

[美] F.W. Sears G. L. Salinger 著

柳文琦 译

热力学 ● 分子运动论和统计热力学



内 容 简 介

本书系根据Addison-Wesley Publishing Company出版的[美] F. W. Sears和 G. L. Salinger合著《Thermodynamics, Kinetic Theory, and Statistical Thermodynamics》一书1977年第三版译出。

全书共十三章。前八章系统介绍经典热力学；后五章阐明如何利用分子运动论和统计力学方法以确定系统的微观性质，从而求出系统的宏观物理量。并且对于各种分布函数的推导，一开始就作出了关于分立能级的假设。另外，每章末附有大量习题并给出答案。

本书叙述深入浅出，举例浅易而形象，适合于具有一般微积分知识的读者学习。

本书可作为高等学校物理和化学专业师生的教学参考书，亦可供广大科技工作者参考。

热力学·分子运动论和统计热力学

F. W. Sears 著
[美] G. L. Salinger

柳文琦 译

※

高等教育出版社出版
新华书店北京发行所发行

二二〇七工厂印刷

(北京百万庄大街8号)

※

开本850 × 1168 1/32 印张15.625 字数376 000

1988年7月第1版 1988年7月第1次印刷

印数00 001—2 680

ISBN 7-04-000763-0/O·211 定价5.30元

译者前言

这是很值得向初学理论物理的同志们推荐的一本教学参考书。著者席尔斯 (F.W.Sears) 对我国读者并不是陌生的。他有着丰富的教学经验。这体现在本书的讲述深入浅出，举例浅易而形象，各章节内容前后呼应，教师易教，学生易学等方面。在教学方法上是颇具特色的。

本书对只具有微积分基础知识的读者，均能顺利阅读。各章之末编有大量习题并附答案，便于教师或自学者选用。

本书全部译稿承刘典尧副教授详细校阅，增色不少，谨此致谢！

译文仍不免存在错误或缺点，请读者批评指正。

译者

2002/5/2/06

序

这本教材是对 F.W.席尔斯所著《热力学、分子运动论和统计热力学引论》一书的扩充修订本。一般的处理方法没有变动，深度上大致保持了原有的水平，也许在广度上有一些增加。估计这本教材，对于学习物理和工程，且通晓一定微积分知识的高年级大学生来说，还是很有助益的。

最初的八章，专门介绍经典热力学，而并不借助于分子运动论或统计力学。我们觉得对学生来说，理解这样一点是重要的，即，如果一系统的某些宏观性质已由实验所测定，则该系统的一切宏观性质均可确定，而无需知道系统的任何微观性质。在其后的各章里，我们阐明如何利用分子运动论和统计力学的方法，以确定系统的微观性质，从而求出系统的宏观性质对热力学参量的依赖关系。

许多课题的叙述不同于上版。从第二章开始引入非 PVT 系统，对这种系统的讨论贯串全书。第一定律作为下述定义而提出：在两平衡态间系统的内能的差，等于该两态间一绝热过程的功，而在该过程中系统的动能和势能没有改变。于是热量即两平衡态间一任意过程的功和该两态间一绝热过程的功之差。也注意解释了有动能和势能改变的效应。在讨论了第一定律之后，列举了各种例子，说明系统的哪些性质仅仅依据第一定律就能确定。

作为第二定律的表述是“在一个孤立系统内所发生的任何过程中，系统的熵不是增加，就是保持不变”，一系列事例表明这一表述是合理的，并证明与“永动机”的表述和喀喇氏的说法等效。对各热力学势的介绍，较上版更为详细。为了在系统的势能发生变化的过程中，热力学的处理和统计方法的处理一致，引入

了新的热力学势 F^* 。关于开系的讨论（包括在第八章内），对于本版统计法的新推导来说，是必不可少的。

第九和第十章讨论气体分子运动论。尽管从论述的范围来看，比上版有所减少，但余下的内容却在第十二章用统计法的观点来加以探讨。

对于统计物理中的不同模型的分布函数的推导，完全不同于以往各种版本。从一开始就作出了关于分立能级的假设。关于玻色-爱因斯坦、费密-狄喇克和麦克斯韦-玻耳兹曼统计法，对每一宏观态所拥有的微观态数的计算，采用了传统的方法。熵被证明是正比于系统可能达到的所有微观态总数的自然对数，而不是正比于最可几宏观态的微观态数的自然对数。各能级中粒子的分布状况，并非利用拉格朗日乘子法和斯特令近似法，而是通过将一粒子从系统的一个特定能级中移去时，计算微观态总数的变化而确定的。这一变化的对数与系统的熵的改变值成正比。

本书仅介绍单粒子的配分函数，并用它来求系统的热力学量。除完全依据分立的能级外，论述的范围与上版大致相同。删去了涨落一章。

各章之后的习题的数量增加了。如不利用小型的计算机，某些习题会显得较为繁冗。本书全部采用国际单位制（SI），因此，各种单位采用 MKS 制单位，例如，比热容可写为焦耳·千摩尔⁻¹·开⁻¹（ $\text{J}\cdot\text{kmol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ）。

经典热力学部分可用作半学期课程的教材，对一学期的课程，可采用经典热力学这一部分，再加上分子运动论或统计热力学的各章，但不大可能两者都包括，除非只讲授经典统计法。这一点由玻色-爱因斯坦统计法各节中给出的推导，取 $g_j \gg N_j$ 的极限，即可办到。

我们感谢原稿校阅者有益的意见，特别是 L.S. Lerner 和

C.F.Hooper, 他们还就部分原稿进行了实地试用。我们中G.L.沙林格希望对他的 Rensselaer 学院同事的许多非常有益讨论表示谢意。J.Aitken 解出所有习题并验算了答案。P.Kallenburg 耐心而准确地将大部分原稿重新打字。我们的家属们的鼓励, 也大有助于这一任务的完成, 对使用本书的师生们的任何批评意见, 我们都深表欢迎。

F.W. 席尔斯

G.L. 沙林格

1974年10月于纽约

目 录

第一章 基本概念

1-1 热力学的范围	1
1-2 热力学系统	2
1-3 系统的状态·参量	3
1-4 压强	4
1-5 热平衡和温度·第零定律	5
1-6 经验温度和热力学温度	8
1-7 国际实用温标	16
1-8 热力学平衡	18
1-9 过程	19

第二章 状态方程

2-1 状态方程	26
2-2 理想气体状态方程	27
2-3 理想气体的 PvT 曲面	28
2-4 实际气体状态方程	30
2-5 实际物质的 PvT 曲面	33
2-6 非 PvT 系统状态方程	43
2-7 偏微商·膨胀系数和压缩系数	45
2-8 范德瓦耳斯气体的临界常数	53
2-9 偏微商之间的关系	56
2-10 恰当微分	58

第三章 热力学第一定律

3-1 引论	67
3-2 体积变化的功	68
3-3 其他形式的功	71
3-4 功随路径而定	75

3-5	位形功和耗散功	76
3-6	热力学第一定律	78
3-7	内能	80
3-8	热量	81
3-9	热量随路径而定	83
3-10	热功当量	84
3-11	热容	87
3-12	转变热·焓	91
3-13	第一定律的普遍形式	94
3-14	稳恒流的能量方程	95

第四章 由第一定律得到的一些结果

4-1	能量方程	106
4-2	以 T, v 为独立变量	106
4-3	为 T, P 为独立变量	108
4-4	以 P, v 为独立变量	110
4-5	盖·吕萨克-焦耳实验和焦耳-汤姆孙实验	112
4-6	可逆绝热过程	118
4-7	卡诺循环	121
4-8	热机和致冷机	123

第五章 熵与热力学第二定律

5-1	热力学第二定律	132
5-2	热力学温度	134
5-3	熵	139
5-4	可逆过程中熵改变的计算	141
5-5	温-熵图	143
5-6	不可逆过程中熵的改变	144
5-7	熵增加原理	147
5-8	第二定律的克劳修斯说法和开尔文-普朗克说法	150

第六章 第一定律与第二定律的结合

6-1	引论	159
6-2	以 T, v 为独立变量	160
6-3	以 T, P 为独立变量	165
6-4	以 P, v 为独立变量	167
6-5	Tds 方程	168
6-6	纯物质的性质	171
6-7	理想气体的性质	173
6-8	范德瓦耳斯气体的性质	174
6-9	液体或固体在流体静压强下的性质	177
6-10	焦耳和焦耳-汤姆孙实验	179
6-11	经验温度和热力学温度	181
6-12	多变量系统·喀喇氏原理	184
第七章 热力学势		
7-1	亥姆霍兹函数和吉布斯函数	193
7-2	热力学势	197
7-3	麦克斯韦关系	202
7-4	稳定平衡与不稳定平衡	203
7-5	相变	207
7-6	克劳修斯-克拉珀龙方程	210
7-7	热力学第三定律	214
第八章 热力学对简单系统的应用		
8-1	化学势	224
8-2	相平衡与相律	229
8-3	蒸气压对总压强的依赖关系	236
8-4	表面张力	238
8-5	液滴的蒸气压	242
8-6	可逆伏打电池	244
8-7	黑体辐射	247
8-8	磁热力学	250

8-9	在工程技术中的应用	255
第九章 分子运动论		
9-1	引论	272
9-2	基本假设	273
9-3	分子通量	277
9-4	理想气体状态方程	282
9-5	对动壁的碰撞	287
9-6	能量均分原理	289
9-7	比热容的经典理论	292
9-8	固体的比热容	296
第十章 分子间力·输运现象		
10-1	分子间力	301
10-2	范德瓦耳斯状态方程	302
10-3	碰撞截面·平均自由程	304
10-4	粘滞系数	313
10-5	热导率	319
10-6	扩散	321
10-7	摘要	324
第十一章 统计热力学		
11-1	引论	329
11-2	能态与能级	330
11-3	宏观态与微观态	335
11-4	热力学几率	338
11-5	玻色-爱因斯坦统计法	341
11-6	费密-狄拉克统计法	347
11-7	麦克斯韦-玻耳兹曼统计法	350
11-8	熵的统计解释	353
11-9	玻色-爱因斯坦分布函数	359
11-10	费密-狄拉克分布函数	364

11-11	经典分布函数	366
11-12	不可分辨粒子的分布函数的比较	366
11-13	麦克斯韦-玻耳兹曼分布函数	367
11-14	配分函数	369
11-15	系统的热力学量	370
第十二章 统计法对气体的应用		
12-1	单原子分子理想气体	383
12-2	分子速度分布律	388
12-3	麦克斯韦-玻耳兹曼速率分布的实验验证·分子束	396
12-4	重力场中的理想气体	400
12-5	能量均分原理	406
12-6	量子化的线性振子	407
12-7	双原子分子气体的比热容	412
第十三章 量子统计法对其它系统的应用		
13-1	固体比热容的爱因斯坦理论	421
13-2	固体比热容的德拜理论	423
13-3	黑体辐射	432
13-4	顺磁性	436
13-5	负温度	443
13-6	电子气体	445
附录		
A	P.W布里奇曼《热力学公式汇集》中微分公式的摘录	457
B	拉格朗日未定乘法	459
C	阶乘的性质	462
D	分布函数的另一种推导	465
E	磁势能	470
习题答案		472

第一章 基本概念

1-1 热力学的范围

热力学是一门实验科学，它建立在由经验总结出来的几条原理上。它只涉及到物质大尺度的或者说宏观的性质，而关于物质小尺度的或者说微观的结构不作任何假设。从热力学原理，人们可以导出象膨胀系数、压缩系数、比热容、转变热以及磁化率和介电常数这样一些量间的普遍关系，特别在这些量受到温度的影响之时。为要完全确定系统的所有性质，热力学原理还告诉我们，这些关系中哪几个量必须用实验测定。

象上面那些量的实际数值，只有根据分子模型才能计算出来。物质分子运动论是运用力学原理于系统的每个分子，并根据分子间相互作用力的规律可以求出气体的性质。例如，能够计算气体比热容的数值。

统计热力学的研究方法，是忽略对单个分子的详细考察，而运用统计原理以寻求构成宏观物质的大量分子在系统的各能态上的分布。对于那些可用量子或经典物理学的方法算出其能态的系统，前述诸量的大小及其相互关系，均可根据相当普遍的方法加以确定。统计方法还使我们得以进一步领会熵的概念和熵增加原理。

热力学是对分子运动论和统计热力学的补充。一旦进行了某些测量之后，热力学就能使我们获得某一系统的物理量之间的关系。对于能态可以确定的那些系统，分子运动论和统计热力学使

我们能够计算这些量的值。

热力学这一门科学，开始建立于十九世纪初叶，当初的目的是为了提高蒸气机的效率。蒸气机是一种输入热量而输出机械功的装置。顾名思义，热力学涉及到热的和力学的（即动力学的）概念。随着这一科学的发展及其基本规律更充分地为人们所理解，它的范围变得更加广阔。热力学原理现在被工程师们用于设计内燃机、常规的和核能的发电站、致冷和空气调节系统，以及火箭、导弹、飞机、舰艇与陆上车辆的推进系统。物理化学和化学物理学这样的一些学科，很大程度上是热力学在化学反应和化学平衡的应用。绝对零度附近的极端低温的产生，包含着热力学原理对于分子磁体和原子核磁体系统的应用。通讯系统、信息理论，甚至某些生物过程，都是热力学方法的推理应用于广阔领域的例子。

本书中我们将首先研究热力学原理，并说明这些原理如何应用于任意性质的系统。然后讨论分子运动论和统计方法，并把这些同热力学内容联系起来。

1-2 热力学系统

在热力学里使用的系统一词，是指自然界的一定部分，它包含在被称为系统边界的某一封闭面内。边界内所包含的可以是固体、液体、气体或一群磁偶极子，甚至真空的一窖辐射能或光子。边界可以是实际存在的，例如，装有压缩气体的罐子的内壁；边界也可以是虚构的，例如，包围沿管道流动的一定质量的流体而随流体一道前进的想象的表面。边界的形状和体积都不必是固定的，例如，当流体反抗活塞而膨胀的情况下，被边界所包围的体积增大。

许多热力学问题，均涉及给定系统与其它系统间能量的交

换。可与给定系统交换能量的任意系统，被称为给定系统的外界。系统及其外界一起，构成一个所谓的宇 (Universe)。

如果与外界不能发生能量交换，则称这样的系统为孤立的。如果没有物质通过系统的边界，则系统被称为封闭的。如果系统与外界之间有物质交换，则系统是开放的。

1-3 系统的状态 · 参量

热力学系统的状态，由一些实验上的可测量来确定，这些量称为状态变量或参量。系统的温度、压强及它所占有的体积都是参量的例子。磁化物体的磁化强度、电介质的电极化强度和液体的表面积是其它重要的参量。

热力学还要涉及到并非任何系统的参量的那些量。例如，当系统与其外界间有能量交换时，被转移的能量就不是系统的或外界的参量。

在给定状态下，那些与系统质量成正比的参量叫作广延量。系统的总体积和总能量就是广延量的例子。不依赖于质量的那些参量叫作强度量。温度、压强和密度都是强度量的例子。

广延量的比量定义为该参量值与系统质量的比，即每单位质量的该参量值。我们将用大写字母表示广延量，小写字母表示相应参量的比量。例如，系统的总体积用 V 表示，比容用 v 表示，因而

$$v = \frac{V}{m}.$$

比容显然是密度 ρ 的倒数，后者定义为每单位体积的质量：

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{1}{v}.$$

因为任一广延量与质量成正比，于是相应的比量与质量无

关，是一个强度量。

系统的广延量的值对其摩尔数的比，称为该参量的摩尔比量。我们也用小写字母表示摩尔比量。例如，设 n 代表系统的摩尔数，则摩尔比容为

$$v = \frac{V}{n}.$$

注意，在 MKS 制中，“摩尔”这个词的含义是千克摩尔，或简写作千摩尔，即质量的千克数等于分子量。因此，一个千摩尔 (1 kmol) 的氧，就是 32 千克的氧。

采用同一个字母 v 来表示，比如说，每单位质量的体积和每摩尔的体积，也不致出现混淆。因为在这种量出现的公式中，几乎都有能指明其为哪一种比容的其它量；如果没有这种量，则公式对两种比容都同样适用。

在很多情况下，用广延量的比量来写出热力学公式是较为方便的，因为这时的公式与任何特定系统的质量无关。

1-4 压强

如果作用在连续介质内部或其表面的面元的每单位面积上的应力是：(a) 垂直于面元的，(b) 与面元的取向无关的，那么，这种应力被称为流体静压强。在一闭合容器中，静止流体（液体或气体）的应力就是流体静压强。浸在液体中而不溶解的固体会受到流体静压强，并对液体施予压强。压强 P 定义为每单位面积上的力的大小，在 MKS 制中，压强的单位是 1 牛顿^① 每平方米 ($1 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$)。大小恰好为 $10^5 \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ ($= 10^5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$) 的压强，叫做 1 巴 (bar)， $10^{-1} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$ ($= 1 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$) 的压强叫做 1 微巴。

^① Sir I. Newton (1642—1727)，英国数学家

(1 μbar).

1 标准大气压 (简称为 1 atm) 的压强, 规定为高度恰好等于 76 厘米的垂直汞柱 (汞密度 $\rho = 13.5951 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 在 g 具有标准值 $930.665 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-2}$ 的地点所产生的压强. 由公式 $P = \rho gh$, 我们求出

$$\begin{aligned} 1 \text{ 标准大气压} &= 1.01325 \times 10^6 \text{ dyn}\cdot\text{cm}^{-2} \\ &= 1.01325 \times 10^5 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2} \end{aligned}$$

因此, 1 标准大气压差不多等于 1 bar, 而 1 μbar 差不多等于 10^{-6} atm .

在低压实验室工作中, 通常使用的压强单位是 1 托 (因托里拆利^① 而命名), 规定为在上述条件下高度恰好等于 1 毫米的汞柱所产生的压强, 所以 $1 \text{ Torr} = 133.3 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2}$.

1-5 热平衡和温度 · 第零定律

温度的概念, 跟力的概念一样, 来源于人类的感性认识. 正如力是与肌肉的用劲相联系而称为一推或一拉, 温度也与相对冷、热的感觉相联系, 但是人们对温度的感性认识, 象对力的感性认识一样, 是靠不住的; 并在测温范围上受到限制. 从原始的相对的冷热概念到客观科学的测温学的发展, 就象定义和测量力的客观方法是从推和拉等原始的力的概念发展而来一样.

把对温度的感性认识变为温度的客观测量的第一步就是建立温度相等的判据. 考察相同物质的两金属块 A 与 B , 并假定感觉告诉我们, A 比 B 热. 如果我们使 A 与 B 接触, 并把它们用厚毡或玻璃纤维包裹起来, 我们发现经过充分长时间之后, 就会感觉到两者同样热. 测量物体的各种参量, 譬如, 它们的体积、电阻

^① E. Torricelli, (1608—1647) 意大利物理学家.

率或弹性模量，就会证实，当把两个物体互相接触，这些参量开始时改变，但最终将成为不变的。

现在假设有不同物质的两个物体，如一金属块和一木块，使之互相接触。我们再次观测到，经过充分长时间之后，这些物体的可测量，例如它们的体积，会停止变化。可是，摸一摸两物体，并不感到同样热。如被周知的事实所证实了的：将一铁块和一木块长时间地同放在一个房间里，并不感到两者同样热。这是由于导热率的不同所致，而且是人们对温度的感性认识不可靠的一个实例。

不管构成物体的物质是否相同，在两个例子中有一个共同的特点，就是在最终所达到的状态中物体的可测量没有进一步的观测到的变化。这种状态就定义为热平衡。

上述的那些观测使我们猜想，一切寻常的物体都具有这样一种物理性质，该性质决定物体互相接触时，是否会处于热平衡。表征这种性质的量就叫做温度。如使两物体接触时处于热平衡，那么根据定义，它们的温度是相等的。反之，如果两物体的温度相等，使之接触时，它们就会处于热平衡。可以把热平衡状态说成这样一种状态，在这种状态下，系统各点的温度是相同的。

设想物体 A （比如说一金属块）与物体 B （也是金属块）处于热平衡。因而， B 的温度等于 A 的温度。再假定物体 A 还单独地与物体 C （例如一木块）处于热平衡，所以， A 和 C 的温度是相等的。由此可知， B 与 C 的温度也是相等的。但出现一个问题，它只能用实验来回答，就是如将 B 与 C 互相接触，实际上会出现什么情况呢？它们会处于热平衡吗？我们由实验知道，它们会处于热平衡的。所以用热平衡定义温度的相等，是自相协调的。

因为 B 与 C 都与 A 处于热平衡， B 与 C 就必然彼此处于热平衡，这一点并不是当然明显的，如将一锌棒和一铜棒浸入硫酸锌溶液中，两棒均与