

*Lawrence M. Grossman*  
**Thermodynamics and  
Statistical Mechanics**  
熱力學與統計力學

單 越 譯

# Thermodynamics and Statistical Mechanics

單越譯 熱力學與統計力學 幼獅譯叢

# 熱力學與統計力學

*THERMODYNAMICS AND STATISTICAL  
MECHANICS, 1969*

Lawrence M. Grossman 著

單 越 譯

幼獅文化事業公司出版



幼獅文化事業公司出版

六十三年八月 初版

中華民國 臺北市

幼獅翻譯中心編譯

總經銷：幼獅書店  
臺北市漢中街五十一號  
臺北市延平南路七十一號  
郵政劃撥帳號二七三七號  
定價：平裝110元 精裝140元

## 原 著 者 序

這本關於平衡熱力學及統計力學的書，是爲了理工科中級或高等課程或一年級研究生自修之用。這書是根據我自己過去二十年中在加州大學柏克萊校區給工科的大學四年級生及研究生授課經驗寫成的。雖然使這書題材能夠自成一完整體系，可是讀者仍須具有古典熱力學以及基礎統計物理的知識。

我一直企圖簡明而連結地報告一些理論方法，以把宏觀物體看成是具有龐大數目粒子系統的觀點來描述並預測其平衡性質。這書牽涉的是這類系統在與周圍環境處於平衡時的性質。

正如大家所熟知，處理大塊物質平衡行爲共有兩種不同的方法。其中方法之一，古典熱力學，是公理性的，現象學的，採用與經驗直接現象以及古典物理場量有密切關係的變數。第二種方法，基於物質微粒論，採用具有假想結構與組態的多粒子系統的統計力學。這兩種方法間關聯之建立，是經由把熱力學變數解釋成統計力學量在機率論意義上的預期值。

在書中理論部份，古典熱力學和平衡統計力學用來作爲互相補襯的兩種方法以處理同一問題，即多粒子系統的平衡行爲。這兩個學科在書中應用部份密切地互相混雜在一處。在現代一些教材裏，有貶抑古典熱力學而寵愛統計力學的趨勢。希望本書讀者對這兩個學科的力量和限制能夠達到一種平衡的鑑識。

把本書計劃成對高年級學生們在有關理論作合理地簡潔緊湊的指導，對於限制題材的範圍，特別是對古典熱力學，我感到很不自然。

顯著的省略包括了：相穩定理論，熱力學第三定律，從表列的數據計算熱力性質，溶液理論，以及對熱機上的應用等。和一些晚近的熱學教科書相異的地方是，這裏只處理宏觀物體的平衡性質，而沒有討論不可逆熱力學或不平衡統計力學。趨向平衡的有關問題——遷移理論的各方面——以及系統不平衡狀態的描述，應該用至少和本書相同厚薄的另外一本專書來處理。

在撰寫這本書時，我顧及到在工程，化學及物理各部門中不擬專攻這學科的學生們，在各自專門知識領域中使他們獲益於符合其本身程度熱力學及統計力學知識。現代理工科學生須要極廣的科學題材，是以大塊物質平衡理論的處理是簡明的，著重於學科之主幹而極少涉及枝節。在同樣旨趣下，理論通常作為骨架符合於明晰與理解之要求。成熟的讀者可以體會到，特別在熱力學及統計力學裏，其理論的簡單可能使人迷惑。僅只研讀一本教科書，或對其一般關係不加以實際的應用，那是無法令人賞識的。

每章書後面的參考資料，是用來作為進一步研讀的指導。練習題是為供給讀者一個機會，在實際應用上去實驗自己對這些理論的理解。

我的目的是把讀者引領到一種程度，能夠參閱熱力學與統計力學方面高深論述，評論性文字以及專門著作。在達到對這一門學科具有這種程度的能力時，讀者可望也能賞識這自然科學中最具吸引力學科之一的熱力學與統計力學之美點。

*Lawrence M. Grossman*

# 目 錄

前 言	1
第一部份 熱力學原理	
第一章 熱力學第一定律	7
1.1 熱力平衡	7
1.2 熱力學的術語：定義	9
1.3 熱力學第一定律	12
1.4 第一定律的微分形式：準靜態功	15
1.5 比熱	17
1.6 移動連續體的熱力學第一定律	21
參考資料	28
習題	29
第二章 熱力學第二定律	35
2.1 緒論	35
2.2 卡諾定理和熱力學第二定律	36
2.3 線性微分形式與完整微分	38
2.4 溫度與熵	41
2.5 以熵作為一個物態函數	45
2.6 熵的增長性	49
2.7 克勞秀士不等式：可用之能	50

2.8	本章概要	54
	參考資料	55
	習題	56
第三章	熱力勢平衡	61
3.1	緒論	61
3.2	開放性系統：化學勢	62
3.3	勒讓得變換	64
3.4	勒讓得變換對熱力學變數之應用：熱力勢	66
3.5	基本熱力方程式	70
3.6	奧衣勒定理與吉布士-杜阿穆關係式	73
3.7	平衡的判別準則	76
3.8	複相平衡：相律	81
3.9	化學反應平衡	86
	參考資料	89
	習題	90

## 第二部份 統計力學原理

第四章	量子力學基礎	95
4.1	緒論	95
4.2	基本量子力學的假設	97
4.3	兩個或更多全同系統的集團：對稱與反對稱	
	波動函數	110
4.4	密度矩陣	116
	參考資料	119



習題 .....	120
第五章 統計系集 .....	123
5.1 緒論 .....	123
5.2 劉維定理及古典系集理論 .....	125
5.3 量子力學的統計系集 .....	133
5.4 本章摘要 .....	140
參考資料 .....	141
習題 .....	141
第六章 微觀正則、正則、及大正則系集 .....	147
6.1 緒論 .....	147
6.2 微觀正則系集 .....	148
6.3 正則系集 .....	158
6.4 大正則分佈 .....	170
6.5 廣義分佈 .....	178
9.6 獨立粒子系統：費米—狄悅克，玻司—愛因 斯坦，及馬克士威爾—波子曼分佈式 .....	179
6.7 本章摘要 .....	186
參考資料 .....	188
習題 .....	188
第三部份 簡單系統的平衡性質	
A 微弱交互作用粒子	
第七章 理想氣體及理想氣體的混合物 .....	195

7.1	緒論 .....	195
7.2	理想氣體系統平移自由度的配分函數 .....	196
7.3	內自由度及內配分函數 .....	203
7.4	理想氣體的混合物 .....	221
7.5	理想氣體混合物的化學反應平衡 .....	227
7.6	游離平衡：沙哈方程式 .....	232
	參考資料 .....	235
	習題 .....	235

## 第八章 費米—狄悅克及玻司—愛因斯坦

統計法的應用 .....	239
--------------	-----

8.1	緒論 .....	239
8.2	理想的費米—狄悅克氣體：自由電子 .....	242
8.3	理想玻司—愛因斯坦氣體 .....	254
8.4	黑體輻射：光子氣體 .....	260
	參考資料 .....	268
	料習 .....	268

## B 強烈交互作用系統

### 第九章 非理想氣體和凝結：液體 .....

9.1	緒論 .....	273
9.2	非理想氣體性質：物態方程式和熱力函數 .....	274
9.3	古典正則與大正則配分函數：組態積分 .....	280
9.4	組態積分的團展開 .....	282
9.5	凝結理論 .....	292

9.6	分佈函數和液體理論 .....	295
	參考資料 .....	307
	習題 .....	308
第十章	結晶固體 .....	313
10.1	緒論 .....	313
10.2	完美結晶固體的普遍關係 .....	315
10.3	愛因斯坦, 德拜, 及波恩-馮卜門之理想晶 體振動理論 .....	318
10.4	晶體中合作現象: 愛辛模型 .....	338
	參考資料 .....	352
	習題 .....	352
附錄A	古典解析力學的復習 .....	357
附錄B	連續介質的運動方程式 .....	361
附錄C	連續介質電動力學的能量 .....	363
附錄D	量子統計至古典統計的轉移: 正則配分 函数的古典極限 .....	368
附錄E	剛性分子旋轉自由度的準古典正則配 分函数 .....	375



# 前 言

在本書內，我們將討論一種課題，而從兩個不同卻密切相關的觀點來處理之。在討論主要部份細節以及其推展之前，我們先從限定我們的工作之主題以及將要採用的兩個分析方法來作出發點。

熱力學 (thermodynamics) 和統計力學 (statistical mechanics) 同樣的研究包含非常龐大數目的粒子 (基本粒子、電子、原子、離子、分子) 的物理系統的宏觀性質 (macroscopic property)，這類物理系統具有非常多的自由度 ●。(degree of freedom)。具有數目約為  $10^{23}$  個自由度的系統之特徵是，它們每部份詳細的動力行為遠非我們智能及儀器所可得到的，因而在觀測它們的宏觀行為時，我們宛如模糊地透過一層玻璃鏡而觀察此類系統。換言之，我們對於組成的粒子們之運動只獲得一種不完整且是部份的知識。這只是單純地 (與測不準原理 (uncertainty principle) 大為不同) 因為在與單個粒子有關之物理量的時間及空間尺度上，我們的觀測是難以形容的粗陋。

熱力學及統計力學的目的，如同任何物理理論一般，是去預測可測之量間的關係，但兩者的內容是基本上不相同的。

熱力學，如同連續體力學 (continuum mechanics) 與電動力學 (electrodynamics)，是為現象學的物理理論之一例。這意思是說，它

---

●我們使用這個名詞於此處是微觀自由度 (microscopic degree of freedom) 的意思，也就是去表明構成物理系統的全部粒子之位置及組態 (configuration) 所須最少座標之數目。這等於在古典罕米吞 (Hamiltonian) 表示式中平方項的總數。

的觀念與結構之建立，完全與任何有關於物質構造之假說沒有關係。從少數的假設（創立於十九世紀，為熱與功關係範圍裏的經驗整理組編之綜合結論）出發，熱力學推導與物質之原子理論無關並且也不限於任何特殊物質之物性的宏觀物理量間的關係。熱力學對於超出其本身假設之外的基本定律並不給以“解釋”，此外，它只推導一些物理量間之關係，但不供應此類量的計算方法。此類物理量數目不多，常憑我們感知上經驗而採用，並且在某些意義上，就熱力學本身而論，超出了它的範圍而代表了各單個粒子微觀行為的平均結果。

統計力學的目的則給予從組成的粒子們之平均行為來計算物質宏觀性質之理論基礎。在物理科學門類間，它形成了在微觀尺度上處理特殊行為之理論——古典粒子動力學，和更特殊地量子力學(quantum mechanics)——以及現象學方面的物理理論間的溝通橋樑。

從統計力學觀點，對多粒子系統每一宏觀測量是粒子微觀動力行為本體的一種不完整描述。因此，對一個並且同一個宏觀物態，則有包括在一個範圍內的全部可能的動力態與之對應，這些動力態是和我們所得的部份知識相一致。從這個觀念出發，我們把所要研討的系統用一個系集(ensemble)的全同並且不相依的系統來代替，其中每一系統依照著力學定律（古典的或量子的）以追隨著它本身的經歷，並且此集合體中的系統們分佈在可能態 (possible state) 的範圍內，而這些可能態則與我們所要研討的系統之已知部份知識相一致。然後我們把系集的平均看作是所要研討的系統之平均或宏觀行為。這種處理方式的詳情將佔了本書一大部份，在此處，我們只須述說，此程序包括了四個基本步驟：(1)對於多粒子系統動力原理(dynamical principle)的表示式，(2)對於代表性系集符合於先驗機率(a priori probability)，(3)對於系集物態分佈的定義以及(4)對於統計系集的平均看作是要研究的系統之宏觀行為這一事實加以辯正。第2和第3步驟形成統計力

學的假設基礎，第4步驟的詳盡處理方法牽涉到高出本書範圍水準之上的理論問題。

熱力學的假設在下述意義上被統計力學所“解釋”，即是它以高度提示性的類比法而與具有極多自由度的動力系統之平均行為相關連。而且，如果實際上不常能夠但原則上卻能夠計算熱力性質，此等計算方法是由考慮一些特殊系統的動力學而得到，譬如考慮分子們的不相依運動，或原子在晶格(lattice)的固定位置所作的振動(vibration)。熱力學全部結果都包含在統計力學的結果之內，而用多粒子系統的古典或量子力學，第一和第二定律以及不可逆性(irreversibility)得到了部份的解釋。

既然如此，為什麼我們選取了古典熱力論證及推導的結果來與明顯地更基本的統計力學方法並行陳述呢？對於這一問題的答案是，部份是由於啟發的而部份是由於實用的原故。熱力學是運用簡單數學和論證節約的物理理論之一個規範。雖然它對普遍性的要求過度擴大，它的研究，卻是對於一種發自少數基本假設的豐富物理理論之邏輯推展一個可貴的實例。此外，由於它的術語密切地與測量結果相連，熱力學曾經並仍將是一門突出的實用學科，可由約略地參閱它在工程、物理、化學及生物學上的應用得到證實。而統計力學能夠供給特定系統的熱力勢(thermodynamic potential)之特殊形式，這是熱力學不能得到的，實際上，統計力學所能辦到的只限於最簡單的系統。因此，雖然數值計算技術有很大的進展，在未來的若干年中，熱力學將依舊是特別地對於強烈交互作用粒子間結構緊湊的系統之理論骨架，此等系統之動力學(dynamics)複雜到理論上無法處理。

在本書內，我們將要使熱力學及統計力學專用於處於平衡的系統。若干年來已經體認到，把古典熱力學擴展到某些不可逆過程是可能的，其方法是把體積元素(volume element)的局部性熱力態運用

到一種類似質點力學轉變到連續體力學<sup>①</sup>的步驟上去。這所謂的“不可逆熱力學”<sup>②</sup>不在本書裏加以討論。並且我們將不處理非平衡統計力學 (nonequilibrium statistical mechanics) 或遷移理論 (transport theory) 這一更為廣泛的課題。遷移理論近年來受到強烈的推動力，經由輻射與中子 (neutron) 遷移，離子體 (plasma) 與固態物理 (solid state physics) 之研究，這一理論應得到單獨的處理，其範圍至少應和平衡統計力學相等。

---

①此等概念之推展的歷史性記載，參閱 J. Meixner and H.G. Reik, *Thermodynamik der irreversible Prozesse*, in S. Flüggs (ed.), “Hand-buch der Physik,” vol. II, p. 415, Springer-Verlag OHG, Berlin, 1959.

② S. R. de Groot and P. Mazur, “Non-equilibrium Thermodynamics,” North Holland Publishing Company, Amsterdam (Interscience Publishers, Inc., New York), 1962.



第一部份

熱力學原理

第一章 熱力學第一定律

第二章 熱力學第二定律

第三章 熱力勢：平衡