

低温物理导论

F. X. 埃德尔 著

13

137

科学出版社

低温物理导论

F. X. 埃德尔 著

王采华 译

科学出版社

· 1960

FRANZ X. EDER
EINFÜHRUNG IN DIE PHYSIK DER TIEFEN
TEMPERATUREN
1955

內 容 簡 介

本书是一本介绍低温物理学的入门书，在论述方面特别着重于教学观点。书中首先对低温物理的热力学作了一简明扼要的介紹，其次着重地阐述了低温的产生，空气、氦和氢的液化、极低温的测量方法，液态氮和固态氮的性质以及低温下的导电性、导热性和磁性等。

本书可供教学人员和从事低温物理工作的科技工作者参考。

低 溫 物 理 导 论

F. X. 埃 德 尔 著
王 采 华 譯

*

科学出版社出版 (北京朝阳门大街 117 号)
北京市书刊出版业营业许可出字第 061 号

中国科学院印刷厂印刷 新华书店总經售

*

1960 年 3 月第 一 版	书号：2250 字数：80,000
1960 年 3 月第一次印刷	开本：787×1092 1/27
(京) 00001—18,500	印张：3 21/27

定价：0.49 元

序 言

这本小册子是在波茨坦师范学院的鼓励下写成的。大約在一年前,該学院要求我写一份內容丰富的函授讲义,給物理学函授学生讲述低温物理学。但依我看来,物理学的青年学生也一定希望能很容易地熟悉現代物理学的这一研究領域,因此他們对于低温物理学的簡明入門书和在低温时出現的新的物理現象,也必定会感到兴趣。这本小册子就是按照这个双重目的写成的,并已由德意志科学出版社表示同意出版。

在讲述方面,特別注重教学观点,因此,先以专门的一章对低温物理学的热力学作一簡要介紹。全书的主要部分則系阐述低温的产生和測量,以及在接近绝对零度时所观测到的一些異常的物质特性。数学的演示和推导主要是为了在实验經驗和理論物理之間作一有趣的参照,通过这种参照可以明确自然科学的研究方法的实质。

书中列出的一些参考文献可以作为讀者在閱讀內容丰富的現代文献时的向导,并且可以帮助讀者深入了解在本书中往往只作簡单介紹的实验上和理論上的問題。

感謝出版社对本书的排印工作做得迅速而細致;在手稿的清理和样本的校对方面应归功于我的妻子和女同事。

F. X. 埃 德 尔

1955年8月于柏林沙罗頓堡

目 录

序言.....	i
第一章 热力学基础.....	1
§ 1. 气体定律, 状态变化和热力学的主要定律	1
§ 2. 温-熵图	10
§ 3. 焓, 焦耳-汤姆孙效应	13
第二章 低温的获得.....	17
§ 4. 空气的液化	17
§ 5. 氢的液化	20
§ 6. 氮的液化	24
§ 7. 保存液态气体用的低温恒温器	27
§ 8. 绝热去磁	29
§ 9. 能斯脱定理; 绝对零度不可达原理	33
第三章 极低温的测量	35
§ 10. 气体温度计	35
§ 11. 蒸气压强温度计	36
§ 12. 电阻温度计	36
§ 13. 磁的温度测量	38
第四章 液态氮和固态氮	41
§ 14. 液态氮	41
§ 15. 转移特性	46
§ 16. 氮膜	50
§ 17. 二种液体理论	51
§ 18. 第二种声波	54
§ 19. 固态氮	55
第五章 低温时的比热.....	57
§ 20. 气体的比热	57
§ 21. 固体的比热	59

第六章 导电性和导热性	65
§ 22. 低温时的正常导电性	65
§ 23. 超导现象	69
§ 24. 超导体的磁学性质	76
§ 25. 超导体热力学	79
§ 26. 超导体中的导热性	84
第七章 低温时的磁性	87
§ 27. 铁磁性	87
§ 28. 顺磁性	88
§ 29. 反铁磁性和亚铁磁性	91
中德名词对照	92

第一章 热力学基础^{1,2,3)}

§ 1. 气体定律, 状态变化和热力学的主要定律

低温和极低温物理学与气体的液化有极密切的关系, 因而成为应用热力学中一个重要的分支: 要了解气体液化所依据的基本原理, 就要涉及我們熟悉的气体定律。我們知道, 密封气体的体积 V 的状态是由另两个参量即温度 T 和压强 p 确定的。这三个状态参量之間的关系在很大的范围内都遵守理想气体的气体定律, 即

$$pV = RT, \quad (1)$$

式中, R 叫做气体常数; T 为绝对温度。在以 [大气压] 作为压强单位, 以 [厘米³] 作为体积单位时, 一克分子气体的普适气体常数 R 为

$$R = 82.03 \text{ [大气压][厘米}^3\text{]/[克分子][度]}.$$

从理想气体的状态方程(1)可知, 当一定质量的气体的体积不变时 ($V = \text{恒量}$), 其压强 p 和绝对温度 T 成正比, 又当压强不变时 ($p = \text{恒量}$), 其体积随温度作直线的增大。这两种状态变化的性质分别以等体积线和等压线表示, 它們对于描述气体的一般性质是很重要的。这一气体定律最初是从实验中总结出来的, 后来才由理论推导出来, 下面即以一实验装置直观地说明这一定律。实验装置如图 1 所示。以一个上端封闭的玻璃泡 V 与一 U 形管流体压强计 M 连接, 根据两侧的液面差 h 和气压高度可以读出压强 p 。玻璃泡 V 上标有厘米³ 的刻度, 泡内容有一定量的气体, 再由一个充满液体的槽 A 罩起来, 液槽温度为 T 。豎直移动流体压强计的一侧可

1) VAN LAMMEREN, J. A., Tech. d. tief. Temp., Berlin, 1941.

2) BOŠNJAKOVIČ, F., Techn. Thermodynamik, Dresden und Leipzig, 1948.

3) PLANK, R., Hdbch. d. Kältetechn., Bd. II, Berlin, 1954.

調得不同的压强；給液槽加热或冷却可改变其温度。

現在，只要使温度保持不变，則气体体积将按

$$V = R \frac{T}{p} \quad (1a)$$

这一关系式变化，与方程(1)相符，于是我們观察到状态变化的第三

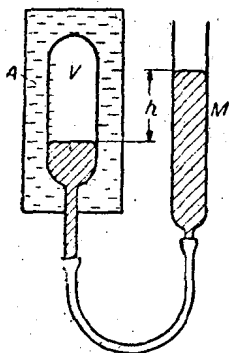


图1 气体的等温测量

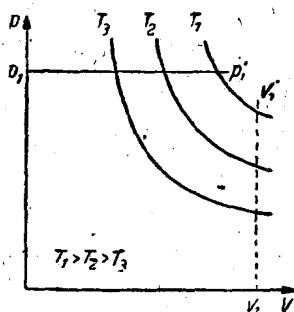


图2 气体的等温綫

种情况。如果用一坐标系来表示这种关系，并以体积 V 为横坐标，压强 p 为纵坐标，則可得到一組等軸双曲綫，双曲綫頂点至坐标零点的距离随温度的升高而加大，如图2所示。这些温度不变的曲綫就叫做等温綫。如果在 $p-V$ 图上繪出等体积綫(V_1 —— V_1')和等压綫(p_1 —— p_1')，則 p, V 与变数温度的关系为上述的直綫关系。

假如方程(1)也适用于較低的温度，則等温綫就会随温度的下降而逐漸趋近坐标零点。現在，如果用一种冷冻剂作为液槽中的液体，并同时增高玻泡中的压强(这时水銀气压計以改用管簧气压計为宜)，則可看到，当压强达到某一定值时(在这一压强下对应有一固定的体积)即不会繼續增加并保持不变。但这时气体的体积却不断縮小，同时在压管中的水銀弯月面上开始出现液体。如果再压入水銀，使气体体积繼續减小，則所剩余的空間最后将全部被液体填满。这时即使再增加压强，液体的体积也仅有微量的縮小，因为現在只是在压缩液化后的气体了。如果在不同的温度下重复这

一試驗, 就会发现, 冷却液的温度越低, 气体开始液化时的压强就越低, 并且体积也越大。如果把在不同温度下获得的 p 和 V 的实验值标到 $p-V$ 图上, 即可得到图

3 所示的曲线。图中所示的等温线有很明显的拐点, 这是实验做得不够完善的结果; 实际上压强随体积的缩小还可以继续升高一些, 然后再突然下降到一恒定的数值上¹⁾。这种称为过饱和的现象在从液态开始而加大体积时还可以遇得到, 这种效应在这时叫做过热。如果把各等温线的全部

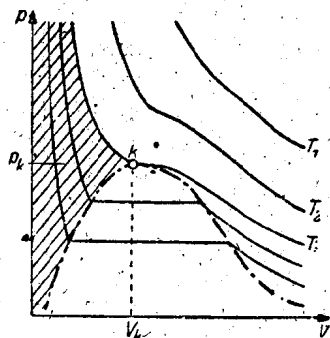


图3 气体的饱和区

拐点——连接起来, 则可得出所谓的液化区, 只有在这区域中气体才有可能液化。从图中可以看到, 随着温度的上升, 等温线的液汽共存范围逐渐缩小, 最后缩成一个状态点 K , 若体积继续减小, 气体即骤然变成液相。这一点叫做临界点; 通过临界点 K 的等温线叫做临界等温线, 与临界点 K 相应的温度 T_K , 压强 p_K 和体积 V_K , 分别叫做临界温度, 临界压强和临界体积。

从图 3 中可以看出, 在临界温度 T_K 以上时, 无论压强多大, 也不可能使气体液化, 液相只能出现在由临界等温线和两坐标轴所包围的状态区中。这一事实对于气体液化的可能性具有决定性的意义。

当气体分子在外加压力的作用下彼此非常接近时, 这种奇异的性质可以用气体分子间出现引力来解释。压缩气体的这种相互作用叫做范德瓦耳斯力, 它主要决定于气体的性质, 特别是分子半径。事实上, 各种气体的临界状态参量都是不相同的, 如表 1 所示。表 1 中列有几种气体的临界压强 p_K , 临界温度 T_K 和临界密度 $\rho_K = 1/V_K$, 以及它们在标准压强下的沸点 T_s 。

1) 按范德瓦耳斯方程则为一波形曲线, 但拐点前后极不稳定——译者。

表1 几种气体的临界数据

气 体	沸 点 (T_K , °K)	P_K (大气压)	T_K (°K)	ρ_K (克/厘米 ³)
He	4.2	2.26	5.3	0.059
H ₂	20.4	12.8	33.3	0.031
Ne	27.1	25.9	44.5	0.481
N ₂	63.1	33.5	126.1	0.331
O ₂	54.3	49.7	154.4	0.430
CO ₂	194.6	73.0	304.3	0.460
SO ₂	263.0	77.7	430.4	0.52
H ₂ S	213.0	88.9	273.6	—
H ₂ O	273.1	217.7	647.2	0.40

如果通过临界点作一条等体积线,则可看到,每一压强都对应有一定的温度(与体积无关).这种关系通常以蒸汽压曲线 $p=f(T)$ 表示,在低温时就是利用这曲线由蒸汽压求出平衡温度的. 另一方面,还可以由此而利用压强的降低,即是说将蒸汽抽出,而使温度降低.

前面所讨论的热学规律只告诉我们,利用液化后的气体来维持低温的可能性,而没有详细讨论到产生低温的问题. 而我们研究导致温度降低的过程,正是为了要利用它来促使气体液化的.

第一主要定律:为了上述目的,我们必须对热力学中的两个主要定律加以探讨,一切状态变化都是服从这两个定律的. 热力学第一定律就是能量守恒定律,它可以表述为:在任一状态变化时,总的说来,不会得到或丧失能量. 若以数学形式表示,第一定律可以写成

$$dQ = dU + dA. \quad (2)$$

由此式可知,向一系统传递的热量 dQ , 将全部消耗在使系统的内能增加 dU 和系统对外界所作的功 dA 上. 内能 U 包括分子间和分子内的能量,当转变过程在平衡状态中发生时,它和气体的状态参量,例如压强 p , 体积 V 或温度 T , 有一定的关系.

为了说明这种过程,我们设想气体是处在一个密封的圆筒中,

圓筒上端由一个沒有摩擦的活塞封住(圖4),并选择温度和体积为独立变数.如果在活塞外側上施以压力 p ,并輸入热量 dQ 而使活塞移动 dV ,則在此情况下,第一定律可以写成

$$dQ = dU + pdV. \quad (2a)$$

內能 U 的增量 dU 可以由下式表示:

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \quad (3)$$

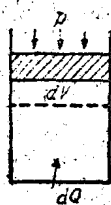


圖4 第一定律示意图

其中,第一項相当于在等体积过程中(因此用指标 V 表示)的增量,第二項相当于在等温过程中的增量.

对于一个等体积的状态变化,亦即当体积 V 不变, $dV = 0$ 时,內能的增量可按方程(3)写作

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT,$$

在这种情况下,第一定律即簡化为

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT. \quad (4)$$

参量 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$ 称为“等体积比热”,对于1克分子,則以 C_v 表示.

对于一个等压的状态变化,亦即当压强 p 不变, $dp = 0$ 时,則可按方程(4)将第一定律(2a)写成

$$dQ = C_v dT + pdV. \quad (2b)$$

如果将理想气体的状态方程(1)微分,即

$$pdV + Vdp = RdT \quad (1b)$$

并令 $dp = 0$,則得出等压綫的关系式

$$dQ = C_v dT + RdT = (C_v + R)dT. \quad (5)$$

参量 $\left(\frac{dQ}{dT}\right)_p$ 表示在等压的溫度变化时所需的热量,叫做“等压比热”,对于1克分子,則以 C_p 表示. 于是,我們可以由方程(5)得出一个适用于理想气体的重要关系式,即

$$C_p = C_v + R. \quad (6)$$

已經知道, 当气体的数量为 1 克分子时, 气体常数 R 的数值为 $1.986[\text{卡}]/[\text{度}]$. 在很大的温度和压强范围内, 比热 C_v 和 C_p 都是不变的.

如果仔細观察方程(2b), 就可以看出, 要想使温度降低, 可以設法使所传递的热量 $dQ = 0$, 也就是說, 使系統絕热, 或者叫做进行絕热的状态变化. 在这种情况下,

$$0 = C_v dT + p dV \text{ 或 } -dT = \frac{p}{C_v} dV. \quad (7)$$

由此关系式可知, 上述量的温度減量 $-dT$ 即相应于体积的增量, 亦即正的 dV . 如果将微分后的玻意耳-盖·呂薩克定律(1b)中的 dT 代入方程(7)中, 則有

$$C_v(p dV + V dp) + R p dV = 0,$$

上式积分后即得出著名的泊松方程:

$$p \cdot V^{C_p/C_v} = \text{恒量}^{1)}. \quad (8)$$

从这一方程可以看出, 在絕热过程中, 理想气体被压缩或膨胀时, 参量(例如压强)是如何变化的. 如何把理想气体的状态方程(1)代入方程(8), 并令两种比热的比 $C_p/C_v = \kappa$, 就很容易求出在由 p_1 到 p_2 膨胀(或压缩)前后的绝对温度比, 即

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}. \quad (9)$$

已經知道, 两种比热的比 κ 的数值如下:

对于单原子气体例如 He, A 为 1.66,

1) 此式推导过程如下: 以 $R = C_p - C_v$ 代入, 整理后得

$$C_v \cdot V \cdot dp + C_p \cdot p \cdot dV = 0,$$

上式积分之, 得

$$\ln p + \frac{C_p}{C_v} \ln V = \text{恒量},$$

即

$$\ln(p V^{C_p/C_v}) = \text{恒量},$$

因此

$$p V^{C_p/C_v} = \text{恒量}$$

——譯者。

对于双原子气体例如 H_2 , N_2 为 1.40,

对于三原子气体例如 CO_2 , 为 1.33.

例如,如果在室温($T_1 = 290^\circ\text{K}$)时,让氢气由压强 $p_1 = 100$ 大气压开始绝热膨胀到 5 大气压,则可由方程(9)求得最终温度 T_2 为

$$T_2 = 290 \left(\frac{5}{100} \right)^{\frac{1.4-1}{1.4}} = 290 \times 0.425 = 123^\circ\text{K}.$$

以后将会看到,这种可能性在产生低温时应用极广.

现在,如果用我们已经熟悉的 p - V 图来表示绝热方程(8),则可得到图 5 所示的曲线. 经过状态变化曲线的两个端点 1 和 2 作两条等温线 $T_1 = \text{恒量}$ 和 $T_2 = \text{恒量}$,即可看出,绝热线的变化比对应的等温线越来越陡峭.

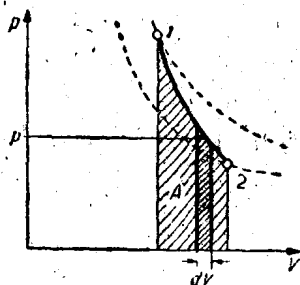


图 5 以 p - V 图表示的绝热线

另一方面,根据方程(7)可知,内能的减量 $C_v dT$ 相当于乘积 pdV , 而乘积 $p dV$ 则相应于对外界所作的功 dA . 因此,对绝热线 1-2 下面的全部面积积分 dA , 即等于在状态改变时所作的功 A . 另一方面,根据前面所述,在绝热变化时,此功等于内能的减小,由此有

$$A = U_1 - U_2 = C_v(T_1 - T_2) = C_v T_1 \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right]. \quad (10)$$

最后,还应当算出在等温压缩(或膨胀)时所需要(或产生)的功. 由于

$$A = \int_{p_1}^{p_2} p dV,$$

所以由方程(1b),令 $dT = 0$ (等温线), 即得 $dV = -\frac{RT}{p^2} dp$, 由此得出

$$A = RT \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (11)$$

和絕熱做功時相類似，等溫壓縮功並不決定於壓強差，而是決定於壓強比 p_2/p_1 ，因此，把數量相等的气体由 100 大氣壓壓縮到 500 大氣壓和由 1 大氣壓壓縮到 5 大氣壓所需要的功是相等的。

卡諾循環：上面說過，借助於气体體積的絕熱膨脹，可以使溫度顯著降低，但這種可能性只是一種單次過程，不能用於連續不斷的過程。如果借助於所謂的循環過程，則可設計出能不斷地把熱量從較低的溫度提高到較高的溫度級上的機器，當然這時需要作功。

由卡諾(1826)首創的循環過程由 2 條等溫綫和 2 條絕熱綫組成，這 4 條曲綫構成一封閉曲綫。圖 6 為一 $P-V$ 圖，曲綫 1—2 和 3—4 表示溫度 T_1 和 T_2 的等溫綫，這兩條曲綫與兩條絕熱綫 2—3 和 4—1 連接。如果以對應於壓強 p_1 和體積 V_1 的气態 1 為始點，沿等溫綫 1—2 壓縮气体，這時，按照方程(11)應產生熱量

$$Q_1 = \int_{V_2}^{V_1} p dV = RT_1 \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (12)$$

由絕熱方程(8)很容易導出

$$\left(\frac{V_4}{V_1}\right)^{\kappa-1} = \left(\frac{V_3}{V_2}\right)^{\kappa-1} \propto \frac{T_1}{T_2} \quad (13)$$

結果得

$$\frac{V_4}{V_1} = \frac{V_3}{V_2} \quad (14)$$

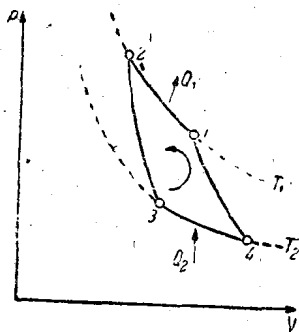


圖 6 卡諾循環的 $P-V$ 圖

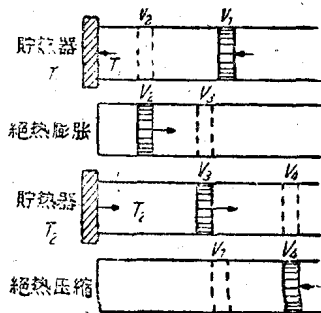


圖 7 卡諾過程

由此可以得出,在較低的溫度 T_2 時,傳給氣體的熱量

$$Q_2 = RT_2 \ln \left(\frac{V_4}{V_3} \right), \quad (15)$$

因此在循環過程中,輸入和輸出的熱量比等於絕對溫度比,即

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}. \quad (16)$$

卡諾循環就是在兩個貯熱器之間工作的,貯熱器的溫度 T_1 和 T_2 都保持不變。顯然,在過程中所消耗的功即相當於 $p-V$ 圖中由曲線 1234 圍成的面積,由於作了這樣大小的功,在較低的溫度 T_2 時熱量即由工作物吸收,而在較高的溫度 T_1 時則輸給例如機器的冷卻水。圖 7 已直觀地表示了四個單獨的過程,不必再詳細介紹了。

第二主要定律: 如果我們再變動一下關係式 (16), 則可得到:

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}, \quad (16a)$$

或

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0. \quad (16b)$$

換句話說,即“對比熱量”的總和在閉合過程中等於零。這一結論當然也適用於在溫度 T 時所交換的任意小的熱量,亦即熱量的微分 dQ 。對於對比熱量的總和,可用沿閉合迴路的積分代替方程 (16b),即

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0, \quad (17)$$

這就是第二主要定律的數學形式。在積分符號后面的微分是一個參量的全微分 dS , 此參量叫做熵,即

$$\frac{dQ}{T} = dS. \quad (18)$$

熵是氣體的狀態函數,它和如何達到這種狀態無關。對於理想氣體,可以利用第一主要定律求出熵的簡單表示式,即

$$ds = \frac{dQ}{T} = \frac{dU + p dV}{T} = C_v \frac{dT}{T} + \frac{p}{T} dV, \quad (19)$$

由此可以把熵一直算到一个积分常数。如果以温度 T 和体积 V 或压强 p 为独立变数, 则由方程(19)可得

$$S - S_0 = C_v \ln \frac{T}{T} + R \ln \frac{V}{V}; \quad (20a)$$

$$S - S_0 = C_p \ln \frac{T}{T} - R \ln \frac{p}{p_0}. \quad (20b)$$

由此可知, 一种理想气体的熵在 T - S 图中可以用一些对数曲线表示, 这些曲线随体积 V 的增加而向右平行移动, 随压强 p 的增加而向左平行移动(图 8)。

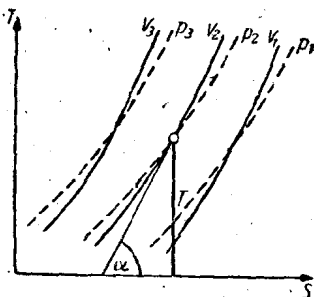


图 8 T - S 线图的等体积线和绝热线

由方程(17)所表示的第二主要定律的形式, 仅适用于各个状态的改变都是可逆的过程, 也就是说, 过程应进行得很慢, 使得温度为 T_1 和 T_2 的两个贮热器与工作气体之间有一热平衡, 亦即不致于出现有限的

的温度差。如果不是这种情况, 状态的改变是不可逆的, 例如摩擦, 热传导, 则方程(17)应改为

$$\oint \frac{dQ}{T} > 0. \quad (21)$$

参预某一过程的全部物体的熵的总和, 仅在状态的改变为可逆时保持不变, 否则将增加。

§ 2. 温-熵图

我们在上一节中已经看到, 函数 U 和 S 是何等重要; 我们已计算过理想气体的这两个函数。以工作物的熵和温度为坐标的线图, 给我们提供了一种直观的方法, 它主要用来表示在气体液化时所发生的过程, 由此可以得出温度的变化和所出现的热量。对于理

想气体来说，这是非常简单的表示方法。例如我们可以由方程(20a)看出体积不变的曲线(即所谓等体积线)都是对数曲线，由等压线方程也同样可以得出类似的曲线，如方程(20b)所示(图8)。如果将方程(20a, b)对温度微分，则得到

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_v = \frac{C_v}{T} \quad \text{和} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}, \quad (22)$$

由此可知，曲线的切线对于 S 轴的斜率和温度成正比，因为对于理想气体来说， C_v 和 C_p 显然都是常数。此外，由方程(22)可知，等体积线要比等压线来得陡些。

以 $T-S$ 图来表示循环过程，特别是卡诺循环过程，是十分直观的。此时，图6中的1—2和3—4两条等温线，改由两条平行于 S 轴的直线表示。对于2—3和4—1的两条绝热线，则由方程(7)得出：因为 $dQ = 0$ ，故 $dS = 0$ ，因此熵值不变的线(等熵线)可以看成是平行于温度轴的直线。因此，卡诺过程在 $T-S$ 图中为一矩形1234，相应的等体积线可以通过矩形的端点绘上(图9)。我们会根据方程(11)求出功 A 为 $p-V$ 图中状态曲线下面的 $p dV$ 的积分。如果回顾一下熵的方程(18)，就可以按类似的方式，写出关系式

$$Q = \int_{S_1}^{S_2} T dS, \quad (23)$$

由此而以 $T-S$ 图的面积来直观地表示在状态改变时放出或吸收的热量(图10)，这时热量 Q 即相当于由状态线1—2，纵坐标1— S

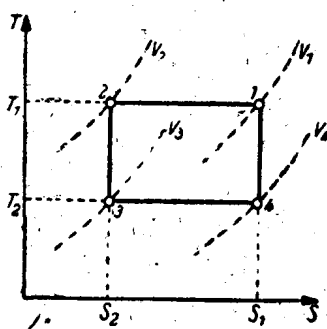


图9 卡诺过程的 $T-S$ 线图

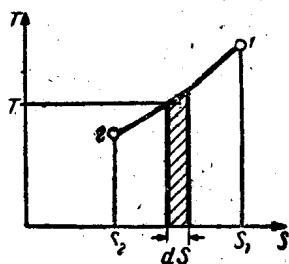


图10 热图