

大学物理手册

第二分册

分子物理学和热力学

2

〔苏〕 B. 亚沃尔斯基 A. 杰特拉夫 著 上海翻译出版公司

大学物理手册

(第二分册)

(分子物理学和热力学)

[苏联] B. 亚沃尔斯基 A. 杰特拉夫 著

陆瑞征 徐文柳 译

徐文柳 校

上海翻译出版公司

B. YAVORIKY A. DETLAFF
HANDBOOK OF PHYSICS
MIR PUBLISHERS·MOSCOW
1977

大学物理手册
(第二分册)

〔苏联〕B. 亚沃尔斯基 A. 杰特拉夫 著
陆瑞征 徐文柳 译
徐文柳 校

上海翻译出版公司出版

(上海武定西路1251弄20号)

新华书店上海发行所发行 上海市印刷四厂印刷

开本 787×1092 1/32 印张 6 字数 134,000

1985年8月第1版 1985年8月第1次印刷

印数: 1-29,500

书号: 13311·12 定价: 1.25元

出版说明

《大学物理手册》是根据苏联国立列宁师范学院理论物理学教授、物理数学博士 B. 亚沃尔斯基和 A. 杰特拉夫编著的《物理学手册》全文译出的。中译本共分五个分册：

第一分册 经典力学和流体力学

第二分册 热力学和分子物理学

第三分册 电磁学和相对论基础

第四分册 声学、光学和电磁波

第五分册 原子和原子核物理学

这本手册的俄文本自 1972 年出版以来颇受欢迎，短短几年中重版了三次，还出了英译本。它之所以受欢迎，是因为它以大学物理教学参考为主要目的，内容包罗万象。普通物理学中的所有物理现象、定律公式、基本概念等它都有介绍，还包括理论物理学的基础内容，有些内容甚至延伸到专业基础课之中。例如，本册中在谈到涨落现象时，专门介绍了涨落对测量仪器（包括转镜测量，弹簧平衡，气体温度计等）灵敏度的影响，还介绍了无线电设备中的电涨落，包括接收机噪声本底，散粒效应，回路中电动势和电流的涨落等。凡是一般物理教科书上查不到的名词，在这本手册中几乎都可以查到。这样，作为一本手册它确实很完满地起到了备查的作用，对于进行普通物理学教学的广大师生来说，无疑是有较大参考价值的。

本分册的一至七章由陆瑞征译出，八至十一章由徐文柳译出，最后由徐文柳校阅全书。书中的插图由韩鹤松重新绘制。

目 录

第一章 导论	1
§ 1-1 基本概念	1
第二章 理想气体定律	8
§ 2-1 理想气体	8
§ 2-2 理想气体混合物	10
第三章 热力学第一定律	13
§ 3-1 内能和焓	13
§ 3-2 功和热	15
§ 3-3 热容量	17
§ 3-4 热力学第一定律	18
§ 3-5 理想气体最一般的热力学过程	22
第四章 热力学第二定律和第三定律	26
§ 4-1 可逆过程和不可逆过程	26
§ 4-2 循环 卡诺循环	27
§ 4-3 热力学第二定律	33
§ 4-4 熵	34
§ 4-5 热力学的基本关系式	39
§ 4-6 特性函数和热力势	40
§ 4-7 热力学基本微分方程(除了均匀分布的外部压力外, 没有其他力作用在其上的单相-单元平衡系统)	45
§ 4-8 s - T 图	50
§ 4-9 多元复相系 热力学平衡条件	54
§ 4-10 化学平衡	62
§ 4-11 热力学第三定律	65
第五章 气体动力论	68

§ 5-1 气体动力论的基本方程	68
§ 5-2 麦克斯韦速度分布定律	69
§ 5-3 分子的平均自由程	73
§ 5-4 气体中的输运现象	74
§ 5-5 稀薄气体的性质	80
第六章 统计物理学概要	83
§ 6-1 引言	83
§ 6-2 系统的状态几率 物理量的平均值	84
§ 6-3 吉布斯分布	85
§ 6-4 能量均分原理	89
§ 6-5 麦克斯韦-玻耳兹曼分布	89
§ 6-6 量子统计	91
§ 6-7 玻色-爱因斯坦和费米-狄拉克量子分布	92
§ 6-8 服从量子统计的气体中的简并	95
§ 6-9 单原子和双原子气体的热容量	100
§ 6-10 热力学第二定律的统计意义	105
§ 6-11 涨落	106
§ 6-12 涨落对测量仪器灵敏度的影响	109
§ 6-13 无线电设备中的电涨落	111
§ 6-14 布朗运动	112
第七章 实际气体和蒸气	114
§ 7-1 实际气体状态方程	114
§ 7-2 气体中分子间的力	116
§ 7-3 气体的节流 焦耳-汤姆孙效应	118
§ 7-4 实际气体的等温线 蒸气 物质的临界状态	120
§ 7-5 气体的液化	122
第八章 液体	123
§ 8-1 液体的一般性质和结构	123
§ 8-2 液体表面层的性质	127
§ 8-3 润湿 毛细现象	128

§ 8-4 液体的气化和沸腾	131
§ 8-5 稀溶液的性质	133
§ 8-6 氦的超流动性	135
第九章 晶状固体	138
§ 9-1 固体的一般性质和结构	138
§ 9-2 固体的热膨胀	142
§ 9-3 固体中的热传导	143
§ 9-4 固体的热容量	148
§ 9-5 固体的相变	150
§ 9-6 吸附	153
§ 9-7 固体的弹性	155
第十章 非晶态物质	161
§ 10-1 非晶态物质的一般性质与结构	161
§ 10-2 非晶态物质的粘弹性	164
第十一章 聚合物	167
§ 11-1 聚合物的一般性质和结构	167
§ 11-2 聚合物链的形态统计学	172
§ 11-3 稀聚合物溶液	176
§ 11-4 聚合物的结晶性	178
§ 11-5 聚合物的力学性质	181

第一章 导 论

§ 1-1 基 本 概 念

1-1-1 分子物理学是在物体的分子结构、构成物体的粒子间的相互作用力和这些粒子热运动本质的基础上，讨论物体的物理性质和聚集状态的科学。人们应用统计的方法和热力学的方法对这些问题进行理论研究，而这两种方法又是互为补充的。

1-1-2 统计方法借助数学统计法对构成宏观系统的巨大数量微观粒子的热运动进行分析，在此基础上研究这些宏观系统的性质。

1-1-3 热力学方法通过分析由相互作用着的物体组成的系统中发生的能量转换的状况和数量关系，来研究这种系统的性质。这些问题是在称之为热力学(唯象热力学)的这门理论物理学分支学科中加以讨论的。

热力学方法与统计方法的区别在于，它不涉及物体的内部结构或组成物体的粒子运动本质。热力学涉及的是所研究客体的宏观性质，它以通过实验建立起来的若干原理为基础，这些实验原理是具有高度概括性的热力学定律。因此，热力学方法在对许多现象的一般规律进行理论分析时是很有用的。

1-1-4 一个热力学系统是一些宏观客体(物体和场)的全体，这些物体和场彼此交换能量和物质(参见第一分册 3-1-4)，

并与外部介质(指与所涉及的物体和场组成的系统发生外部联系的介质)交换能量和物质。

如果一个热力学系统与外部介质之间没有能量交换,那么,这个热力学系统可以说成是**封闭的**或**孤立的**。如果一个系统与外部介质之间没有热交换,那么,这个系统可以说成是**绝热的**。一个热力学系统中所发生的与外部介质的能量交换如果只是热交换的话,这个系统可以说成是**力学上孤立的**。如果一个系统与周围环境之间没有物质交换(质量交换),那么它可以说成是**封闭的**,否则就是**开放的**。

1-1-5 一个均匀的热力学系统中,不存在把它分割为性质和组成上不同的宏观部分的分界面。不满足这一条件的热力学系统是非均匀的。均匀系统的例子是混合气体,液体和固溶体,以及任何化学上均匀的物体,它的所有部分都处在同一聚集态中。非均匀系统的例子是正在熔解的冰,湿蒸气,许多合金和岩石。如果一个系统的组分和物理性质对于它的所有等体积宏观部分都相同的话,那么这个系统可以说成是**物理上均匀的**。这种系统的一个例子是没有受到外力场作用的气体。

相是一个统称,它是指在没有受到外力作用时,物理上均匀的热力学系统的所有均匀部分。例如,湿蒸气是由两个相组成的,一个相是沸腾的液体,另一个相是干燥的饱和蒸气。

热力学系统的**组分(独立种类)**是指不同的物质或成分,最少量组分就足以形成这个系统的各相。

溶液是由两种以上的化学纯物质组成的均匀系统(固体、液体或气体)。一种溶液的一个组元(通常它以最高含量出现)称为**溶剂**,另一个组元称为**溶质**。

1-1-6 一个热力学系统的状态是由这个系统的热力学变量

或参量(状态变量)的全体所确定的,亦即是由表征这个系统宏观性质的全部物理量(密度,能量,粘滞度,极化,磁化等)所确定的。一个系统的两种状态只要有那怕一个热力学变量的量值不同,那么,这两种状态就是不相同的。如果一个系统不随时间而变,那么这个系统的状态就是稳定的。如果稳定态的不变性最终不是由于与这个系统发生外部联系的某些过程所引起的,那么,这种稳定态就是平衡态。

一个系统的热力学变量是相互联系的。因此,一个系统的平衡态通过有限数目的热力学变量值就可以唯一地确定。(参见4-9-8)主状态变量是压力,温度和体积度(或摩尔体积)。

在热力学中要区分一个系统的外部状态变量(外参量)和内部状态变量(内参量)。外部状态变量是指这样一些变量,它们仅仅取决于和该系统发生相互作用的外部物体的广义坐标(参见第一分册5-1-1)。气体的一个外参量是它的体积,气体的体积取决于外部物体——容器器壁的位置。处于重力场或其他力场中的气体的另一个外参量是场的强度。

内部状态变量是指这样一些变量,它们既与外部物体的广义坐标有关,又与构成这一系统的粒子坐标及速度平均值有关。内部变量的两个例子是系统的压力和能量。

1-1-7 压力 p 是这样一个物理量,它等于作用在物体表面 ΔS 面积上的法向力量值 ΔF_n 对 ΔS 之比当 ΔS 趋向于零时的极限。因此,

$$p = \lim_{\Delta S \rightarrow 0} \frac{\Delta F_n}{\Delta S} = \frac{dF_n}{dS}.$$

体积度 v 是密度 ρ (参见第一分册2-3-2)的倒数: $v = 1/\rho$ 。一个均匀物体的体积度是它的体积对质量之比,在数值上它

等于这个物体单位质量所占的体积。

在一个系统中,物质的量是用它所包含的、具有完全相同结构的物质单元(原子,分子,离子或其他粒子)的数量来计值的。按照国际单位制(SI),摩尔是物质的量的单位。1摩尔所包含的全同粒子的数量称为阿伏伽德罗数 $N_A = 6.022 \times 10^{23}$ 摩尔⁻¹。

一块化学上均匀物质的摩尔质量是量 $\mu = M/N$, 式中 M 是这块物质的质量, N 是该物质的摩尔数; 它的国际单位制单位是千克/摩尔。摩尔体积是量 $V_\mu = V/N$, 式中 V 是 N 摩尔的这种物质所占的体积; $V_\mu = \mu v = \mu/\rho$; 它的国际单位制单位是米³/摩尔。

1-1-8 温度是表征一个物体冷热程度的物理量(也参见 5-2-4 和 6-8-11)。如果一个系统处于热力学平衡态,那么组成该系统的所有物体都处于同样的温度之中。如果利用物体的某些物理性质,这些性质依赖于温度并且能够直接测量,那么,温度是可以间接测定的。为此目的所使用的物体(或物质)叫做温度标示物质或测温物质,而根据它们所建立的温标称为经验温标。

经验温标的主要缺点是它们依赖于具体测温物质的特定性质(参见 4-2-6 建立一种普适热力学温标的可能性)。在建立一种温标时,化学纯物质从一种聚集态变到另一种聚集态时的温度被用作起始值,以建立这种温标的参考点和测量单位——度。这种温度的一些例子是在 760 毫米汞柱高的标准大气压下冰的熔点(t_0)和水的沸点(t_b)。这些温度也分别称为冰点和汽点。对于各种温标的 t_0 和 t_b 值是:

(a) 摄氏(百分)温标: $t_0 = 0^\circ\text{C}$ 和 $t_b = 100^\circ\text{C}$ 。

(b) 华氏温标: $t_0 = 32^\circ\text{F}$ 和 $t_b = 212^\circ\text{F}$ 。

一个温度以摄氏度表示和以华氏度表示时的关系是

$$\frac{t^{\circ}\text{C}}{100} = \frac{t^{\circ}\text{F} - 32}{180}.$$

(c) 开尔文温标(也参见 4-2-6): 温度 T 是从绝对零度 ($t = -273.15^{\circ}\text{C}$) 开始测量的, 因而被称为绝对温度. 一个温度以开尔文温标(TK)和摄氏温标($t^{\circ}\text{C}$)表示时的关系是

$$TK = t^{\circ}\text{C} + 273.15^{\circ}\text{C}.$$

1-1-9 处于平衡态的热力学系统内部变量(参见 1-1-6)仅仅取决于它的外部变量和温度. 因此,

$$y_k = f(x_1, x_2, \dots, x_n, T), \quad (*)$$

式中 y_k = 内部变量,

$x_1, \dots, x_n$ = 外部变量.

例如, 一个物理上均匀的热力学系统的平衡态, 按照吉布斯相律(参见 4-9-12), 只要用两个变量就可以完全确定. 因而这个系统的平衡压力是它的体积和温度的函数(假定该系统的质量固定不变):

$$p = f_1(V, T). \quad (**)$$

1-1-10 在方程(*)中, 如果 y_k 代表与外部变量 $x_1, \dots, x_n$ 中的任何一个共轭的广义力(参见第一分册 5-1-4), 那么, 方程(*)称为该系统的热状态方程(或简称为系统的状态方程). 例如, 方程(**)就是一个物理上均匀系统的热状态方程.

系统的内能 U (参见 3-1-1) 写为

$$U = f_2(x_1, x_2, \dots, x_n, T),$$

方程(*)称为该系统的热状态方程.

在热力学中是假定所研究系统的状态方程都是从实验获得的. 我们可以通过统计物理的方法解析地导出这些方程.

1-1-11 一个热力学过程是热力学系统状态的变化, 一个平

衡(准静态)过程是这样—个热力学过程, 在这个过程中热力学系统连续地经历一连串平衡态。循环是系统返回到它初始状态的一个热力学过程。

等值过程定义为某个状态变量*是常数时所进行的热力学过程。等容(等体积)过程是系统的体积保持不变时所进行的热力学过程。等压过程是系统的压力保持不变时所进行的热力学过程。等温过程是温度保持不变时所进行的过程。绝热过程是系统与外界物体没有热交换时所进行的热力学过程。

弛豫过程是这样—个过程: 系统受扰动后从一种热力学平衡态返回到另一种状态。弛豫时间是弛豫过程进行速率的量度。它是这样一个时间间隔, 在这段时间内系统的任一个变量所发生的与平衡值的偏差减少到初始偏差值的 $1/e$ 。

1-1-12 态函数是一个系统的物理特征, 当系统从一种状态变到另一种状态时, 它的变化和与此相联系的热力学过程的种类无关。这些特征由初态和终态的变量值完全确定。最重要的态函数是内能 U (参见 3-1-1), 焓 H (参见 3-1-6), 熵 S (参见 4-4-3), 等温势和等容势(或叫亥姆霍兹自由能) F (参见 4-6-3) 以及等温和等压势(或叫吉布斯自由能) G (参见 4-6-3)。

广延量是热力学系统的态函数, 它取决于该系统的质量。例如, 以上所列举的那些最重要的态函数就是广延量。热力学方程中使用的广延量的值常常是对单位质量或 1 摩尔而言的。

强度量也是热力学系统的态函数, 但它与该系统的质量无关。例如, 温度, 密度, 粘滞度和电容率就是强度量。

* 假定该系统的质量是常数。

1-1-13 一个物理上均匀系统的平衡态和它所完成的平衡过程,能分别由标绘在笛卡儿坐标平面上的点和曲线来表示.沿着两个坐标轴标绘的是系统的状态变量或态函数,而态函数是这些状态变量的单值函数.这样一种图示称为热力学图.应用得最广泛的热力学图是 V - p 图, s - T 图和 s - H 图(第一个字母表示沿横轴标绘的量;第二个字母表示沿纵轴标绘的量).

第二章 理想气体定律

§ 2-1 理想气体

2-1-1 理想(或完全)气体是这样一种气体,在这种气体中不存在分子相互作用力。当气体的状态远离相变时,把它们当作理想气体来处理是具有足够高的精确度的。

2-1-2 下述定律对于理想气体是正确的:

(a) **玻意耳定律*** 当温度和质量不变时,气体的压力和体积的乘积是常数:

$$PV = \text{常数}.$$

(b) **盖-吕萨克定律** 当压力不变时,给定质量的气体的体积与它的绝对温度成正比:

$$V = \alpha V_0 T = V_0 \frac{T}{T_0},$$

式中 V_0 = 气体处于温度 $T_0 = 273.15 \text{ K}$ 时的体积,

$\alpha = 1/T_0$ = 体膨胀系数。

(c) **查理定律** 当体积不变时,给定质量气体的压力正比于它的绝对温度:

$$p = p_0 \frac{T}{T_0},$$

式中 p_0 是气体温度为 $T_0 = 273.15 \text{ K}$ 时的压力。

(d) **阿伏伽德罗定律** 在相同温度和压力下,等体积的不同理想气体包含相同的分子数,或者说,处于相同温

* 法国物理学家马略特在玻意耳之后十四年也独立地发现了这个定律。

度和压力下每一摩尔的不同理想气体都占有相同的体积。

例如, 在标准条件下 ($t=0^{\circ}\text{C}$ 和 $p=101325$ 牛顿/米²=1 大气压=760 毫米汞柱), 任何理想气体的摩尔体积 $V_{\mu}=0.022414$ 米³/摩尔。在标准条件下, 1 立方厘米理想气体的分子数称为洛喜密脱数, 它等于 2.687×10^{19} /厘米³。

2-1-3 理想气体状态方程具有如下形式

$$pV_{\mu}=RT,$$

这里 p , V_{μ} 和 T 为该理想气体的压力, 摩尔体积和绝对温度, R 为普适气体常数。

普适气体常数在数值上等于 1 摩尔理想气体在等压加热温度上升 1 度时所作的功。因此

$$\begin{aligned} R &= 8.31 \times 10^3 \frac{\text{焦耳}}{\text{千摩尔} \cdot \text{度}} = 0.0821 \frac{\text{升} \cdot \text{大气压}}{\text{摩尔} \cdot \text{度}} \\ &= 0.848 \frac{\text{千克力} \cdot \text{米}}{\text{摩尔} \cdot \text{度}} = 8.31 \times 10^7 \frac{\text{尔格}}{\text{摩尔} \cdot \text{度}} \\ &= 1.987 \frac{\text{卡}}{\text{摩尔} \cdot \text{度}}. \end{aligned}$$

对于具有摩尔质量 μ 和任意质量 M 的气体, 其体积为 $V = \frac{M}{\mu} V_{\mu}$, 而状态方程取如下形式

$$pV = \frac{M}{\mu} RT,$$

它称为门捷列夫-克拉珀龙方程。由于 $V/M = v$, 即比容, 因此

$$pv = \frac{R}{\mu} T = BT,$$

式中 $B = \frac{R}{\mu}$ 是取决于该气体摩尔质量的特殊的气体常数。

2-1-4 从门捷列夫-克拉珀龙方程可以得出包含在单位体积

理想气体中的分子数 n_0 ,

$$n_0 = \frac{N_A}{V_\mu} = \frac{p N_A}{RT} = \frac{p}{kT},$$

式中 $k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \frac{\text{焦耳}}{\text{度}} = 1.38 \times 10^{-16} \frac{\text{尔格}}{\text{度}} =$

玻尔兹曼常数,

N_A = 阿伏伽德罗常数(参见 1-1-7)。

§ 2-2 理想气体混合物

2-2-1 气体混合物是处在所考虑条件下不发生化学反应的几种不同气体的总体。气体混合物构成一个均匀的热力学系统(参见 1-1-5)。

气体混合物中第 i 种气体的重量浓度 g_i (或重量分数,或重量分数浓度)是它的质量 M_i 与混合气体总质量 M 之比,即

$$g_i = \frac{M_i}{M} = \frac{M_i}{\sum_{i=1}^N M_i},$$

式中 N 是混合物中组分的总数。

第 i 种气体的摩尔浓度 x_i (或摩尔分数,或摩尔分数浓度)是这种气体的摩尔数与全部组分的总摩尔数之比,即

$$x_i = \frac{\frac{M_i}{\mu_i}}{\sum_{i=1}^N \frac{M_i}{\mu_i}},$$

式中 μ_i 是第 i 种气体的摩尔质量。

2-2-2 混合气体中第 i 种气体的分压力 p_i 是这样一种压力: 从混合气体中将其他气体都移去只剩下第 i 种气体, 而这种