号: 13031·2227

本社书号: 3041·13-3

定价: 布面精装 4.50 元
压膜平装 3.85 元

序言

吳大猷先生是國際著名的學者，在中國物理界，是和嚴濟慈、周培源、趙忠堯諸教授同時的老前輩。他的這一部《理論物理》，包括了“古典”至“近代”物理的全豹。1977年初，在台灣陸續印出。這幾年來對該省和東南亞的物理教學界起了很大的影響。現在中國科學院，特別是由於盧嘉錫院長和錢三強、嚴東生副院長的支持，決定翻印出版，使全國對物理有興趣者，都可以閱讀參考。

看到了這部巨著，聯想起在1945年春天，我初次在昆明遇見吳老師，很幸運地得到他在課內和課外的指導，從“古典力學”學習起至“量子力學”，其經過就相當於唸吳老師的這套叢書，由第一冊開始，直至第七冊。在昆明的這一段時期是我一生學物理過程中的大關鍵，因為有了紮實的根基，使我在1946年秋入芝加哥大學，可立刻參加研究院的工作。

1933年吳老師得密歇根大學的博士學位後，先留校繼續研究一年。翌年秋回國在北大任教，當時他的學生中有馬仕俊、郭永懷、馬大猷、虞福春等，後均致力物理研究有成。抗戰期間，吳老師隨北大加入西南聯大。這一段時期的生活是相當艱苦的，但是中國的學術界，還是培養和訓練了很多優秀青年。下面的幾

段是錄自吳老師的《回憶》一書：

“組成西南聯大的三個學校，各有不同的歷史。……北京大學規模雖大，資望也高，但在抗戰時期中，除了有很小數目的款，維持一個‘北京大學辦事處’外，沒有任何經費作任何研究工作的。在抗戰開始時，我的看法是以爲應該爲全面抗戰，節省一切的開支，研究工作也可以等戰後再作。但抗戰久了，我的看法便改變了，我漸覺得爲了維持從事研究者的精神，不能讓他們長期的感到無法工作的苦悶。爲了培植及訓練戰後恢復研究工作所需的人材，應該在可能情形下，有些研究設備。西南聯大沒有此項經費，北大也無另款。……我知道祇好儘自己個人的力量做一點點工作了。……請北大在崗頭村租了一所泥牆泥地的房子做實驗室，找一位助教，幫着我把三稜柱放在木製架上拼成一個最原始形的分光儀，試着做些‘拉曼效應’的工作。

“我想在二十世紀，在任何實驗室，不會找到一個拿三稜柱放在木架上做成的分光儀的了。我們用了許多腦筋，得了一些結果。……

“1941年秋，有一位燕京大學畢業的黃昆，要來北大當研究生隨我工作；他是一位優秀的青年。我接受了他，讓他半時作研究生，半時作助教，可以得些收入。那年上學期我授‘古典力學’，下學期授‘量子力學’。班裏優秀學生如楊振寧、黃昆、黃授書、張守廉等可以說是一

個從不易見的羣英會。……

“1945年日本投降前，是生活最困難的時期。每月發薪，紙幣滿箱。因為物價飛躍，所以除了留些做買菜所需外，大家都立刻拿去買了不易壞的東西，如米、炭等。……我可能是教授中最先擺地攤的，……抗戰初年，託人由香港、上海帶來的較好的東西，陸續的都賣去了。等到1946年春復員離昆明時，我和冠世的東西兩個手提箱便足夠裝了。”

就在1946年春，離昆明前吳老師還特爲了我們一些學生，在課外另加工講授“近代物理”和“量子力學”。當時聽講的除我以外，有朱光亞、唐敖慶、王瑞駢和孫本旺。

在昆明時，吳老師爲了北京大學的四十週年紀念，寫了《多原分子的結構及其振動光譜》一書，於1940年出版。這本名著四十多年來至今還是全世界各研究院在這領域中的標準手冊。今年正好是中國物理學會成立的五十週年，科學出版社翻印出版吳大猷教授的《理論物理》全書，實在是整個物理界的一大喜事。

李政道

1982年8月

寫於瑞士日內瓦

總序

若干年來，由於與各方面的接觸，筆者對臺灣的物理學教學和學習，獲有一個印象：（一）大學普通物理學課程之外，基層的課程，大多強納入第二第三兩學年，且教科書多偏高，量與質都超過學生的消化能力。（二）學生之天資較高者，多眩於高深與時尚，不知或不屑於深厚基礎的奠立。（三）專門性的選修課目，琳瑯滿目，而基層知識訓練，則甚薄弱。

一九七四夏，筆者擬想以中文編寫一套筆者認為從事物理學的必須有的基礎的書。翌年夏，得褚德三、郭義雄、韓建珊（交通大學教授）三位之助，將前此教學的講稿譯為中文，有（1）古典力學，包括 Lagrangian 和 Hamiltonian 力學，（2）量子論及原子結構，（3）電磁學，（4）狹義與廣義相對論等四冊。一九七六年春，筆者更成（5）熱力學，氣體運動論與統計力學一冊。此外將有（6）量子力學一冊，稿在整理中。

這些冊的深淺不一。筆者對大學及研究所的物理課程，擬有下述的構想：

第一學年：普通物理（力學，電磁學為主）；微積分。

第二學年：普通物理（物性，光學，熱學，近代物理）；高等微積分；中等力學（一學期）。

第三學年：電磁學（一學年）及實驗；量子論（一學年）。

第四學年：熱力學（一學期）；狹義相對論（一學期）；量子力學（引論）（一學年）。

研究院第一年：古典力學（一學期）；分子運動論與統計力學（一學年）；量子力學（一學年）；核子物理（一學期）。

研究院第二年：電動力學（一學年）；專門性的課目，如固體物理；核子物理；基本粒子；統計力學；廣義相對論等，可供選修。

上列各課目，都有許多的書，各有長短。亦有大物理學家，集其講學精華，編著整套的書，如 Planck, Sommerfeld, Landau 者。Landau-Lifshitz 大著既深且博，非具有很好基礎不易受益的。Sommerfeld 書雖似較易，然仍是極嚴謹有深度的書，不宜輕視的。筆者本書之作，是想在若干物理部門，提出一個綱要，在題材及著重點方面可作為 Sommerfeld 書的補充，為 Landau 書的初階。

筆者深信，如一個教師的講授或一本書的講解，留給聽者或讀者許多需要思索、補充、擴展，涉獵、旁通的地方，則聽者讀者可獲得較多的益處。故本書風格，偏於簡練，課題範圍亦不廣。偶以習題的方式，引使讀者搜索，擴大正文的範圍。

筆者以為用中文音譯西人姓名，是極不需要且毫無好處之舉。故除了牛頓，愛因斯坦之外，所有人名，概用西文。*

* 商務印書館出版之中山自然科學大辭典中，將 Barkla, Blackett, Lamb, Bloch, Brattain, Townes 譯為巴克納，布拉克，拉目，布勞克，布勞頓，湯里士，錯誤及不準確可見。

本書得褚德三，郭義雄，韓建珊三位交通大學教授之助，覃越（清華大學）教授的校閱，筆者特此誌謝。

吳大猷

1977年元旦

引言

我們研究一個物理系統——包括物質及輻射——的性質，可從兩個觀點。一個是所謂巨觀的觀點，觀察研究一個固體、液體或氣體的特性，如其密度、溫度、壓力、彈性，傳熱等，而不涉及物質的原子結構基礎。另一觀點是所謂微觀的觀點，由物質的原子性質着手，研究物質的巨觀性質。熱力學，氣體運動與統計力學，乃係由巨觀的、和微觀的觀點，研究物理系巨觀系統的性質的三部門物理學；它們的出發點和方法不同，但卻相輔相成，構成一部研究物質 (matter in bulk) 性質的學問。這與原子或基本粒子的研究，成兩個極限觀點。

1 熱力學

熱力學是從巨觀的觀念研討物質，所用的觀念如溫度、密度、壓力等，都是物質的巨觀性質 (macroscopic properties)，換言之，是無需以物質的原子結構為基礎即可定義的觀念。由巨觀性質的觀察和度量的結果的分析，歸納成經驗性的定律。許多經驗定律，更推廣而成立兩個基本定律——所謂熱力學第一及第二定律，構成所謂古典熱力學。這熱力學的原理（即其基本定律），有極普遍之一般性，不僅不依賴任何特殊的物質結構模型的假設，且根本

的無需依據物質的原子性質。由於這普遍性一般性，熱力學的運用範圍乃極廣。

但這極端的普遍性一般性，同時亦使熱力學本身受有限制，對某範圍外的問題，不能解答。茲舉例言之。古典熱力學祇限於物質在熱平衡態下的性質的問題，而不能解答一個物理系統如何由非平衡態進入平衡態的過程的問題。即以平衡態的範圍言之，熱力學告訴我們，一個氣體的壓力、體積及溫度間，必有一個關係

$$F(p, V, T) = 0, \quad (0-1)$$

但却無法告訴我們這個函數 F 的形式。即簡單如“理想氣體”的物態方程式

$$pV = RT \quad (0-2)$$

亦無從導出。欲獲得物態方程式(1)的函數 F ，則需作些氣體的結構假設。這便超出熱力學的範圍而入了氣體運動論的領域了。普遍性或一般性，是熱力學的特徵，是它的強處，但也是它弱處。

本冊第一部熱力學，於第一章至第六章中，述古典熱力學。

2 氣體運動論

氣體運動論的主要對象，是氣體的性質和氣體態變遷的過程。它的出發點，正是熱力學的相反極端，是所謂微觀的觀點，換言之，即物質是由原子（下概稱分子）構成，各分子間有相互作用，分子遵守力學定律而運行。這裡我們注意的不是每個分子本身的結構，而是由一極大數目的分子所構成的一個氣體的性質。

一克分子的氣體，有 $\cong 10^{23}$ 個分子，我們無法對每個分子的運動作追踪的觀察計算，且我們根本的意不在此；我們祇想知整個氣體的、巨觀的、性質。如何的由微觀的分子的出發點，可建立一個巨觀的氣體理論，便是氣體運動的研究目標。

第一步便是由微觀的分子運動的力學觀念，按“可信” (plausible) 的假設（處理極大數目的分子時取“平均”法的機率觀念），引入巨觀的觀念。舉例言之，由分子與牆壁碰撞時之動量變更的力學觀念，定義（引入）氣體的壓力的巨觀觀念；由分子運動的動能，定義（引入）氣體的溫度的巨觀（熱力學）觀念等。由極簡單的假設（或模型），很容易的可獲得理想氣體的物態方程式（2）。由較週詳的假設（分子間的相互作用定律），便可獲得真實氣體的方程式（1）的其它形式。

氣體運動論由分子的觀點，加入機率的觀念，便可進而獲得其他的結果，如分子速度分佈定律、能量的等分配定律等。這雖是熱平衡態的性質，卻是不能由純熱力學所能獲得的。

氣體運動論的最終最高目標，是能描述（或瞭解）一個氣體由非平衡態轉入平衡態的過程。這些過程，是熱力學中的不可逆過程。熱力學對這些過程研究所能敘述的，祇是熵的增加。氣體運動論則企圖能進而敘述一個非平衡態氣體演變的經過。

氣體運動論或可視為基本性的理論，惟因其需作若干假設（模型及接近法），其普遍性一般性，則不若熱力學。

本冊第二部（第七至第十四章）敘述古典的近代的氣體運動論，包括所謂現代熱力學（不可逆熱力學）及1946年來的氣體運

動—統計理論。

3 統計力學

統計力學創自第十九世紀末季的 Boltzmann, Maxwell, Gibbs 諸人。它的基礎，既非如熱力學的純粹基於經驗性的定律，亦非如氣體運動論的含有極大的力學成份。它的初期發展，確沿用若干的力學觀念和機率觀念，但稍後即摒棄了所謂 ergodic 假定，而採取演繹性理論的形式，建於些基本假定（或公理）上。統計力學定義若干數學的觀念，鑑定（identify）其和熱力學中的觀念（如溫度，熵等）的關係，於是可獲得熱力學中許多函數（如自由能，熵等）的數學式，超出古典熱力學能力之外。

統計力學除了應用於許多問題時能作（熱力學所不能作）具體計算外，其重大貢獻之一，是其對熱力學第二定律提供了一個物理的、機率的解釋。在熱力學中，熵是一個極抽象的觀念。Boltzmann 氏使熵獲得一個機率的意義，使統計力學與熱力學互相溝通，相輔相成。

本冊第三部（第十五至二十章）將敘述古典統計力學的基本觀念，其幾個形式，和量子統計力學。

末章討論微觀理論的可逆性和巨觀的不可逆性的關係。

• 參考文獻 •

T. Y. Wu, 中央研究院成立五十周年紀念論文集, (1978)

第十五章

R. B. Lindsay: Physical Statistics

第十六章

J. H. Jeans, 見前

P. and T. Ehrenfest: The Conceptual Foundations of the
Statistical Approach in Mechanics

第十七章

R. B. Lindsay and H. Margenau: Foundations of Physics

R. B. Lindsay, 見前

第十八章

R. C. Tolman: The Principles of Statistical Mechanics
ter Haar: 見前

第十九, 二十章

R. B. Lindsay, 見前

R. C. Tolman, 見前

ter Haar, 見前

第二十一章

T. Y. Wu, 見前第十四章中研究院論文集 (1978) 一文。

Zeemansky 書有許多關於實驗方面的敘述, 爲他書所無的。
對熱力學的討論, 較明晰易懂。

Sommerfeld 氏書較精簡, 宜讀 Zeemansky 書後參讀之。

Born 氏書宜於入門後讀之。

Jeans 氏書雖較舊，但仍係氣體運動論古典名著，其數學及深入部份，仍有參考價值的。

ter Haar 氏書的資料頗佳，可供參閱。

Loeb 氏書有許多實驗方面的資料，為他書所無的。此書淺易詳細，範圍亦廣，參考文獻亦豐。

Wu 氏書前數章對 Boltzmann 方程式之理論及其解，及 1946 年後的新發展，有詳細之敘述。

Lindsay 氏書為一極清晰易讀的教科書及參考書。

Ehrenfest 夫婦書，為一古典名著，詳論 Boltzmann 理論的基礎及解釋。

Lindsay and Margenau 書，極清晰詳盡易讀。

Tolman 氏書著重統計力學的基礎，入門後可細讀之。

目 錄

第一部 熱力學

第一章 引 論	1
1. 一些巨觀的觀念:	
平衡態, 態函數, 溫度, 熱力學第零定律	1
(1) 物理系統	1
(2) 平衡態	2
(3) 態函數	2
(4) 熱力學第零定律	3
(5) 溫度	4
(6) 態函數與非態函數	5
2. 一些巨觀的係數	9
3. 外延量與內含量	12
第二章 熱力學第一定律	15
1. 第一定律: 能之守恒	15
2. 第一定律的應用: 氣體的比熱	16
3. 焓	20

4. 絕熱過程；比熱 c_P , c_V	23
5. 第一定律於熱力化學之應用	27
第三章 熱力學第二定律	31
1. 可逆及不可逆過程	32
2. 熱力學第二定律	36
3. Carnot 循環過程	37
4. 絕對溫度標	39
5. 熵	41
6. 可逆的絕熱過程	45
7. 熵與第二定律	46
8. 氣體擴散混合之熵改變	51
9. 熱力學函數與第二定律	55
10. 第二定律的應用	62
11. Joule-Thomson 實驗——冷却機原理	68
12. 磁性	70
附錄：熱力學函數	80
第四章 熱力平衡	87
1. 熱力平衡的條件	87
2. 外力場下的熱力平衡	89
3. 相轉變	94
(1) 第一階相轉變：飽和蒸氣壓力與溫度之關係	97
(2) 第二階相轉變	102
4. 相轉變——Van der Waals 氣體	104