

大學叢書

高等物理學

中 冊

衛斯特發爾著

周君適 姚啓鈞譯

商務印書館出版

大學叢書

高等物理學

中 冊

衛斯特發爾著
周君適 姚啓鈞譯

商務印書館出版

第五編 熱學(熱力學)

第十四章 溫度及熱之本性

154. 溫度. 熱與冷之感覺係由於吾人皮膚及體內一部份(非全體)之熱感官而起. 物體之所以能為吾人感覺冷熱者,其原因可歸之於物體之一種特性,此特性稱為其溫度. 熱之感覺強者溫度高,冷之感覺強者溫度低. 熱與冷為相對之觀念,此時所感之冷熱,往往與以前之經過有關. 例如室內之空氣溫度為 5° ,吾人久居其中,猶嫌其寒,但若自外來,飽受風霜,則一入室內,頓覺其暖. 通常凡物體之能使皮膚溫暖者,吾人即謂其為暖;反之,能使皮膚寒冷者,即謂其為寒. 若此則寒與暖之作用,恆視各時之環境以及已往之經過而異,故決不能以吾人之感覺作數量的測定. 且吾人自皮膚對於劇冷與劇熱亦不能辨別. 二者均能使皮膚發源.

按吾人之經驗,知數物體相觸,經過相當時間後,各物體之溫度恆必相等. 冷熱不同之二物體溫度恆自行平均 (§ 197). 故已知其一物體之溫度,則他物體之溫度即可從此推知之. 測量溫度之方法,大都取一物體,其溫度可直接自其本身示出或間接從他種之刻度算得者(溫度計),使之

與欲測之物體相觸。

155. 溫標. 絕對溫度. 以物理學的方法研究任何現象,其最要之前題,乃在觀察與測量時須力求不受吾人感官之影響. 自皮膚對於冷熱之感覺不宜用以作溫度數量的比較.

吾人已公認融冰之溫度為 0° (0° 度), 而 760 [毫米] Hg 壓力下純粹沸水之溫度為 100° . 此二點為百分溫標或 Celsius 氏溫標上之基點. 此為法定之溫標. 其他一切往日所習用者,即在日常生活之中,亦當於可能之最短時期內一律摒除弗用,庶可使今日關於此方面之紛亂情形不致繼續存在. (Réaumur 氏溫標:基點與 Celsius 氏同,但二基點間等分為 80 度而不為 100 度. Fahrenheit 氏溫標:冰之融點為 32° , 水之沸點為 212° , 僅英國用之). 將 0° 與 100° 之間等分為 100 份,每份為 1° ; 此種之分度法原係基於物體受熱後體積膨脹之特性 (§ 160 及以下). 理想氣體之溫度變遷 1° 時,其體積之變遷,適為其由 0° 昇至 100° 時體積膨脹總值之 $1/100$; 此即可作為溫度相差 1° 之定義. 以此類推,可得 100° 以上及 0° 以下之溫標. 0° 以下者,以負數表之.

基於後述之理由,吾人又不以冰之融點為溫度之零點,而將其在 Celsius 氏溫標上向下移過 273° , 即 -273° (精密言之,當為 -273.2°). 此非特在物理學上更覺便利,亦且為理論之推究所要求. 於是冰之融點為 $+273^{\circ}$, 水之沸點為 $+373^{\circ}$.

若此所成之溫標稱爲絕對溫標或稱 Kelvin 氏溫標而由此計出之溫度稱爲絕對溫度(Kelvin 氏 1854). Celsius 氏溫度通常以 t 表之,而絕對溫度則以 T 表之. 於是 $T=t+273^\circ$,記載度數時通常又以 C 表百度溫標, K 表絕對溫標,以免混淆;例如 $0^\circ C=273^\circ K$, 普遍言之, $t^\circ C=(t+273^\circ)K$.

156. 熱之動力論. 前已述及物體之溫度與其分子之動能有關. 事實上二物體溫度相異,而其他一切性質相同者,其在物理學上之區別,僅在較熱之物體分子動能較大而已. 熱之本性即在乎是. 所謂將物體加熱者,無他,即增加其分子之動能. (首先創此觀念者,爲 Bacon 氏 [1620], 其後 Davy 與 Rumford 二氏 [1812] 附其說,而完成之者乃爲 Krönig [1856], Clausius [1857], Maxwell [1860], Boltzmann [1866—1877] 諸氏).

分子可有四種之能量. 其一爲由於分子移動,即其速度而生之動能. 其二爲分子轉動之轉能. 其三爲分子中各成份彼此間之振動能. 其四爲位能.

下述理論中自由度之概念極屬重要. 物體移動時若受任何束縛而祇限於一線上進退者,吾人謂其僅有一個自由度. 若運動祇限於一面,則此物體有二個自由度. 若在空間一切方向均可任意運動者,則有三個自由度. 火車祇能沿鐵道(線)前進,船舶則在海面(面)上航行,而飛機在空中上下前後左右無往不可;此三者爲其顯明之例.

關於物體之轉動者亦然。物體之祇能繞一固定於空間之某軸而轉動者，有一個轉動自由度。若同時能繞互相垂直之二軸，但不能繞第三軸而轉動，即其轉動軸之位置祇限於一平面內者，其自由度有二。若夫物體之轉動軸不受任何限制者，吾人謂其有三個轉動自由度。分子恆自由轉動，故按 § 48，僅有通過其重心之直線可作為轉動軸。

若物體非為剛體，其各部份尚可作相對之振動，則尚有其他之自由度。

熱之動力論者，謂一溫度均勻之物體中各分子對於每個自由度所有每種能量之時間的及空間的平均值 E ，就體內全數分子之一切自由度而言，皆為同值，且皆正比於物體之絕對溫度 T 。此極重要之定律稱為均分定律或稱能量（平均的）均分定律。此定律可以下式表之：

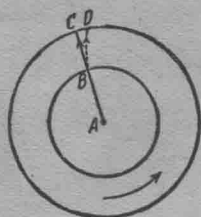
$$E = \frac{1}{2} kT [\text{爾格}], \dots\dots\dots (1)$$

式中之 k 為一普遍常數對於一切物體其值皆同，

$$k = 1.37 \cdot 10^{-16} [\text{爾格}] / [\text{度}].$$

此常數稱為 Boltzmann 氏常數。此在熱之輻射論中亦極佔重要，其值可由各種不同之方法以測定之。若一物體之分子僅有動能，其自由度有三，則在絕對溫度 T 時，其各分子所具之能量應為 $E = \frac{3}{2} kT$ 。

Stern 氏曾用下法（第 149 圖）直接測定分子之速度。 A



第 149 圖 Stern 測定分子速度之法

爲一極細之銀絲(垂直於紙面而緊張其二端),通以電流,使成熾熱。其外圍以同軸之圓筒二,皆銅製,內筒之壁上開一狹縫 B ,與銀絲平行。將此全組之物密閉於一氣壓頗低之器中。二圓筒互相固結,且可迅速轉動之。

銀絲熾熱時,單原子之銀分子,即銀原子,由此射出。分子在空間內可完全自由運動,故對於其動能而言,共有三個自由度。命銀絲之溫度爲 T ,則按(1)式,分子之動能當爲 $\frac{1}{2}\mu v^2 = 3 \cdot \frac{1}{2}kT = \frac{3}{2}kT$ (μ = 分子之質量)。圓筒靜止時,原子之射線穿過狹縫 B 而投射於 C ,成一銀質之條紋。圓筒轉動時,命外筒上任意一點之速度爲 u ,當銀原子由 B 至 C 時,外筒已轉過 CD 之路程。(圖中之虛線示銀原子對於轉筒之軌道。實際上分子之運動自仍爲直線。)故此時之銀質條紋視圓筒靜止時,已移過 CD 之距離。因知 $v:u = BC:CD$ 吾人可從 u , BC 與 CD 之值計算分子之速度 v 。由 Stern 氏實驗所得之結果,與理論頗相吻合。

絕對溫標者,吾人可以物體在絕對零度時分子能量爲零一事說明之。吾人決不能再自若此之物體提取熱量。故較此更低之溫度已不能想像。

均分定律在溫度極低時恆有例外之現象發生,後當述及之 (§ 515)。但此處可視爲完全合理。

若視理想氣體之分子爲剛體，則每分子各有 6 個自由度，即移動及轉動各有 3 個。但分子非爲剛體，其內部之構造複雜異常 (§ 502)。分子之諸成份尚可作相對的振動，故又牽涉其他之自由度。幸在下述之理論中，此種自由度可不必計及，其理由當俟後章述之。同理，轉動自由度亦然。蓋分子對於其一個或二個主軸 (§ 36) 之轉動慣量爲值頗小時，其轉動自由度之全部或其一部份自屬無足輕重，故可視爲無有，其詳情在下節中述之。

單原子分子之三個慣量主軸成通過原子之重心。原子中之質量元與其重心之距離恆爲極小（其數量級最高不過 10^{-12} [厘米]，§ 493），故原子對於通過其重心之任何一軸之轉動慣量均爲極小。若此則單原子之分子可視爲全無轉動自由度，所剩者僅爲移動之三個自由度。

雙原子分子慣量三主軸之一同時通過二原子之重心，故此種分子對於此一主軸之轉動慣量亦爲極小，與單原子分子之情形同。其他二主軸通過雙原子之公共重心 (§ 34) 而垂直於第一主軸。二原子之質量與此二軸之距離遠較與第一軸之距離爲大（數量級爲 10^{-8} [厘米]，§ 493），故對於此二軸之轉動慣量亦遠大於前。於是其轉動自由度有二故雙原子之分子共有 5 個自由度。三原子或多原子之分子中無一主軸之轉動慣量爲極小。故移動及轉動之自由度各爲 3，合計之共有 6 個自由度。

多原子之分子中,其各原子尚可彼此相對振動。基於後述之理,此種振動對於下述之理論無關重要。

所謂理想氣體者,按其定義 (§ 101),其各分子彼此間無顯著之位能。所有之能量,不外動能與轉能二種。故在理想狀態中,

單原子氣體之分子有 $3+0=3$ 個自由度,

雙原子氣體之分子有 $3+2=5$ 個自由度,

多原子氣體之分子有 $3+3=6$ 個自由度。

從以上所述,可證明 Avogadro 氏定律 (§ 95) 之真確。理想氣體之分子有三個移動自由度。故其動能為 $mv^2/2 = 3kT/2$ 。以此代入 § 97 關於氣體壓力 p 之(6)式,得

$$p = nkT \quad \text{或} \quad n = \frac{p}{kT}, \dots\dots\dots (2)$$

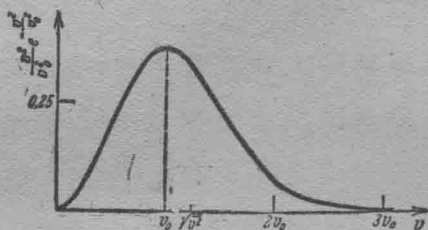
式中 n 為 1 [厘米]³ 內之分子數。從此式可見 n 祇視壓力與溫度而異,即一切理想氣體在等壓力與等溫度下單位容積內分子之個數皆相同。

吾人可將 Avogadro 氏定律改述如下,其因果之關係仍為合理:一切之理想氣體,其單位體積內有同數之分子者,當溫度相同時,其壓力亦必相同。

157. Maxwell 氏定律。 理想氣體分子之動能之平均值為

$$\frac{1}{2} \mu v^2 = \frac{3}{2} kT. \dots\dots\dots (3)$$

但此僅爲一平均值。事實上各分子繼續互作彈性碰撞，而分子間能量之分佈因之時易，故一切可能之速度 v 均可出現，惟其出現次數之多寡則大有不同。極大或極小之速度均屬最鮮。氣體之總能爲常定時，其各分子速度之分佈純



第 150 圖 Maxwell 氏分佈定律

爲偶然，故必遵從統計學之定律 (§ 94)。Maxwell 氏 (1860) 卽據此推得理想氣體分子間速度分佈之定律。命 n 爲氣體中分子之總數，其中有 dn_v 個分子速度之值介乎 v 與 $v+dv$ 之間。於是

$$dn_v = \frac{4\pi v^2 dv}{\sqrt{\pi} v_0^3} e^{-\frac{v^2}{v_0^2}} \dots \dots \dots (4)$$

第 150 圖示明正比於 dn_v 之函數 $\frac{v^2}{v_0^2} e^{-\frac{v^2}{v_0^2}}$ 與 v 二者間之關係。縱坐標之高示其相關速度 v 出現次數之多寡； $v=v_0$ 時，此值爲最大。故 v_0 爲最或然之速度，即出現最頻之速度。其值視氣體之種類，即分子之質量，以及氣體之溫度而異。由曲線不對稱之形，可知速度大於最或然速度之分子數必較速度較小於此者爲多。平均速度與最或然速

度彼此不爲相等 最或然速度 v_0 與平均速度 $\bar{v}$ 之間有 $\bar{v} = v_0 \sqrt{\frac{2}{\pi}}$ 之關係,惟其詳情此處不能述及。在熱學中,速度自乘方之平均值 $\overline{v^2}$ 尤關重要,蓋此值與平均分子能量以及溫度皆有密切之關係也。從計算得 $\overline{v^2} = \frac{3}{2} v_0^2$ (吾人可注意『速度自乘方之平均值』 $\overline{v^2}$ 與平均速度之自乘方 $\bar{v}^2$ 不相等,前者較後者爲大。) 於是

$$\overline{v^2} = \frac{3\pi}{8} \bar{v}^2 = \frac{3}{2} v_0^2 \dots\dots\dots (5)$$

在多數情形中,所謂氣體分子之平均速度者(例如 § 97 中計算氣體壓力時所涉者);乃指速度自乘方平均值之方根即所謂速度之均方根值 $\sqrt{\overline{v^2}}$ 而言。此蓋因所涉之現象取決乎分子之能量,即其平均值 $\frac{1}{2} \mu \overline{v^2}$ 故也。在 § 97 中計算之氣體分子速度爲 $\sqrt{\overline{v^2}}$ 而非爲 $\bar{v}$ 。

參攷(3)式(其中之 v^2 當代以 $\overline{v^2}$) 及(5)式,可將(4)式寫成

$$dn_v = \frac{4n v^2 dv}{\sqrt{\pi} \left(\frac{2kT}{\mu} \right)^{3/2}} e^{-\frac{\frac{1}{2} \mu v^2}{kT}} \dots\dots\dots (6)$$

對於分子之轉動,亦有一與此相應之定律。

158. 擴散。 擴散爲分子熱運動直接之結果,凡物質之密度不均勻者,輒因其分子漫無規則之運動而逐漸變爲均勻。擴散可分爲自由擴散及經過多孔性隔壁者之二種。但在物理學中,原理上二者初無分別。

欲明瞭擴散之觀念，可舉一粗略但亦頗爲適宜之例，如大羣之人初時密集於大廳之一隅。各人均可任意行動，互不相涉。此種運動完全漫無定序，經一短時間後，其結果必至人羣滿佈於全廳；苟詳察一處，其分佈之情形，容或時有變化，但統觀全部，則因吾人已假設各人之行動絕對自由，各不相關，故可歷久不變。若人羣中男女雜沓，且有小孩，吾人亦僅須假設各人行動自由，則此三類之人，亦必各合於上述之情形；即各自勻佈於全廳。人羣可譬之氣體，凡其可至之處，到處皆有其足跡，而三類之人，可譬之各種不同之分子。經過某時間後，因各類中各單個之運動皆純屬偶然，遂因擴散作用而使空間內之密度均勻分配；此即自由擴散之例。試再設一例，二室爲一牆所分隔，牆上有許多門戶以連通之，初時將人羣閉於一室，行動時可穿門而過，經一某時間後，二室之密度必因此種之『擴散』而相同。若初時集男子於一室，集女子於他室，則經過某時間後，此種人爲的分類（兩種分子）復因擴散而消滅，二室中密度之分配仍見均勻。此爲擴散之經過多孔性隔壁者之例。

苟略去重力之作用，則上述之理想逕可應用於氣體之分子。分子之平均速度愈大者，其對於一切擴散作用之進行愈速。按(3)式，氣體之溫度 T 愈高，或其分子之質量 μ ——亦即氣體之分子量 (§ 96)——愈小，則其分子之擴散愈速。此可以下述之實驗證明之。



第 151 圖
氣體擴散之示明

試取一未上釉之陶土圓筒 T ，中儲空氣，其外以玻杯 B 罩之。圓筒與一水柱氣壓計 M 相連通 (第 151 圖)。導氫或煤氣入杯中，則初時由氣壓計之示度見筒內氣壓大增，但其後仍降至原數。此蓋因氫氣 (分子量 2) 之自筒外擴散入筒內也，較速於空氣 (分子量 N_2 28, O_2 32) 之自筒內擴散至筒外。空氣逐漸向外擴散終將至一狀態，筒內筒外空氣與氫氣混合之比相同。此時氣壓計上不再見有壓力之差。試除去玻杯，則筒內為空氣與氫氣之混合體，而筒外為純粹之空氣，氫之向外擴散較速於空氣之向內擴散，故初時氣壓計之示度下降。有頃，壓力仍恢復平衡。

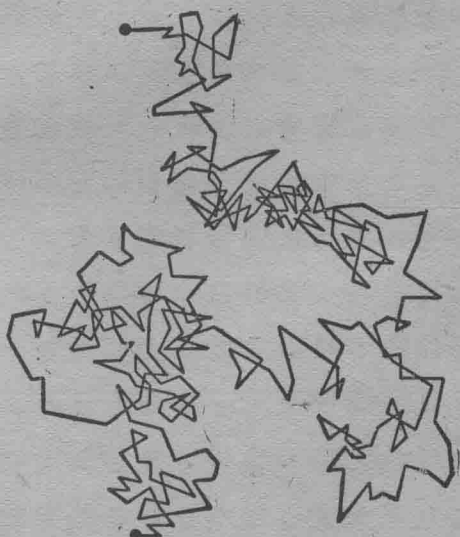
分子之自由路程 (§ 99) 愈長者，擴散愈速。故一氣體中混有他氣體者，其擴散恆較緩於其單獨佔據該空間之時。

凡液體中濃度有差異時，相同之擴散作用亦即發生，且亦可分為自由擴散及經過多孔性隔壁者之二種。試置二種可以混合之液體，如水與酒精，於同一容器中，——略去由於比重不同而起之重力的影響——經過某時間後，二液體因自由擴散而成一均勻之混合液。試觀溶劑中溶質微粒之擴散，尤饒興趣。通常溶質微粒之數恆遠較溶劑中分子之數為少。故吾人可視之如密閉於此液體中之氣體 (§ 186)。溶質微粒在溶劑中之擴散，猶如氣體之分子然。但擴散之

進行則遠較在真正之氣體中時爲緩，蓋溶劑之分子密集，溶質微粒之自由路程因之非常短促。輕注純水於硫酸銅溶液之上，初時二液截然劃分。時過境遷，界線逐漸模糊，藍色逐漸向上擴展；二三月之後，器中已盡爲均勻之淺藍色液體矣。

159. Brown 氏運動。起落現象。 關於熱之動力論最醒目之證據，當推 Brown 氏運動。試以強度之顯微鏡窺稀薄之中國墨汁溶液或膠體金溶液 (§ 187)，每可察見墨汁中之碳粒或金溶液中金粒，且可見其繼續作不規則而劇烈之曲折運動(第 152 圖)。吾人用一擴大鏡在一適當之室內觀察自雪茄或紙煙發出之烟中之固體微粒，亦見相同之現象 (Ehrenhaft 氏)。此種現象早已於 1827 年爲英國植物學家 Brown 氏所發現，但直至其後熱之動力論確已成立，始有人繼之作進一步之探討。其解釋略如下述：

吾人試設想一非常龐大而易於推動之物體，其周圍有大羣之



第 152 圖 Brown 氏運動

人任意不斷的推擊之。因各人推擊之方向漫無一定,而物體所受推擊之次數又非常之多,故其不規則性可彼此相消,物體僅稍稍搖擺,不離原位。試再設想一頗小之物體,推擊之人仍密擠如前,則因物體之表面頗小,其所受推擊之次數亦遠較前者爲少。推擊次數既少,則其不規則性即不再能彼此相消。於是物體所受之力,倏而此方較強,倏而彼方較強,物體因之曲折運動;物體愈小而愈輕者,運動愈見活潑。(此可以在一長時間內足球之運動比擬之。此外更可設想一球十倍於普通者,則其運動之情形又當如何)。

吾人在顯微鏡下所見之微粒,作 Brown 氏運動者,相當於上例中之小物體,而微粒浮游於其中之媒質之分子,則相當於推擊此小物體之人羣。微粒極小,故其所受推擊之次數頗爲不定。分子之運動既漫無定向,則其推擊微粒時,自亦毫無規則,微粒之曲折運動即由是以生。微粒愈小,其運動愈烈,此蓋尙有一原因在焉。形狀相同時,微粒之質量依其線因次(例如球之線因次即爲其半徑)之三次幂而增減,而其表面——亦即其所受推擊之次數——則僅依其二次幂而增減。

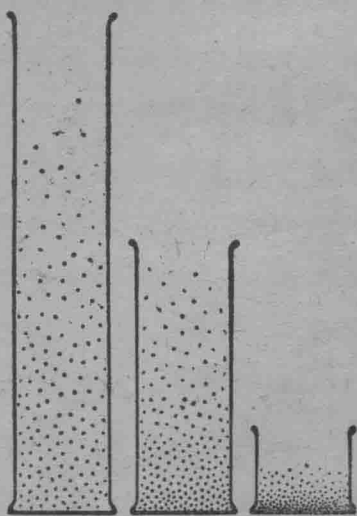
第 152 圖示顯微鏡下窺得一微粒所作 Brown 氏運動之一例(圖中所示之轉折點,爲每相隔均勻之時間後微粒所在之處;真正運動之情形尙遠較此更不規則)。此種運動,自係純屬偶然,每次所見者各自不同。但若觀察極多之次數,

則在許多之偶然中復可覓得其規律,一如 § 94 中所述;參加之單體個數愈多,或觀察之次數愈多,則其運動愈能遵守此種之規律。

微粒作 Brown 氏運動時之情形,完全與分子之行動無異,僅其質量遠大於分子而已。此種微粒運動,在其每個自由度(移動與轉動)內之能量亦為 $\frac{1}{2} kT$ 。故其移動之平均動

能為 $\frac{1}{2} m\bar{v}^2 = \frac{3}{2} kT$ 。溫度 T 愈高,運動亦愈烈。

微粒因 Brown 氏運動而欲平均的勻佈於其全部可屆之空間(擴散作用 § 158),但同時又因重力之作用而欲下沉至底,故浮游於液體或氣體內之微粒恆因上述二種聯合作用之影響而大多數集於底層,於是下層恆較上層為密;其密度之分佈可以一與氣壓高度公式 (§ 102, 15 式) 完全相似之式表出之(第 153 圖)。因微粒愈小者其 Brown 氏運動愈烈,故流體中極小之微粒可擴展至一廣大之區域,而較大之微粒則僅能堆積於器底。大氣中各氣體之成分隨高度而變,亦以此理。浮游之微粒可比



第 153 圖 液體內浮游微粒之分佈

諸分子量絕大之氣體,故在重力場中,密度遞降度亦爲絕大,

由統計學之定律僅可得大多數單體之平均值,遇少數之單體時自屬無效(試比較一個家庭中之統計及大城市中之統計),故微粒之作 Brown 氏運動,曲折萬狀,漫無定律者,乃爲事理之當然。微粒作強烈 Brown 氏運動時,其所佔之容積極小,其中分子之個數及分子平均速度之方向與大小等有時可與統計平均值大有差異。此種現象,稱爲起落現象(Schwankung)。凡單體之個數不多者,恆有此類起落現象發生。此可以下例比擬之。試調查一大城市中某一居戶櫛比之街道上 1 [仟米] 以內之人數,每隔 1 分鐘計數一次。每次所得之人數與其平均數之相對差值(以百分率計之)當爲甚小。但若即在此街道上取 10 [米] 長之一段,或在一居戶稀少之公路上亦取 1 [仟米] 之一段,用同法觀察之,則每次與平均數之相對差值必爲頗大,蓋此處之單體爲數甚少也。

此種不定之起落在統計學中亦有法以處理之,惟所得之結果乃爲其平均值,而非爲其單體之變遷。按或然率計算法所得此種平均相對起落值(精密言之,即起落值自乘方之平均數之方根)恆與參加此現象之單體個數之方根成反比。故由起落值之平均數可以推算此等單體之個數。

建立 Brown 氏運動之理論者,當推 Einstein 氏。應用其理,可從觀察某媒質內之 Brown 氏運動以求該媒質分子