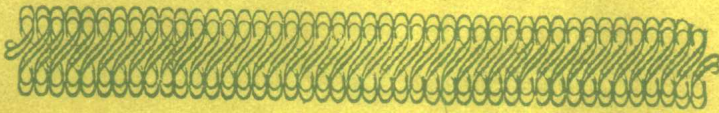


泡利物理学讲义

3

热力学和气体分子运动论



人民教育出版社

泡利物理学讲义

3. 热力学和气体分子运动论

苑之方 译

留润州 校

人民教育出版社

内 容 简 介

泡利物理学讲义是理论物理学的一套十分严谨、精练的经典教材。现根据 MIT 出版社 1973 年出版的英译本 (Charles P. Enz 主编, S. Margulies 和 H. R. Lewis 合译的 Pauli Lectures on Physics) 并参考德文原版翻译出版, 以供我国大学理工科师生参考。

本套讲义分六册出版, 内容分别为: 1. 电动力学。2. 光学和电子论。3. 热力学和气体分子运动论。4. 统计力学。5. 波动力学。6. 场量子化选题。

本书中译本责任编辑: 曹建庭

泡利物理学讲义

3. 热力学和气体分子运动论

苑之方 译

留润州 校

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

开本 850×1168 1/32 印张 4.25 字数 96,000

1981 年 4 月第 1 版 1982 年 2 月第 1 次印刷

印数 00,001—14,500

书号 13012·0601 定价 0.40 元

前 言

人们常说：科学方面的教科书很快会过时。可是泡利讲义，尽管其中一些是早在二十年以前讲授的，为什么现在还要出版呢？理由是简单的，因为泡利介绍物理学的方式一点也不过时。他的论量子力学基础的著名论文发表在1933年德国百科全书《物理学手册》中^①。二十五年后，该文几乎未作改动地重新出现在新版本^②中，而投给这部百科全书的大多数文稿却必须完全重写。出现这种惊人事实的原因就在于泡利的风格，在论文的透彻性和影响力方面，他的这种风格是与论文主题的伟大相称的。科学写作的风格是一种品质，这种品质当今正濒于消失。快速出版的压力是如此之大，以致人们把草率地写成的文章和书籍匆忙付印，而很少关心概念的细心阐述。目前，数学和仪器手段的技巧变得又复杂又困难，人们写作与学习上所花费的精力，大部分是用于获得这些技巧，而不是用于深入吃透重要概念。物理学的主要概念往往消失在数学论证的茂密丛林之中。这种情况并非一定如此。泡利讲义说明怎样才能够清晰地并用优美的数学形式把物理概念表达清楚，而不致被形式化的专门技巧所掩盖。

从宣讲技能来讲，泡利不是一个有才艺的演说家。人们跟上他的课程往往是不容易的。但是，当他的思想脉络和他的逻辑结构

① 这部《物理学手册》(*Handbuch der physik*)是H. Geiger和K. Scheel主编的，泡利这篇论文《*Die allgemeinen Prinzipien der Wellenmechanik*》曾载入该手册第二版，第二十四卷，第一分册(1933)。——中译者注。

② 泡利这篇论文的新版本载入S. Flügge主编的《*Handbuch der Physik(Encyclopedia of physics)*》第五卷，第一分册(1958)。——中译者注

变得明显时，注意听讲的追随者就会对主要概念留下一个新的更深刻的理解，并对精美的推理结构留下一个更透彻的领悟，这个精美的推理结构就是理论物理。这套讲课笔记不是他本人而是他的一些同事写的，这一事实，并不降低它们的价值。在其概念结构和数学严谨上，它们体现了大师的特点。只是间或在某些地方人们确实没见到大师的一些词语和说明。除了场的量子化那些讲义，人们对他的讲义并无过时之感，在场的量子化讲义中，有些概念的表达方式，今天对有些人说，也许显得陈旧。尽管如此，由于这些讲义的简洁性和直截了当地逼近中心问题，它们对现代的学生来说该是有益的。

愿本卷作为一个范例，说明创造理论物理学的伟人之一，是怎样表达和讲授理论物理学概念的。

维克托 F. 外斯科夫

于麻省 坎布里奇市

英译本主编序言

这是关于唯象热力学的传统课程。如泡利在导言中所说,除时间的方向外,在热力学结构中,时间并不表现为变量。因此,课题被局限于平衡理论(静态),而不讨论不可逆热力学。泡利用归纳法(正象在这套讲义的电动力学分册中所用的)处理这一传统课题,并强调这一理论的历史发展和逻辑结构。正是由于这一原因,泡利详尽地论述了卡诺循环和范托夫反应匣。公理的表述只是作为例证而给出。

泡利甚至在他讲授象本课程这种已确立的课题时也偶尔地发挥了他的批判精神。因而,在他临终的一年,他仔细地考虑关于化学反应的较好的表述,并如附录中所述,在他讲课期间完成了一篇论文,这篇论文已包容在作为英译本蓝本的1958年德文第二版中。这个版本是他的学生 E. Jucker 所作的笔记(1952年出版)的修订本。

自从泡利在苏黎世联邦工业大学(ETH)讲授这一课程以后,平衡态热力学再次成为一个活跃的研究领域。确实,当今已用显示热力学量的典型奇点的定标法则(scaling laws)来描述相变。在 H. E. Stanley 所著的一本很新的书,《相变和临界现象导论》(Introduction to phase Transition and critical phenomena, Oxford University Press, New York, 1971)中对这一引人入胜的新领域作了优美的描述。此外,象喇曼散射这类新技术已被应用于研究热力学系统,并且象液晶这类新型物质已变得重要了。因此,坚实的热力学基础,如在本讲义中所给出的,当今比泡利时代

更为重要。

最后一章, 关于气体分子运动论, 与这一课程的其余部分在逻辑上没有联系。它实际上属于这一套讲义的统计力学分册的第一章。泡利讲义在此处的分割是与学期的划分相适应的。

纵然本课程的编辑工作并未提出独特的问题, 但译者们的工作还是值得特别感谢的。

· 查理 P. 安兹

日内瓦, 1971 年, 11 月 18 日

目 录

前言	iii
英译本主编序言	v

第一章 基本概念和热力学第一定律

§ 1. 热力学变量	1
§ 2. 温度的概念	1
§ 3. 热量	2
§ 4. 热力学第一定律	4
§ 5. 热力学的态变化	6
§ 6. 热力学第一定律的数学表述	7
§ 7. 热力学第一定律的应用	8

第二章 热力学第二定律

§ 8. 热力学第二定律的表述	15
§ 9. 热力学第二定律的定量预示	16
§ 10. 热力学第二定律的数学表述	21
§ 11. 喀喇西奥多里的热力学公理基础	22
§ 12. 自由能	29
§ 13. 吉布斯函数	31
§ 14. 理想气体混合物的熵	39
§ 15. 吉布斯佯谬	41
§ 16. 关于混合定律的记注	41

第三章 平衡

§ 17. 范托夫反应匣	45
§ 18. 吉布斯变分法	62

§ 19. 应用(初级变分).....	63
§ 20. 关于二级变分的注释.....	72
§ 21. 温差电问题.....	75

第四章 能斯脱热定理

§ 22. 能斯脱热定理.....	79
§ 23. 绝对零度的不可达到性.....	81

第五章 气体分子运动论

§ 24. 压强的计算.....	83
§ 25. 速度分布.....	87
§ 26. 平均自由程和碰撞.....	89
§ 27. 输运现象($d \gg l$).....	92
§ 28. 输运现象($l \gg d$).....	98
§ 29. 维里的概念.....	103
§ 30. 应用.....	104
补充书目.....	109
附录 英译本主编评注.....	111
索引(汉-英).....	113

第一章 基本概念和热力学第一定律

经典热力学摒弃了详尽的图象,因而,对热传递的能量理论只作出一般性的叙述.它局限于平衡态和十分缓慢地发生的过程.在热力学中不出现具有时间量纲的量;时间至多是通过“以前”和“以后”的概念而潜入的.所以,在迅速发生的过程中,只谈到始态和终态.在热力学中不作有关热的本性的考虑.只在气体分子运动论中才首次论述这一问题.

§ 1. 热力学变量

定义: 热力学变量是表征系统的可测(量)的宏观量.

例: 压强 p , 体积 V , 表面张力 σ , 表面积 A , 应力张量 S_{ik} , 应变张量 l_{ik} , 磁化强度 M , 磁场强度 H , 浓度 c , 摩尔数 n .

§ 2. 温度的概念

必须首先定义系统的温度 t . 实验表明,若系统是闭合的,则在系统内部发生热交换,直至达到热稳定态;这样的态称为热平衡^①. 通过导热性连接物的热交换,能在两系统间建立热平衡.因此,我们可以说,若两系统(彼此)处于热平衡,则它们具有相同的温度.

一个处于热平衡的系统少一个自由度[A-1].^②存在一个如下

① 此处按德文原本译出.英译本为 thermodynamic equilibrium,不妥.——中译者注

② 评注[A-1]——[A-13]见附录.

的关系[A-2]

$$f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n, y_1, y_2, y_3, \dots, y_n) = \text{常数},$$

式中 x_i 和 y_i 为表征系统的热力学变量。在单相系的最简单的情况中, 上述关系为

$$f(p, V) = \text{常数}.$$

若上关系式中的一个变量保持固定, 则另一变量是温度的一个任意量度。例如, 这种量度之一是一定量的物质在定压时的体积。由于体积随温度的变化对不同物质来说是不同的, 所以不能用定压时的体积绝对地定义温度。只有根据热力学第二定律才能给出温标的严格的热力学定义。然而, 我们的初步定义总能确定一个温度比另一温度高还是低: 正常物质因升高温度而膨胀。也存在反常物质(例如 0°C 至 4°C 间的水), 但利用下述实验能识别它们。使一种物质的具有不同温度的两个样品 A 和 B 作热接触。在其后的热交换中样品分别经受体积变化 ΔV_A 和 ΔV_B 。对于正常物质, 我们总有 $\Delta V_A \Delta V_B < 0$, 但对于反常物质, 能够这样来选择初始条件, 以使 $\Delta V_A \Delta V_B > 0$ 。稳态热传导(参考 §3) 提供了断定两个温度哪一个较高的另一可能性。用这种方法我们获得一个单调的温标; 即, 若 $t_1 > t_2$, 并通过一个单调的变换 $t' = f(t)$ 引入一个新温标, 则对于此新温标也有 $t'_1 > t'_2$ [A-3]。

§ 3. 热量

我们从实验中发现, 一种物质的两相间存在着平衡:

液态 $\rightleftharpoons$ 气态,

液态 $\rightleftharpoons$ 固态,

固态 $\rightleftharpoons$ 气态。

为了改变两相间的平衡, 必须加入或取出热量; 这种热称为转变热(例如, 汽化热或熔解热)。在此变化中温度和压强保持恒定。我们

能够用转变热来定义热量(在恒温时)。

定义: n 克某种物质相变所需要的热量是 1 克该种物质相变所需热量的 n 倍。(转变热正比于物质的量。)

由于转变热是在恒温下加入或释放的, 所以这一定义与温标的确定无关。

为了在不同的温度下比较热量, 我们利用如下型式的稳态热传导过程: 用导热体将温度为 t_1 和 t_2 ($t_1 > t_2$) 的两个热库连接起来。

定义: 热库 1 释放的热量 Q_1 等于热库 2 吸收的热量 Q_2 。

量 Q_1 和 Q_2 也可以是转变热, 如此, 则许可与恒温下定义的热量直接比较。温标的单调变换并不改变这一定义。

从历史上看, 热量是用混合法定义的。我们将质量分别为 m_1 和 m_2 , 温度为 t_1 和 t_2 ($t_1 < t_2$) 的同一种物质的两份混合, 而得到质量为 $m_1 + m_2$, 温度为 t_3 的混合物。使吸收的热量等于释放的热量, 我们得到

$$Q = cm_1(t_3 - t_1) = cm_2(t_2 - t_3),$$

式中 c 为该物质的比热。由此得出

$$t_3 = \frac{m_1 t_1 + m_2 t_2}{m_1 + m_2}.$$

这个公式在温标的允许变换下不是不变的。同理, t_3 之值也取决于混合时 p 或 V 哪个量保持恒定。上述公式只对足够小的温差才是正确的。我们若令 $t_3 = t_1 + dt$ 和 $t_2 = t_1 + dt_1$, 则得到

$$c(m_1 + m_2)dt = cm_2 dt_1$$

或

$$dt = \frac{m_2}{m_1 + m_2} dt_1.$$

由于 c 一般与温度 t 相关, 所以热量的精确定义应为

$$Q = m \int_0^t c(t) dt = m \int_0^{t'} c'(t') dt'.$$

然而, 热量的这一定义是很不方便的. 由于我们已经定义了热量, 从而我们能够以下述方式将 c 定义为比热:

$$\delta Q = m c dt = m c' dt'.$$

当然, 比热 c 取决于温标的定义.

§ 4. 热力学第一定律

热力学第一定律给出热量与其它形式的能量之间的关系. 我们将机械功定义为系统所作的功. 总能够将它归结为重物的升降. 例:

(a) 若一单相系用变量 p 和 V (压强和体积) 表征, 则该系统在态变化时所作的功为

$$\delta W = p dV.$$

(b) 对于用表面张力 σ 和表面积 A 表征的系统, 该系统在态变化时所作的功为

$$\delta W = -\sigma dA.$$

(c) 类似地, 若一系统用磁化强度 M 和磁场强度 H 表征, 则该系统在态变化时所作的功为

$$\delta W = M \cdot dH.$$

若系统在态有正变化 (即热力学变量的正变化) 时做功, 则认为机械功是正的. 量 p, σ 和 M 称为强度量 (y_i), 因为它们在机械功的表达式中以因数的形式出现. 量 V, A 和 H 称为广延量 (x_i), 因为它们以微分的形式出现. 一般地, 机械功能够表示为 [A-2]

$$\delta W = \sum_{k=1}^{n-1} y_k(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_k$$

或

$$\delta W = \sum_{k=1}^n y_k(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_k, \quad y_n = 0.$$

在反抗外力而不发生机械位移时, 系统可能吸收或释放热量. 若系统吸热, 则我们认为 δQ 为正.

热和功的差异并不总是能够唯一地确定. 人们假设存在着热和功二者能彼此严格区别的、包含理想过程的一些情况. ①

热力学第一定律: 若使一个系统从状态 1 到达状态 2, 则加给系统的热量和对系统所作的功之和与从态 1 至态 2 的路径无关. 即

$$J \sum_{(1 \rightarrow 2)} \delta Q - \sum_{(1 \rightarrow 2)} \delta W = f(1, 2),$$

式中 J 为热功当量, 它取决于单位制. (在厘米·克·秒单位制中, $J = 4.186 \times 10^7$ 尔格/卡.) ② 此后, 将总是用机械功的单位来量度热量, ③ 所以 J 可以略去. 于是, 我们可以写成

$$\sum_{(1 \rightarrow 2)} \delta Q - \sum_{(1 \rightarrow 2)} \delta W = f(1, 2).$$

选取一个任意态 o 作为始态, 我们能够定义态 n 的内能 E_n 为

$$\sum_{(o \rightarrow n)} \delta Q - \sum_{(o \rightarrow n)} \delta W = E_n.$$

因为始态是任意选取的, 所以确定内能时有一任意相加常数.

于是热力学第一定律现在可以写成如下形式:

$$E_2 - E_1 = \sum_{(1 \rightarrow 2)} \delta Q - \sum_{(1 \rightarrow 2)} \delta W.$$

① 德文原本为: 人们假设存在着热和功二者能严格区别的一些情况. 它们称为理想过程, 在这些过程中, 一切都可归结为机械功和热量. ——中译者注

② 英译者注: 在德文版中, 此值误为 4.136×10^7 尔格/卡.

③ 英译本为“热能”. ——中译者注

利用内能 E_n , 我们能把热力学第一定律更扼要地表述为: E_n 是态函数(即, 它是与路径无关的)。对于循环过程(相同的始态和终态)我们有

$$\sum_{(1 \rightarrow 1)} \delta Q - \sum_{(1 \rightarrow 1)} \delta W = 0.$$

这一方程表明, 在循环过程中热量只能转变为功, 反之亦然。这等效于如下的论断: 不存在凭空产生热量或做功的循环机, 而这是建造第一类永动机不可能性的一种表述。

§ 5. 热力学的态变化

人们一方面区分了(态的)准静的(缓慢发生的)态变化与迅速发生的态变化, 另一方面区分了(态的)等温的、等能的和绝热的态变化。

a. 准静态变化

不仅态变化的结果是可逆的, 而且每一个别阶段亦然。

例: 体积 V_1 的气体被无限缓慢地压缩到体积 V_0 。气体和容器都放在一无限大的热库中, 使得其温度保持恒定(等温的态变化)。除对系统做功外, 没有发生其他变化。这一过程同样能够反向地发生, 即气体由 V_0 无限缓慢地膨胀至 V_1 。

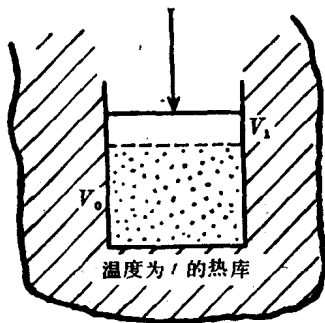


图 5.1

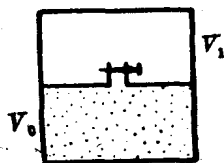


图 5.2

b. 迅速发生的态变化

只当系统相对其周围是闭合的, 这些态变化才是可控制的.

例: 让容纳在容积 V_0 中的气体流入一抽空的容积 V_1 , 以使 V_0 与 V_1 两容积内都充满气体. 这一过程非常迅速地发生, 并且是不可逆的.

1. 等温的态变化: 在态变化的过程中, 温度 t 是恒量

$$(dt=0).$$

2. 等能的态变化: 在态变化的过程中, 内能 E 保持恒定; 即, 完全闭合系的态变化是等能的 ($dE=0$).

3. 绝热的态变化: 在态变化的过程中, 未加入或取出热量; 即, 以绝热壁(不导热的壁)将系统隔离 ($\delta Q=0$).

应该注意, $dE=\delta Q-\delta W$ 和 $\delta W=\sum_k y_k dx_k$ 两式只对缓慢的态变化才是完全确切的.

§ 6. 热力学第一定律的数学表述

为了使表达式 $\sum_k y_k(x_1, x_2, \dots, x_n) dx_k$ 是函数 $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$

的恰当微分 df , 下列条件必须成立

$$\frac{\partial y_k}{\partial x_i} = \frac{\partial y_i}{\partial x_k} \quad (i, k=1, 2, \dots, n).$$

这些条件是从下列关系式导出的:

$$\frac{\partial f}{\partial x_k} = y_k \quad \text{和} \quad \frac{\partial y_k}{\partial x_i} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_k} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_k \partial x_i} = \frac{\partial y_i}{\partial x_k}.$$

另一方面, 斯托克斯定理表明

$$\oint \sum_{i>k} \left(\frac{\partial y_i}{\partial x_k} - \frac{\partial y_k}{\partial x_i} \right) dx_i \times dx_k = \oint \sum_k y_k dx_k.$$

若满足上面所要求的条件, 则

$$\oint \sum_k y_k dx_k = 0.$$

这意味着积分 $\int_1^2 \sum_k y_k dx_k$ 与路径无关。所以存在一个任意相加常数的函数 $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ ，而且其恰当微分为表达式

$$df = \sum_k y_k dx_k.$$

所要求的条件也是充分的。

普法夫(Pfaff)曾证明：微分形式 $\sum_k y_k dx_k$ 总能变换为范式

$$\sum_{\nu=1}^m X_{2\nu} dX_{2\nu-1} + k dX_{2m+1}, \text{ 其中 } 2m \leq n (n \text{ 为偶数}) \text{ 或 } 2m+1 \leq n (n \text{ 为奇数}).$$

若变量的数目 n 为偶数，则 dX_{2m+1} 项消失 ($k=0$)。若 $2m < n$ (n 为偶数) 或若 $2m+1 < n$ (n 为奇数)，则系统是简并的。若我们有只具两个变量的微分形式 $\delta h = y_1 dx_1 + y_2 dx_2$ ，并且 (a) 若 δh 为一恰当微分，则其范式为

$$\delta h = dX;$$

(b) 若 δh 不是恰当微分，则我们得到

$$\delta h = y_1 dx_1 + y_2 dx_2 = X_2 dX_1 \text{ 或 } \frac{\delta h}{X_2} = \frac{y_1 dx_1 + y_2 dx_2}{X_2} = dX_1.$$

于是， $\delta h/X_2 = dX_1$ 为一恰当微分，这意味着 $1/X_2$ 为一积分因数。所以，对于只有两个变量的微分形式，总存在一个积分因数。

一般地， δQ 和 δW 不是恰当微分。另一方面，根据热力学第一定律， $\delta Q - \delta W = dE$ (内能的微分) 为一恰当微分。也就是说 E 为一态函数。根据热力学第一定律，能将对热力学系统的所有作用归结为升、降重物以及加入和取出热量。

§ 7. 热力学第一定律的应用

a. 理想气体的定义

理想气体由以下三个性质来定义：