

熱 學 理 論

福瑞德里許·洪德

科 學 出 版 社

53.811
363
123

理論物理學引論

第四卷

熱學理論

福瑞德里許·洪德著

黃席棠譯

科學出版社

〔德〕FRIEDRICH HUND
Einführung in die
Theoretische Physik
Vierter Band
THEORIE DER WÄRME
Bibliographisches Institut VEB Leipzig
1 9 5 0

內 容 提 要

本書係洪德所著理論物理學引論第四卷，包括熱力學及統計物理學兩部分。熱力學部分共五章，內容為：溫度和狀態；熱的輸運過程，特別是熱傳導問題的數學處理；熱力學第一原理；熱力學第二原理；熱力學原理的應用。統計物理學共三章，內容為：統計熱力學；體系熱性質的統計的計算；熱體輻射。因有一部分統計物理材料放在第五卷內，故本書重點為熱力學部分。

本書內容略深於現行物理專業普通物理學教學大綱中的熱學部分，但低於現行物理專業熱力學及統計物理課程教學大綱中所規定的程度。本書適合作物理專業學生的學習參考書及教員的教學參考書以及作有關的技術工作者的理論補充材料的參考書。

熱 學 理 論

原 著 者	福 瑞 德 里 許 · 洪 德
翻 譯 者	黃 席 棠
出 版 者	科 學 出 版 社
	北 京 朝 陽 門 大 街 117 號
	北 京 市 書 刊 出 版 業 營 業 許 可 證 出 字 第 061 號
印 刷 者	上 海 廣 華 印 刷 廠 印 刷
總 經 售	新 華 書 店

1956年9月第一版
1956年9月第一次印刷
(滬)0001—8,827

書號：0547 印張：8 7/8
開本：850×1168 1/32
字數：232,000

定價：(10) 1.50元

序

這本熱學理論是作為理論物理引論的第四部分出現的。但因為這裏僅假定讀者具有力學——這部書的第一部分——的知識，因此亦可以同樣地被當作第二部分來學習。

在第二章中固體的導熱理論被討論得相當詳細，初看起來可能會覺得有些“老式”。我之所以採用這種亥姆霍茲(Helmholtz)式的作法是在於引入推廣的熱的概念，亦即在把熱看成是功的等值量這一概念前，先從導熱的考慮，把熱量當作“物質”這一看法仔細地做一下，使讀者對於熱量這一概念有一定程度的熟悉。在以下各章中，這節的結果並不怎樣被利用着，如果讀者對於第 11 節中的偏微分方程感覺太生疏，可以越過第二章中的一部分。

在第六章中討論各熱力學量的統計詮釋時，我用了“情況”的計數法而不從過程的時間經歷去考慮。其中關於體系的各態歷經假設的討論僅及於為了完成初步了解所必需的程度而不作較深入的討論。在統計地去定義溫度的幾種可能性中，我採用了吉布斯(Gibbs)的正則系綜法。這也正因為它和近代的思想路線(要確定某一個量，必須先放棄準確地知道另一個量的企圖)是相近的。在建立統計熱力學時，先討論無論對經典理論或量子理論都適合的一般關係。僅在倒數第二章中才把這些關係專門地用在經典力學中。這裏情況的計數是用“相體積”方式進行的。因此第七章代表“經典統計學”而第六章則可以通用到量子論上去。作為一個在很普遍意義下的熱力學的應用，在末一章中討論了輻射理論。

熱力學曾經在化學上並且甚至超出了化學的技術應用範圍，對於人類的生活水平有過很大的意義。如果物理學家對於化學，化學家對於物理學都足夠地熟悉，那麼他們的工作將使這意義更加提高。

這本引論僅限於物理的基本思想。它有意識地放棄了使一般偏於化學方面，和化學問題緊密聯繫着的書籍成為多餘的企圖。

我應該對格哈特韋伯同學表示謝意，他曾批判地看過原稿並且在校閱時幫助過我。

F. 洪 德

耶拿，1949 年 11 月

目 錄

導言	1
1. 熱學的特點	1
第一章 溫度和物態	4
2. 溫度	4
3. 氣體的物態方程	7
4. 氣體壓強的動力論	11
5. 氣壓隨高度的降低	16
6. 均勻物體的物態方程	19
7. 經驗的物態關係式, [物質的] 聚集態	20
8. 范德瓦耳斯物態方程	25
第二章 熱量的輸運, 特別是熱傳導	30
✓ 9. 熱量和比熱	30
10. 在靜止物體中的熱流	33
11. 熱傳導方程	35
12. 一維空間情形. 第一解	37
13. 一維空間情形. 第二解	41
14. 一維空間情形. 第三解	46
15. 三維空間情形	49
16. 熱傳導常量的度量	53
第三章 熱力學第一原理	59
17. 熱與功	59
18. 能	62
19. 通過平衡狀態進行的過程	65
20. 能, 焓和比熱	67
21. 能, 焓和轉化熱	72

22. 絕熱過程.....	75
23. 焦耳-湯姆孫的溫度改變	80
24. 理想氣體的絕熱曲線組和熵.....	82
25. 理想氣體的卡諾循環.....	87
第四章 熱力學第二原理.....	91
26. 卡諾循環.....	91
27. 熱力學溫標.....	95
28. 熵.....	97
29. 不可逆過程的熵.....	101
30. $p(T, V)$, $E(T, V)$ 和 $S(T, V)$ 間的關係.....	107
31. $V(T, p)$, $H(T, p)$ 和 $S(T, p)$ 間的關係	113
32. 焦耳-湯姆孫效應	115
33. 熱力學溫標的決定.....	118
第五章 熱力學原理的應用.....	121
34. [物質的]聚集態的改變.....	121
35. 轉化曲線的公式.....	124
36. 一個物質的多相平衡.....	129
37. 基本函數, 平衡條件	134
38. 理想的氣體混合.....	139
39. 質量作用律.....	143
40. 近似的平衡公式.....	149
41. 有空氣時的汽化.....	151
42. 化學勢.....	152
43. 磁性過程.....	155
44. 諾恩斯特定理.....	161
第六章 統計熱力學.....	165
45. 均勻分佈模型.....	165
46. 粒子數大時的近似.....	172
47. 正則分佈模型.....	177
48. 麥克斯韋速度分佈.....	181
49. 作為溫度的正則分佈模量.....	185

50. 溫度和正則系綜.....	189
51. 權數和熵.....	194
第七章 熱力學性質的統計計算.....	201
52. 單原子理想氣體的情況計數.....	201
53. 一個自由度情形下的情況計數.....	206
54. 任意機械體系的情況計數.....	211
55. 動能和溫度.....	215
56. 諧振動的位能.....	217
第八章 熱體輻射.....	221
57. 烏瞰.....	221
58. 輻射的描寫.....	222
59. 基爾霍夫定理.....	225
60. 在透明介質中的平衡輻射.....	229
61. 輻射壓強.....	230
62. 史忒藩-波耳茲曼定律.....	233
63. 維恩位移定律.....	237
64. 在輻射場中的振子.....	243
65. 瑞利輻射公式.....	247
66. 維恩輻射公式.....	253
67. 普朗克輻射公式.....	255
附錄 熱學歷史摘錄.....	261
68. 較早期的發展.....	261
69. 熱力學的成就.....	264
70. 能量概念的發展.....	265
索引.....	268
譯後語.....	275

導 言

1. 熱 學 的 特 點

在初級講授中，現在所習用的把物理分爲力學、聲學、電學、光學、熱學等部門的方法是從我們的感官對於各種過程的感覺以及從參加這些過程的物體的某些對外表現而來的。這樣的分部法之所以在進一步的研究中還是可用——其中聲學或者可以歸入力學——是由於這些個別部門各相應於一定的概念體系和思想格式，這些體系和格式是我們用來設法去掌握自然的。力學部門在這已深入的分部法中達到了作爲這樣的一種常被使用着的思想格式的程度，就是通過物體的運動去描寫在自然界中的變化，而這些運動又歸之於力的作用。力和衡量改變的關係或力、質量、加速度的關係是作爲這思想格式的中心的。在電學中我們構成了電磁場的概念。這種描寫方式，亦即使一個四維時空連續統的每一點都被賦予了一定值的“場量”，在以後很成功地曾被使用於其他的、非電亦非磁的現象中（重力場，物質場）。

我們用溫度和熱量這兩個概念去搞清楚熱的現象。此外，在較深入的鑽研中還須引入熵的概念。我們必須從溫度開始（第一章），在很合乎自然的考慮中，我們先就碰到了它，而且當我們要定量地去“接近”熱的現象時，我們首先就要掌握溫度，在較深入的鑽研中溫度的概念顯示了很大的困難；而熱量的概念被證實了是一個較簡單的而且是一個遠較直覺的概念。對於許多現象而言，熱量具有物質的特性，它的量是不變的，但是它能夠從一個物體過渡到另一物體（我們在第二章中討論這問題）。其他現象指出：熱量實在並非物質；因爲熱量能轉換爲功，功亦能轉換爲熱量，熱量因此是一種能的形式。這個考慮——狹義的熱力學（第三章）——並不需要對於這種形式的

能有較準確及直觀的看法。這樣的思想的一般性倒反而是熱力學所獨具的特點。它具有這樣一個好處：雖然在科學發展中關於物質結構的看法有許多細節在改變着，可是從熱力學中得到的結果始終保持不受影響。這在熱學的歷史上曾經是很重要的，正由於此，我們對於物質的原子結構的知識發展得較熱力學基本定理的建立為晚。

由於對熱量的本質，特別是對於熱現象的不可逆性的更進一步的鑽研，使我們更清楚地了解溫度這一概念。我們甚至可以說：我們對於熱現象的孜孜研究的目的是在我們的思慮中，最後將會搞清楚溫度是什麼。最後我們將從一般的、抽象的思想過程中得到一個值得慶幸的、直觀性的補充（在第五章中）一個組合的，純力學體系，甚至是一個任意的集合體系，祇要我們僅需對它的各部分的相互作用極為一般性的假定，具有一種屬性，這屬性正好就完全相當於以前熱力學上所引入的溫度概念。

對於熱學的偉大的實用意義或者只需要簡短地回溯一下。在水車和風車的緩慢的發展過程中，熱機的發明和它的迅速發展引入了機器時代。技術和科學曾在這時起了相互提高的作用。理論熱學向技術指出了在使熱轉化為功時所能夠到達的極限，並且指出了要接近這極限的條件。熱學曾經引起過巨大發展的另一部門是物理-化學大工業¹⁾，這裏熱學指示出：在何種條件下物質起化學變化。熱機的效率 and 物理-化學工業的可能性在今日廣泛地決定了人民的生活水平。

在熱學對於人類的一般思想上所曾起的作用之中，有些是非常有意義的。能的概念是物理學的各部門並超越了物理學是和其他科學的連繫帶，而這概念是從熱功轉化現象的例子中被認識的。此外，從熱學這部門中人們第一次建立了這樣的一些物理定律，這些定律並不是屬於力學性質，但是却顯示着和力學定律一樣的嚴格和明確。總的說來，這些一般的從熱學中成長的、完全不倚靠特殊模型的

1) 譯者註：原文為 physikalisch-chemische Großindustrie 意似指我國一般所謂的化學工業。

思維方法曾大大地開展了思維的視野。量子論，這個使我們對於自然界的想法深深地轉變的理論，就是在熱力學的基礎上建立起來的。

在熱力學中所需要的一般性的思維方法使得熱力學的研習對初學者特別有吸引力，但是亦正因如此，這部門學問的鑽研需要一種特殊的抽象能力以及把直觀的和抽象的連繫起來的能力。

第一章

溫度和物態

2. 溫度

等到我們能够建立一個完全滿意的溫度的定義的時候，我們必須已對熱現象有相對深入的鑽研了。現在我們僅能滿足於一個暫時的關於溫度測量的約定，這約定將足够使我們進一步地掌握溫度概念。

經驗（已把幻覺去除掉的）指出熱和冷兩頭間有一個一維的次序。我們的課題是如何對這一維次序引入一個標度來——這就是溫標——要完成這任務必須首先給出：兩個物體的溫度相等的情況是什麼，其次必須給出兩個在不同的溫度範圍間的溫度間隔在什麼情況下可以看作相等。至於零點和單位的確定倒是次要的。

當兩個物體互相接觸時，一般說來，它們的溫度都會改變（一個物體變得熱些，另一個變得冷些）。等到這溫度的等化過程停止後，我們說這兩個物體已具有了同一溫度。同時如果兩個物體接觸而它們的溫度沒有改變（即不需要以上的溫度等化過程），那麼我們說這兩個物體的溫度是相等的。但是兩個不同的溫度範圍中的溫度間隔怎樣才算是相等，那就看起來不是明顯的了。在這點上溫標不同於長度標。兩個長度互等是什麼情況在物理上說來是很清楚的。至於在兩個不同的溫度範圍的溫度間隔如何才能作為相等，那就必須作人為的確定（但以後可和第 27 節比較）。這必須首先通過用某一指定的物體的體積，或指定的氣體的壓強，或指定的導電體的電阻或指定的溫差電偶的電位差去度量溫度。

一般說來固體的體積是溫度的一貫上升的函數，但是如果利用

不同的物質，我們將得到不同的溫標，在液態中的水的體積和溫度間並無一貫上升的關係，因此我們不能利用它的體積去建立溫標。大家知道：如果使體積的改變和溫度的改變成正比，那麼從兩個不同的液體（例如水銀和酒精）中將得出不同的溫標來。如果用從水銀的體積所校準的溫標作基礎，那麼按照定義水銀將隨溫度作均勻的膨脹，但是酒精的膨脹就不會均勻。同樣，對於一個“酒精溫標”，水銀的膨脹亦是不均勻的。各種氣體的行為很近似地相同：對於兩個不同溫度，氣體的體積之比甚至與所取的氣體無關；在水的沸點（標準氣壓下）與水的冰點下任何氣體的體積之比 V_K/V_E 為

$$\frac{V_K}{V_E} = \frac{373}{273}, \quad (1)$$

因此氣體特殊適合於溫度的約定。

我們通過物體的體積

$$V = V_0(1 + \alpha\vartheta)$$

去度量溫度 ϑ 。因此除需指出所採用的物質外，必須指定 ϑ 的兩個定點。我們把某一氣體採作測溫物質，並且把水的冰點 ($\vartheta = 0^\circ$) 和沸點 ($\vartheta = 100^\circ$) 採作定點，那麼按照式(1)所給出的數據得 $\alpha = 1/273^\circ$ 。我們的（第一個）溫度的定義是由公式

$$V = V_E(1 + \alpha\vartheta) \quad \vartheta_K = 100^\circ \quad (2)$$

得來，我們稱這樣的溫標為攝氏溫標 ($^\circ\text{C}$)。把上式稍作改變後，即代表（第二個）定義

$$V = AT \quad T_K - T_E = 100^\circ, \quad (3)$$

我們把它稱作開氏 (Kelvin) 溫標 ($^\circ\text{K}$)。用從經驗得到的數值(1)得

$$T = 273^\circ + \vartheta.$$

因為氣體體積和溫度間的線性關係是人為的，所以人們還可以考慮其他關係。不同於(2)和(3)，我們可以這樣地選擇溫標：溫度每提高一度，相應的對原體積而言的體積增加永遠相同，即

$$\frac{dV}{V} = \beta d\vartheta,$$

β 之值由以上兩個定點確定。這樣的溫標具有這樣的好處。體積 $V = 0$ (不可達到的) 相當於溫度 $\vartheta = -\infty$ 。可是這較複雜的 V 和 ϑ 間的關係是不合實用的, 並且以後的考慮將最後確定更有利於採用線性關係。

按照經驗在常溫下氣體的壓強 p 很準確地正比於密度 ρ (湯萊 (Townley)-玻意耳 (Boyle)-馬略特 (Mariotte) 定律):

$$\rho = \frac{M}{V} \sim p, \quad pV = \text{常量}.$$

按照我們對於溫度測量的約定現在可引出

$$pV = CT, \quad (4)$$

並且我們可以用下列的定義

$$p = p_E(1 + \alpha\vartheta) \quad \vartheta_K = 100^\circ \quad (5)$$

和

$$p = BT \quad T_K - T_E = 100^\circ \quad (6)$$

去代替原來定義(2)和(3)。法定的溫度定義也就是這樣在長時期中建立的。

由於各種氣體的行為也還不是很準確的一致, 所以我們還必須加以改善。如果降低某一氣體的溫度, 使其接近液化點, 那麼這氣

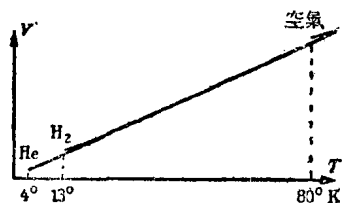


圖1. 各種氣體的膨脹

體在這溫度下的體積將和同溫度下尚未接近液化點的氣體的體積有所偏差 (圖1示意地指出這點)。在低壓下液化點向下移, 同時對各氣體而言, 性質較為一致。因此我們指定溫度定義(2)(3)(5)(6)為對氦而言並且指定其所處的壓強為近於零的極限情形。

需要指出: 液態水銀的體積隨溫度提高的膨脹是相當地均勻的; 一個水銀溫度計的標度和一個直線的標度的差別極微。把以下水銀的溫度膨脹 (適用於 0°C 與 100°C 間) 的經驗公式

$$V = V_0(1 + \alpha\vartheta + \beta\vartheta^2) \quad (\vartheta \text{ 為攝氏溫度})$$

用數字表示

$V = V_0(1 + 1.82 \cdot 10^{-4} \text{度}^{-1} \cdot \vartheta + 8 \cdot 10^{-9} \text{度}^{-2} \cdot \vartheta^2)$,
讀者可以計算在 0°C 和 100°C 之間一個用均勻刻度的水銀溫度計的
讀數和實際溫度最高相差多少 (在 50°C 讀數較實際溫度低 0.1°C).

3. 氣體的物態方程

經驗證明在很寬的範圍中適用的定律:在常溫下

$$pV = \text{常量},$$

在一般情形下

$$pV = f(T) \quad (1)$$

被玻意耳稱為湯萊 (Townley) 定律, 現在通稱為玻意耳-馬略特 (Boyle-Mariotte) 定律. (1) 還和溫標的定義無關. 用在第二節中的溫標 (1) 式成為

$$pV = CT \quad (2)$$

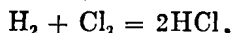
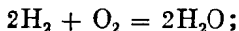
(蓋·呂薩克 1802). 因子 C 正比於氣體質量並和氣體的種類有關. 我們可以把 (2) 式寫成

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_1 V_1}{T_1} = \frac{p_A V_{AE}}{T_E}, \quad (3)$$

其中 p_1 和 T_1 是一定值的壓強和溫度 (例如大氣壓強 p_A 和水的冰點 T_E), 而 V_1 是相應的體積 (V_{AE} 是大氣壓強和冰點下的體積). 在引入克分子概念後我們可以對於常數 C (或體積 V_{AE}) 再多陳述一些.

克分子概念基於化學的兩個定律; 第一: 發生化學作用的各物質間量的比是一定的 (1.0 克的氫和 8.0 克的氧合成 9.0 克的水, 1.0 克的氫和 35.5 克的氯作用合成 36.5 克的氯化氫); 第二: 發生化學作用的氣體間的容積比是一定的, 並且是整數比 (2 升的氫和 1 升的氧化合成為 2 升的水蒸氣, 1 升的氫和 1 升的氯化合合成 2 升的氯化氫——對同溫度同壓強而言). 第一定律引入了“化學當量”(氫是 1.0, 氧是 8.0, 氯是 35.5), 並引入了化學的公式語言 $\text{H} + \text{O} = \text{HO}$, $\text{H} + \text{Cl} =$

HCl (這是暫時的, 以後馬上加以改進), 其中 H、O、Cl 各代表 1.0、8.0、35.5 各重量單位的氫、氧、氯。通過原子(H、O、Cl)以及由這些原子合成分子(HO、HCl)的想法, 第一定律得到了一個直觀的意義。第二定律對以上公式引入如下的改進, 即



並引入了原子量(H 是 1.0, O 是 16.0, Cl 是 35.5) 和分子量(H_2 是 2.0, O_2 是 32.0, H_2O 是 18.0, Cl_2 是 71.0, HCl 是 36.5)。—“克分子”的氣體是這麼多的氣體, 它的質量(用克表示)適等於分子量(2.0 克的 H_2 , 32.0 克的 O_2 , 18.0 克的 H_2O , 71.0 克的 Cl_2 , 36.5 克的 HCl)。對於非氣體而言, 這樣地對分子的看法一般是不許可的。因此我們將僅在討論氣體時才提出克分子。但有時我們亦將把一克分子的非氣體分解為這非氣體氣化時給出一克分子的氣體。

上面所述的化學的第二個定律同時包括以下的認識: 在已知的溫度和已知的壓強下每一克分子的任何氣體具有同樣的體積。因此克分子體積與氣體種類無關。即使是不同的氣體, 如體積相同, 在同一壓強和同一溫度下含有相同數目的分子(阿伏伽德羅 Avogadro)。從實驗知在 0°C 和 1 標準大氣壓一克分子的氣體佔有 22.4 升的體積; 因此

$$V_{AE} = \frac{M}{m} \cdot 22.4 \text{ 升},$$

其中 m 是分子量 (M 是氣體的質量, V_{AE} 是氣體在標準狀況下的體積)。因此我們得到方程(2)(3)的下列形式

$$pV = \frac{M}{m} RT = nRT, \quad (4)$$

其中 R 是對所有氣體都適合的恆量, 而 n 為克分子數。對於一克分子而言, 令 v 為一克分子的體積, 得

$$pv = RT. \quad (5)$$

從在標準狀況下 $v = 22.4$ 升/克分子這數值可以算出

$$\begin{aligned}
 R &= \frac{p_A V_{AE}}{T_E} = \frac{22.4 \text{ 升-大氣壓}}{273 \text{ 度-克分子}} = 0.820 \frac{\text{升-大氣壓}}{\text{度-克分子}} \\
 &= 623 \frac{\text{升-毫米水銀柱}}{\text{度-克分子}} = 8.31 \cdot 10^7 \frac{\text{達因-厘米}}{\text{度-克分子}} \\
 &= 8.31 \frac{\text{瓦-秒}}{\text{度-克分子}}. \quad (6)
 \end{aligned}$$

其中我們已引入常用的壓強單位：大氣壓、毫米水銀柱及達因/厘米²，並且在最後的等號之後形式地把和因次能量相同的單位達因-厘米用能量的單位瓦-秒代替。我們以後將一般地貫徹這樣的習慣，即把一個物理量的等值量，即使用不同的單位表示，但仍用一個等號貫穿起來。

如果一個分子量已知的一定量的氣體的某一組相對應的溫度、體積和壓強三個量為已知，那麼一般可以算出 R 。1 克的氮 (N_2 , $m=28$) 在處於 20°C 和 652 毫米水銀柱壓強時佔有體積 1000 厘米³，讀者試就這數據計算 R 。如 R 已知，那麼我們可以從某一定量的未知氣體觀測所得的 V 、 p 、 T 三個值計算這氣體的分子量。0.612 克的某一氮-氧化合物在 20°C 和 760 毫米水銀柱佔有體積 510 厘米³。這氣體是甚麼？（解答： N_2O ）。

氣態方程 (4) 可用在 V 、 p 、 T 空間的面表示，這面是一個雙曲線型的拋物面。此外我們更可以用在 V 、 p 、 T 、 p 或 V 、 T 面上的“等高線組”去表示它（是令三個變數中的一個為不同的常量的曲線組）（圖 2）。

經驗指出：氣態方程 (4) 僅可作為一個在寬大範圍中適合的近似式。在低溫時，特別是在接近液化點時，這方程顯示出上

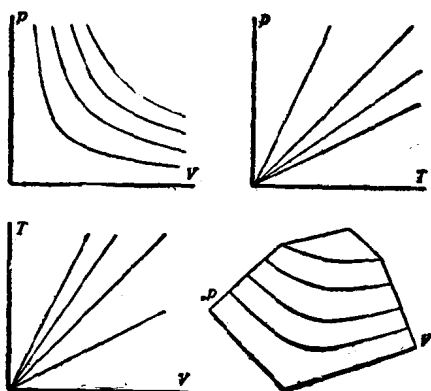


圖 2. 氣體的物態方程的表示