

徐氏基金會科學圖書編譯委員會

監修人 徐銘信 發行人 王洪鎧

科學圖書大庫

版權所有



不許翻印

中華民國六十八年三月七日三版

統計熱物理學之基礎

上 冊

基本定價 3.60

譯者黃振麟 國立臺灣大學物理系主任

本書如發現裝訂錯誤或缺頁情形時，敬請「刷掛」寄回調換。謝謝惠顧

(67)局版臺業字第1810號

出版者 財團法人臺北市徐氏基金會 臺北市郵政信箱53-2號 電話 7813686 號

發行者 財團法人臺北市徐氏基金會 郵政劃撥帳戶第 15795 號

承印者 大興圖書印製有限公司 三重市三和路四段一五一號 電話 9719739

徐氏基金會科學圖書編譯委員會
監修人 徐銘信 發行人 王洪鎧

科學圖書大庫

版權所有



不許翻印

中華民國六十八年三月七日三版

統計熱物理學之基礎

下 冊

基本定價 3.60

譯者黃振麟 國立臺灣大學物理系主任

本書如發現裝訂錯誤或缺頁情形時，敬請「刷掛」寄回調換。謝謝惠顧

(67)局版臺業字第1810號

出版者 臺北市徐氏基金會 臺北市郵政信箱53-2號 電話 7813686 號
發行者 臺北市徐氏基金會 郵政劃撥帳戶第 15795 號
承印者 大興圖書印製有限公司 三重市三和路四段一五一號 電話 9719739

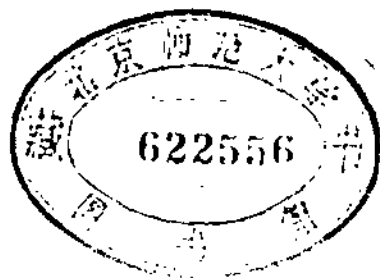
科學圖書大庫

統計熱物理學之基礎

下 冊

譯者 黃振麟

7.1/50/14



徐氏基金會出版

前 言

這本書主要是討論一些適合於描述多粒子物系的基本物理觀念及方法。特別是想要把熱力學，統計力學，及動力理論的定律以一個統一而新穎的觀點表現出來。因此我們的討論過程與熱力學最初以獨立姿態出現的歷史發展過程不同。在歷史上，有關熱、功及物體的動力理論等觀念，是十分有趣而富於啓發性的，但是它們並不代表一個最清楚而最富啓發性的方法，來發展研究這些題材。因此，爲了要強調這些題材重要的統一性，及由著重這些理論的微觀性質來發展物理的觀念，我放棄了歷史上的探討途徑。

在近代的科學裏，原子及分子爲基本構成物的這個觀念已經很成功地被建立起來，因此，在十九世紀對這些觀念的猜疑，似乎已是陳舊而不合時宜了。爲了這個原因，我很慎重地把整個討論，放在所有宏觀物系都是由遵循量子力學定律的原子所組成的這一個前提下。由這些微觀的觀念與一些統計假設的結合，我們能逐漸導出處於純粹宏觀描述水準的一些很普遍的結論。這些結論，對任何我們所假設的粒子間相互作用的模型而言，都是成立的；所以，它們具有古典熱力學的全部通性。事實上，它們更爲普遍，因爲它們能夠表明在宏觀物系中參數的本性是具有統計的性質，而且在適當的情況下，可以展示出可測量的出及可觀察的到的起伏。所以，除去微觀的出發點之外，這本書包括了許多處於純粹宏觀程度的一般性申論——可能就像古典熱力學教科書中所討論的那樣多——但是宏觀論證中的微觀內容，在所有的地方仍舊保持著清楚。更進一步說，假如一個人想要採用與組成此物系粒子有關的一個特定微觀模型，則如何去以這些微觀的資料做基礎，來計算宏觀的量是很明顯的。最後，我們用來討論平衡情況的統計觀念，構成了一個很適宜的準備來推廣我們的討論到處於不平衡狀況的物系上去。

就我個人的教學經驗而言，這一個探討的途徑，並不比通常所用的從古典熱力學出發的方法爲難。沿著純粹是宏觀的觀點所發展的古典方法，在觀念上是十分地不容易。它的解釋通常是十分的微妙而且唸物理的學生對它感到不自然，同時，關於熵的基本觀念的重要性，也是十分困難地去掌握住。所以，我放棄了以一個被很聰明地選出來的循環作基礎的傳統方法，而代以一些基本統計觀念的討論。這可以得到下面的一些好處：(a) 我們能夠在很

早就介紹給學生們在所有物理中極具重要性的統計方法，而不必花費許多的時間，來作以熱機為基礎的許多不同的論證。(b) 微觀的探討途徑能對很多現象，產生極好的物理見解，而且導致我們準備好來了解熵的意義。(c) 近代的物理學中的大部分，都是與以微觀的觀念來解釋宏觀的現象有關。所以，在每一時刻都強調微觀及宏觀描述水準間的關係之表示方法似乎是很有用的。傳統上，熱力學與統計力學的教學是分開的，這樣會使學生們的知識被隔絕，而且也會因為準備不夠充分而不能合理及自然地接受更新的觀念，例如自旋溫度，或負溫度。(d) 因為一個統一的解說無論在觀念上或時間上都更為經濟，所以我們可以討論更多的材料及更新的題材。

這本書主要的計劃是這樣的：第一章是用來介紹一些基本的機率概念。然後，將統計的觀念，應用到在平衡狀態的多粒子物系上，因而發展出統計力學的基本概念及導出熱力學的一般純粹宏觀情況。接下來，對這一個理論的宏觀體態，作較深入的討論與解說；對這一個理論的微觀體態，我們也做同樣的事情。再下去，我們討論一些更複雜的平衡狀況，例如相變換及量子氣體。從這裏開始，本書就要討論一些非平衡的情況，及在各種不同的專長水準，討論一些稀薄氣體的輸運理論。最後一章是討論一些有關不可逆過程及起伏的一般性問題。幾個附錄包括了許多有用的數學結果。

這本書主要是給大學中，三、四年級的學生當作統計及熱物理學導論的一本教科書。它原來是一些油印的講義，大約有兩年多的時間，我及我的一些同事們曾經用這些講義，在柏克萊的加利福尼亞州立大學中來教這門課。學生們所需要先具備的知識相當於物理導論及基本原子物理課程的程度，並不需要先知道熱力學。至於基本原子物理的課程，也僅僅是希望學生們在近代物理學方面有充分的背景 (a) 知道量子力學是以量子態及波函數來描述物系，(b) 曾經見過簡諧振體的能階及在盒中自由粒子的量子描述，(c)

曾經聽過海森伯測不準原理及泡利不相容原理。這些，就是我們所需要的全部量子觀念。

這本書中所包括的材料，超過了大學課程中一個學期所能講授的。這是故意為了要 (a) 包括一些基本觀念的討論，這些觀念，對於促進學生們以後接近高深的工作，會有很大的幫助，(b) 使學生們懷有一些好奇心，來對某一題材讀一些更多的東西，(c) 使講授者對於各種不同的題材，有選擇的機會，(d) 先行符合最近物理導論課程的修改，使得最傑出的學生在最近的將來，能比現在變得更專精而具有充分的準備，來處理高深的題材。實際上，我已經很成功地，在一個學期的課程中，把前面的十三章講授完畢（略去

第十章及大部分帶有星記號的節)。第一章中所包括的機率概論的討論，已經超過了我們在後面數章中所需要的。另外，所有章的排法都是按照下面這個原則：即閱讀過前面的八章以後，欲省去某些章而去注重其他的部分，並不會因缺乏某些必須先了解的知識，而引起困難。

這本書也很適合用來當作研究院課程的導論，假如我們包括了那些帶星記號的節及最後三章，這些都是較為高深的題材。事實上，對於曾經唸過古典熱力學但卻在大學課程中未曾詳細地接受統計力學觀念的學生們，我們不能期望在一學期的研究院課程中，講授比本書中所包括的更多的題材。我的一位同事，就曾經在柏克萊研究院統計力學的課程中，用了本書中的這些題材（在這課程中，大部分都是像前面所說的那一種學生）。

在整個書中，我儘量使探討的途徑具有誘導性，而且使解說的方法儘量簡單。我並不要求數學觀點上的嚴密性。然而，我總是把基本的物理觀念放在最前面，然後再來仔細討論它們。照這樣的過程，本書就變得比不這樣做為長，我從不猶豫地去增加字數與公式的比例，去舉出說明的例子，或寫出對於一個問題的數種不同看法，只要當我覺得這樣做能促進了解。我的主要目的就是要強調物理意義及重要的推論方法，我很誠懇地勸告各位，要注重基本的物理觀念，而不要只去記憶那些本身沒有多少意義的各種公式。為了防止讀者陷於無關的細節中，我儘量避免把一個問題最一般化的情形提出來討論，相反地，我利用最有力而能很容易地被推廣的方法，來討論一些較為簡單的情形。這本書並不意味著是一本百科全書；它只是想對學生們將來工作上有用的基本概念，給予一個大概的輪廓。無疑地，我們必須做一些選擇。例如，我認為介紹波不爾曼方程式是很重要的，但是，我却沒有討論應用昂沙格耳關係到不同的不可逆現象上去，如熱電效應。

假如讀者能夠把全書中最重要的論證與那些較次一重要的題材分辨出來，那將會很有幫助的。我們用了兩種方法來指出它們的重要性：(a) 帶有星記號的節包含了一些比較高深或比較詳盡的題材；它們能夠被略去不讀（可能在讀第一遍的時候應該略去）而不會在繼續的閱讀中引起阻礙。(b)

很多評論，例題，及精心的計算分佈在整個書中，它們是被印在灰色的背景上。相反地，黑邊是用來強調重要的結果，以便參考。

這本書大約包括二百三十個問題，它們應該被認為是本書中的一個重要部份。假如讀者想要對本書中的題材得到深刻的了解，而不是僅僅地從表面上看過去，他就絕對應該自己去解大部分的問題。

我的許多同事們提供了我很多有價值的批評與建議，使我得到不少恩惠

。我應該特別感謝維曲曼教授，他仔細地閱讀整個原稿的一個舊的譯文，及強柏爾林教授，浩浦費得教授，考夫曼博士及渥勞克博士。無疑地，本書中的任何疵瑕，都不應歸罪於他們之中的任何一人。

也謝謝克耐克先生提供問題的答案。最後，我特別感謝我的秘書，衛斯特小姐，假如沒有她熱心的工作與奇妙的能力，將整個難讀的手稿變成完美的打字稿件，這本書將永遠不會被完成。

俗語說“一個作者永遠不會完成一本書，他只是在最後放棄了繼續寫作而已”。我逐漸開始欣賞這一句話的真理，而且害怕有一天，當看到在印刷中的稿件時，會發覺有很多地方都應該做得更好及解釋得更清楚。雖然我放棄了這本書，但我希望除了它的短處以外，它將會對其他的人有所幫助。

F. REIF

目 錄

(上冊)

前 言

1. 統計方法導論.....	1
----------------	---

無規行走及二項分佈.....	4
----------------	---

1.1 基本的統計觀念及例題.....	4
---------------------	---

1.2 在一度空間中的簡單無規行走問題.....	6
--------------------------	---

1.3 平均值的—般性討論.....	11
--------------------	----

1.4 無規行走問題中平均值的計算.....	14
------------------------	----

1.5 當 N 大時機率的分佈.....	19
------------------------	----

1.6 高斯機率分佈.....	25
-----------------	----

無規行走的—般性討論.....	29
-----------------	----

1.7 包含許多變數的機率分佈.....	29
----------------------	----

1.8 連續機率分佈的評論.....	32
--------------------	----

1.9 無規行走中平均值的—般性計算.....	38
-------------------------	----

* 1.10 機率分佈的計算.....	42
---------------------	----

* 1.11 當 N 大時的機率分佈.....	45
---------------------------	----

2. 粒子物系的統計描述.....	57
-------------------	----

力學問題的統計表示.....	58
----------------	----

2.1 一物系中狀態的約定.....	58
--------------------	----

2.2 統計系綜.....	62
---------------	----

2.3 基本假設.....	63
---------------	----

2.4 機率的計算.....	70
----------------	----

2.5 狀態密度的行為.....	71
------------------	----

宏觀物系間的相互作用	77
2.6 熱的相互作用	77
2.7 機械的相互作用	79
2.8 一般性的相互作用	84
2.9 似靜態過程	85
2.10 壓力所作的似靜態功	87
2.11 “完整及不完整”微分	90
3. 統計熱力學	99
不可逆性及平衡的達成	99
3.1 平衡條件及約束	99
3.2 可逆及不可逆過程	103
宏觀物系間的熱相互作用	106
3.3 平衡物系間的能量分佈	106
3.4 熱平衡的接近	114
3.5 溫度	116
3.6 熱庫	121
3.7 機率分佈的陡峭度	122
宏觀物系間的一般性相互作用	128
3.8 狀態密度與外在參數間的相倚性	128
3.9 相互作用物系間的平衡	131
3.10 熵的性質	135
基本結果的摘要	140
3.11 熱力學定律及基本的統計關係	140
3.12 熱力學量的統計計算	124
4. 宏觀參數及其量度	147
4.1 功及內能	147

4.2	熱	150
4.3	絕對溫度	152
4.4	熱容量及比熱	158
4.5	熵	162
4.6	熵的絕對定義所產生的結果	165
4.7	外延參數及內含參數	170
5.	宏觀熱力學的簡單應用	175
	理想氣體的性質	175
5.1	狀態方程式及內能	176
5.2	比熱	179
5.3	絕熱膨脹或壓縮	183
5.4	熵	185
	對一均勻物質的一般性關係	86
5.5	一般性關係的導出	187
5.6	馬克士威爾關係及熱力學函數的摘要	192
5.7	比熱	195
5.8	熵及內能	201
	自由膨脹及節流過程	207
5.9	氣體的自由膨脹	207
5.10	節流過程 (或焦耳 - 湯姆森過程)	210
	熱機及冷凍機	217
5.11	熱機	217
5.12	冷凍機	222
6.	統計力學的基本方法及結果	235
	物理上有趣情況的系綜表示	235
6.1	隔離的物系	235

6.2	與熱庫接觸的物系	236
6.3	正則分佈的簡單應用	240
6.4	具有特定平均能量的物系	246
6.5	在正則系綜中平均值的計算	247
6.6	與熱力學的關聯	251
近似的方法		257
6.7	當做近似用的系綜	257
* 6.8	數學的近似方法	259
推廣及不同的作法		265
* 6.9	大正則系綜及其他系綜	265
* 6.10	正則分佈的另外一導法	269
7.	統計力學的簡單應用	281
一般性的作法		281
7.1	配分函數及它們的性質	281
理想單原子的氣體		284
7.2	熱力學量的計算	284
7.3	吉布斯佯謬	288
7.4	古典近似的準確性	292
均分定理		295
7.5	定理的證明	295
7.6	簡單的應用	298
7.7	固體的比熱	302
順磁性		306
7.8	磁化的一般性計算	306
在平衡時稀薄氣體的動力理論		312

7.9	馬克士威爾速度分佈	312
7.10	有關的速度分佈及平均值	315
7.11	撞擊表面的分子數	321
7.12	瀉流	325
7.13	壓力及動量轉移	329
8.	相或化學物品間的平衡	341
	一般性的平衡條件	341
8.1	隔離的物系	341
8.2	在定溫時與熱庫接觸的物系	344
8.3	在定溫及定壓時與熱庫接觸的物系	347
8.4	--均勻物質的穩定條件	350
	相間的平衡	355
8.5	平衡條件及克勞休斯 - 克拉柏龍方程式	355
8.6	相變換及狀態方程式	360
	具有許多成分的物系；化學平衡	366
8.7	對具有許多成分的物系之一般性關係	366
8.8	相間平衡的另一種討論	370
8.9	化學平衡的一般性條件	373
8.10	理想氣體間的化學平衡	375

目 錄

(下冊)

9. 理想氣體的量子統計	389
馬克士威爾—波爾茲曼，波色—愛因斯坦，及費密—狄喇克的統計	389
9.1 全同粒子及對稱性要求	389
9.2 統計問題的表式	395
9.3 量子分佈函數	398
9.4 馬克士威爾—波爾茲曼統計	405
9.5 光子的統計	408
9.6 波色—愛因斯坦統計	410
9.7 費密—狄喇克統計	414
9.8 在古典極限時的量子統計	417
在古典極限時的理想氣體	419
9.9 單一粒子的量子態	419
9.10 配分函數的計算	428
9.11 狀態的量子力學計數在物理上的意義	431
9.12 多原子分子的配分函數	437
黑體輻射	443
9.13 在包殼內呈熱平衡狀態的電磁波輻射	443
9.14 在任意包殼內輻射的天性	451
9.15 從溫度 T 的物體所放出的輻射	453
金屬中的傳導電子	461
9.16 費密—狄喇克統計的結果	461
* 9.17 電子比熱的數值計算	467

10. 由相互作用的粒子所組成的物系	481
固體	483
10.1 晶陣振動及簡正方式	483
10.2 德拜近似	489
非理想的古典氣體	496
10.3 低密度時配分函數的計算	496
10.4 狀態方程式及均功係數	500
10.5 范德瓦方程式的另一種導法	505
鐵磁性	407
10.6 自旋間的相互作用	507
10.7 外斯的分子場近似	509
11. 磁及低溫	517
11.1 磁功	518
11.2 磁冷卻	524
11.3 極低絕對溫度的量度	531
11.4 超導性	534
12. 輸運過程的基本動力理論	541
12.1 碰撞時間	542
12.2 碰撞時間及散射截面	548
12.3 黏滯性	553
12.4 導熱性	561
12.5 自行擴散	566
12.6 導電性	573
13. 利用張弛時間近似的輸運理論	579
13.1 輸運過程及分佈函數	579
13.2 沒有碰撞時的波爾茲曼方程式	583
13.3 路程積分的表式	587
13.4 例題：導電性的計算	590

13.5	例題：黏滯性的計算	593
13.6	波爾茲曼的微分方程表示式	596
13.7	兩種表示式的相等性	597
13.8	利用波爾茲曼方程式方法的例題	599
14.	輸運理論的近似準確表式	605
14.1	二粒子碰撞的描述	605
14.2	散射截面及對稱性質	609
14.3	波爾茲曼方程式的導出	612
14.4	平均值變化的方程式	616
14.5	守恒方程式及流體力學	622
14.6	例題：導電性的簡單討論	625
14.7	解波爾茲曼方程式的近似方法	629
14.8	例題：黏滯係數的計算	636
15.	不可逆過程及起伏	649
	躍遷機率及主方程式	649
15.1	隔離的物系	649
15.2	與熱庫相接觸的物系	652
15.3	磁共振	655
15.4	動力學的核偏極；歐維浩斯效應	659
	布朗運動的簡單討論	663
15.5	朗吉芬方程式	663
15.6	均方位移的計算	667
	布朗運動的詳細分析	670
15.7	耗散及起伏力間的關係	670
15.8	相關函數及摩擦常數	673
15.9	均方速度增量的計算	677
15.10	速度相關函數及均方位移	680
	機率分佈的計算	683
15.11	佛科耳-普朗克方程式	683
15.12	佛科耳-普朗克方程式的解	687

無規函數的傅里葉分析

15.13 傅里葉分析	689
15.14 系綜及時間平均	691
15.15 威那爾 - 克恩景關係	693
15.16 奈奈斯特定理	697
15.17 奈奈斯特定理及平衡條件	699

不可逆過程的一般性討論	704
-------------	-----

15.18 起伏及昂沙格關係	704
----------------	-----

附錄	717
----	-----

A.1 基本總和的複習	717
-------------	-----

A.2 積分 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-x^2} dx$ 的計算	718
--	-----

A.3 積分 $\int_0^{\infty} e^{-x} x^n dx$ 的計算	720
--	-----

A.4 積分型式 $\int_0^{\infty} e^{-\alpha x^2} x^n dx$ 型式的計算	721
---	-----

A.5 誤差函數	23
----------	----

A.6 斯德爾林公式	725
------------	-----

A.7 狄喇克德耳塔函數	730
--------------	-----

A.8 不等式 $\ln x \leq x - 1$	736
----------------------------	-----

A.9 多變數偏導數間的關係	737
----------------	-----

A.10 拉格朗日乘數的方法	739
----------------	-----

A.11 積分 $\int_0^{\infty} (e^x - 1)^{-1} x^n dx$ 的計算	741
---	-----

A.12 H -定理及平衡的接近	743
--------------------	-----

A.13 古典力學中的劉維定理	746
-----------------	-----

常數的數值	751
-------	-----

部份問題的答案	753
---------	-----

索引	761
----	-----

1. 統計方法導論

這本書主要是討論由許多粒子所組成的物系。例如，氣體、液體、固體、電磁輻射（光子）等等。大部分物理、化學、或者生物的物系，的確是由許多分子所組成；因此，我們的題材包含了自然界中的大部分。

除去高能物理的範圍外，在近代物理學中，最熱門的研究可能就算是對多粒子物系的探討了。高能物理的研究，是要了解核子，微中子，介子或者其他奇異粒子間的基本相互作用。但是，在嘗試去討論固體，液體，等離子體，化學或生物的物系，及其他包含多粒子的物系時，我們面臨了一個十分不同但是挑戰性卻並未減低的工作。在這裏，我們有很好的理由來假設，為我們所熟悉的量子力學定律能夠很適宜地被用來描述物系中原子及分子的運動情形；更進一步說，因為原子中的核子，在通常的化學及生物的過程中並不分裂，而且原子間萬有引力的大小可以被忽略，所以，在這些物系中原子間的力，就祇包括了已經被充分了解的電磁相互作用。因此，一些過分樂觀的人們，就開始主張在原理上，這些物系已經是被了解了。然而，這祇是一個十分空虛而且錯誤的陳述。因為，對這些物系中的任何一個，我們雖然可能寫出它的運動方程式，但一個包含多粒子物系的複雜性是十分的大，因而使得導出任何有用的結果或預測的工作，變成幾乎毫無希望。這些被牽涉到的困難，並不是數量上的細節問題，這些細節可以利用更大更好的計算機解出來。事實上，甚至當每一個粒子間的相互作用是十分簡單時，由於大數目粒子間的相互作用所引起的絕對複雜性，經常會使得物系的行為在性質上產生一些十分意外的特色。要想預測這些特色的發生，可能就需要十分深刻地來分析有關每一個粒子的知識。例如，一個很驚人而且很難在微觀尺度上了解的現象，就是形成一氣體的原子群能夠突然凝結成液體，而且具有十分不同的性質。要想去了解某一種類的分子集合，怎麼樣形成一個能做生物生長與繁殖的物系，更是一件如同神話般的困難工作。

因此，甚至當每一個原子間的相互作用已經被充分了解時，去了解包含多粒子物系的工作，仍然與明白清楚有一段長遠的距離。這並不是複雜計算的執行問題。相反的，我們的主要目的，就是要利用我們對基本物理定律的知識，來發展一些新的觀念，以便指出這些複雜物系的特性，然後，供給足