



研究生教材

低温技术热力学

张祉祐 编著

西安交通大学出版社

TK123
19

30625208

研究生教材

低温技术热力学

张祉祐 编著

西安交通大学出版社

内 容 提 要

本书是为工科院校低温工程专业硕士研究生编写的学位课程教材，其目的是使研究生加深同低温技术有关的热力学理论，扩大热力学知识范围，并从理论上掌握获得 mK 级及其以下低温条件的原理和方法。本书共计 6 章。前 3 章为基础部分，讲述有关的热力学理论，主要是研究物质热现象的微观理论和相变理论，并结合说明低温技术中的有关问题。后 3 章为专题部分，针对低温技术中的几个主要问题：氦的性质和氦制冷、磁场热力学和磁制冷以及超流动性和超导电性，从热力学角度进行分析和论述，并结合阐明 mK 级和 μK 级制冷方法的原理。全书注重概念和机理的阐述，并结合实际应用。每章附有练习题，便于组织教学。

本书除用作研究生教材外，还可作为高年级本科生、青年教师和科研人员自学参考书。

低 温 技 术 热 力 学

张 祉 祐 编 著

责任编辑 潘瑞麟 陈 丽

*

西安交通大学出版社出版

(邮政编码: 710049)

西安交通大学出版社印刷厂印装

陕西省新华书店经售

*

开本 850×1168 1/32 印张 11.875 插页 1 字数: 297 千字

1991 年 6 月第 1 版 1991 年 6 月第 1 次印刷

印数: 1—2000

ISBN7-5605-0410-8/TK·40

定价: 3.90 元

研究生教材总序

研究生教育是为国家培养高层次人才的，它是我国高等教育的最高层次。研究生必须在本门学科中掌握坚实的基础理论和系统的专门知识，具有从事科学研究或担负专门技术工作的能力。这些要求具体体现在研究生的学位课程和学位论文中。

认真建设好研究生学位课程是搞好研究生教学的重要环节。为此，我们组织出版这套以公共课和一批新型学位课程为主的研究生教材，以满足当前研究生教学的需要。这套教材的作者都是多年从事教学、科研、具有丰富经验的教师。

这套教材首先着眼于研究生未来工作和高技术发展的需要，充分反映国内外最新学术动态，使研究生学习之后能迅速接近当前科技发展的前沿，以适应“四化”建设的要求；其次，也注意到应有的基本理论和基本内容，以保持学位课程内容的相对稳定性和系统性，并具有足够的深广度。

这套研究生教材虽然从提出选题、拟定大纲、组织编写到编辑出版，都经过了认真的调查论证和细致的工作，但毕竟是第一次出版这样高层次的系列教材，水平和经验都感不足，缺点和错误在所难免。希望通过反复的教学实践，广泛听取校内外专家学者和使用者的意见，使其不断改进和完善。

西安交通大学研究生院
西安交通大学出版社

序 言

低温技术的发展，如果从 1877 年人们第一次用压缩、预冷和节流降压的方法使氧液化算起，已经有 110 多年了。一个多世纪以来，低温技术可以说已经发展到基本完备、自成系统的程度，并且已成功地用于国民经济、国防设施和现代科学技术的许多方面。

低温技术是以热力学的理论和方法为基础发展起来的，而它的发展至少在如下四个方面丰富了热力学的内容：开拓了热力学的低温领域；开展了对制冷方法及逆向循环的分析和探讨；促进了对低温工质热物理性质的研究，并发现和探索了物质在低温下的某些奇异特性。现在可以这样认为，同低温技术有关的热力学内容已成为热力学的重要组成部分，低温技术热力学已经是热力学的一个重要分支。在这样的情况下，出版一本低温技术热力学专著，专门论述低温技术方面的热力学问题，应该是有必要的。本书就是在这一认识的指导下着手编写的。

本书作为低温工程专业硕士研究生的教学用书，其目的是使研究生加深与低温技术有关的热力学理论，扩大热力学的知识范围，并从理论上掌握获得 mK 级及其以下低温条件的原理和方法，为学习后续的有关专业课程及开展科学研究工作奠定必要的热力学理论基础。

考虑到硕士研究生在学习本课程之前曾经学习过工程热力学、低温技术原理等课程，有的还选学了高等工程热力学的部分内容，已经掌握了工程热力学和低温技术的基本知识，故本书在内容范围方面不拟求全，只打算涉及在低温技术中具有普遍意义且

较为深入的几个问题。在论述方法上拟以微观理论为主要线索，对于宏观理论不作过多的论述和引用。同时，从总体性质上来看，本课程在研究生教学中近乎技术基础课，比较偏于科技应用，故纯理论性的问题亦将较少涉及。

本书共分 6 章。前 3 章以讲述有关的基础理论（其中主要是研究物质热现象的微观理论）为主，并结合说明低温技术中的有关问题。后 3 章是针对低温技术中的几个主要问题——氦的性质和氦制冷、磁场热力学的和磁制冷以及超流动性和超导电性，从热力学角度进行论述和分析，并结合阐明 mK 和 μ K 级制冷方法的原理。本书内容是根据低温技术的发展概况、作者多年来的教学经验和个人见解并参照一些教科书和科技论著确定的，插图多是引自书末所列的参考文献。

本书在编写初稿后承蒙苏长荪、刘桂玉、谭连城（西安交通大学）、石秉三、张丙元（华中理工大学）、华泽钊（上海机械学院）、陈国邦（浙江大学）、张亮（中科院低温技术中心）等各位老师审阅并提出修改意见，郭有仪、费鸿飞老师（西安交通大学）也为本书的编写提出过建议，谨向他们表示衷心的感谢。在工作繁忙的情况下，如果没有家庭的支持，本书也是难以问世的。

本书的编写带有尝试的性质，内容的取舍和安排未必完全恰当，不足之处必然存在，同时也会有这样或那样的差错，深望同行专家及读者给以批评指正。

以此献给建国 40 周年！

张 祉 祐

1989 年 8 月

于西安交通大学

目 录

第 1 章 气体动力论

1.1	绪论	(1)
1.1.1	研究物质热现象的宏观理论和微观理论	(1)
1.1.2	气体动力论及其发展	(3)
1.2	理想气体动力论的基本概念	(5)
1.2.1	物理模型的建立	(5)
1.2.2	理想气体动力论的基本方程	(7)
1.2.3	理想气体的温度和状态方程	(12)
1.3	分子按速度的分布	(13)
1.3.1	分布函数	(14)
1.3.2	麦克斯韦速度分布律	(18)
1.3.3	麦克斯韦分布律的实验验证	(21)
1.4	气体分子的平均速度和最可几速度	(24)
1.5	能量按自由度均分原理	(28)
1.5.1	单原子气体能量均分原理	(28)
1.5.2	理想气体的内能和比热	(29)
1.6	气体分子的碰撞和自由程	(30)
1.6.1	气体分子的碰撞和传输现象	(30)
1.6.2	单位时间的平均碰撞次数和平均自由程	(32)
1.6.3	影响平均自由程的因素	(35)
1.7	气体中的扩散	(36)
1.7.1	费克定律	(37)

1.7.2	非稳态扩散·····	(37)
1.7.3	稳态扩散·····	(40)
1.8	气体中的导热·····	(43)
1.8.1	基本概念和傅立叶定律·····	(43)
1.8.2	非稳态导热·····	(43)
1.8.3	稳态导热·····	(45)
1.9	气体的内摩擦·····	(48)
1.9.1	内摩擦的产生机理·····	(48)
1.9.2	内摩擦系数·····	(49)
1.9.3	各传输系数间的关系·····	(50)
1.10	稀薄气体的特性 ·····	(51)
1.10.1	热分子压力效应和热流逸现象·····	(52)
1.10.2	分子密度的涨落·····	(55)
1.10.3	稀薄气体传输现象的特点·····	(57)
1.11	稀薄气体的流动 ·····	(58)
1.11.1	气体流动的型态及分子流的概念·····	(58)
1.11.2	通过小孔的分子流动·····	(60)
1.11.3	长管中的分子流动(克努森流动)·····	(61)
1.11.4	气体混合物的分子流动 气体的分离·····	(65)
1.12	稀薄气体中的传热·····	(67)
1.12.1	热适应系数 气体同固体表面间的换热···	(68)
1.12.2	两平行平板间的自由分子导热·····	(70)
1.12.3	两同心圆筒壁间的自由分子导热·····	(72)
1.13	分子间作用力与实际气体状态特性·····	(73)
1.13.1	分子间的作用力·····	(74)
1.13.2	实际气体的状态特性·····	(75)
	练习题·····	(78)

第2章 统计热力学基础

2.1	绪论	(81)
2.2	粒子运动状态的描述	(84)
2.2.1	粒子运动状态的经典描述	(84)
2.2.2	粒子运动状态的量子描述	(86)
2.3	体系微观状态及热力学几率	(90)
2.3.1	体系微观状态的描述	(90)
2.3.2	宏态数、微态数和热力学几率	(91)
2.4	三种统计方法	(94)
2.4.1	MB 统计	(94)
2.4.2	BE统计和FD统计	(95)
2.4.3	三种统计的比较	(98)
2.5	平衡状态时的粒子分布	(99)
2.5.1	分布律的推导方法	(100)
2.5.2	玻尔兹曼关系和拉格朗日乘数	(102)
2.5.3	三种统计分布律的比较	(103)
2.6	配分函数和热力学参数的计算	(105)
2.6.1	配分函数同体系宏观参数的关系	(105)
2.6.2	单原子气体的配分函数和宏观参数的计算...	(106)
2.7	能量均分原理	(109)
2.8	热量和功的统计解释	(110)
2.9	光子体系和辐射定律	(112)
2.9.1	光子体系的特性	(112)
2.9.2	普朗克辐射方程	(114)
2.9.3	斯蒂芬-玻尔兹曼定律.....	(116)
2.9.4	维恩定律	(117)
	练习题.....	(118)

第 3 章 纯物质的宏观性质和相变过程

3.1 引言	(121)
3.2 热力学函数及其关系式	(122)
3.2.1 热力学函数	(122)
3.2.2 特性函数和麦克斯韦关系	(123)
3.2.3 吉布斯-亥尔姆霍茨方程	(125)
3.2.4 TdS 方程	(127)
3.3 比热关系式	(129)
3.3.1 定压比热同定容比热之差	(129)
3.3.2 定压比热同定容比热之比	(133)
3.4 低温下固体的比热	(134)
3.4.1 非金属晶体的比热	(134)
3.4.2 金属的比热	(137)
3.5 气体的比热	(141)
3.5.1 关于气体热容量的理论	(142)
3.5.2 单原子及双原子气体的比热	(146)
3.5.3 多原子气体的比热	(148)
3.6 气体膨胀制冷	(148)
3.6.1 气体的等熵膨胀	(148)
3.6.2 气体的绝热节流	(150)
3.6.3 气体流经等截面管时的绝热膨胀	(152)
3.7 纯物质的一阶相变	(159)
3.7.1 一阶相变的基本特征	(159)
3.7.2 克拉贝隆-克劳修斯方程	(161)
3.7.3 相变潜热同温度的关系	(162)
3.7.4 纯物质的相图和 $p-v-T$ 图	(163)
3.8 升华过程及蒸汽压力方程	(166)

3.8.1	升华过程的近似计算	(166)
3.8.2	克希霍夫方程	(167)
3.8.3	蒸气压力方程	(169)
3.9	蒸发过程	(171)
3.10	高阶相变	(173)
3.10.1	二阶相变	(173)
3.10.2	其它高阶相变	(176)
练习题		(177)

第 4 章 氦的性质和氦制冷

4.1	氦的一般性质	(180)
4.1.1	氦的两种同位素	(180)
4.1.2	氦的气液相变	(181)
4.2	液体 He^4 的性质	(184)
4.2.1	He^4 的相图	(184)
4.2.2	液体 He^4 的热物理性质	(186)
4.2.3	接近 λ 点时 p_p 随温度的变化	(192)
4.3	液体 He^3 的性质	(195)
4.3.1	He^3 的相图	(195)
4.3.2	液体 He^3 的热物理性质	(197)
4.4	固体氦的性质	(201)
4.4.1	氦的固液平衡和固体氦的晶体结构	(201)
4.4.2	固体氦的热力性质	(204)
4.4.3	熔解过程中能量的变化	(207)
4.5	氦制冷	(210)
4.5.1	液氦抽气蒸发制冷	(221)
4.5.2	He^3 压缩制冷	(216)
4.6	He^3 - He^4 混合物的性质	(221)

4.6.1	溶液的相图	(221)
4.6.2	渗透压力	(223)
4.6.3	溶液的焓和熵	(227)
4.7	氮稀释制冷机的工作原理	(229)
4.7.1	制冷机的组成及工作过程	(229)
4.7.2	制冷机制冷量的计算及性能分析	(232)
4.7.3	制冷机的热量平衡	(235)
附表 4-1	饱和液体 He 的性质	(236)
附表 4-2	饱和液体 He^3 的性质	(240)
附表 4-3	沿溶解曲线固体 He^4 的热力性质	(243)
附表 4-4	沿溶解曲线 He^3 的压力和熵	(244)
	练习题	(246)

第 5 章 电磁场热力学和磁制冷

5.1	功的一般概念	(247)
5.2	电极化功和磁极化功	(249)
5.2.1	电极化功	(249)
5.2.2	磁极化功	(251)
5.3	电场和磁场的热力学关系	(253)
5.3.1	基本方程和定义	(254)
5.3.2	麦克斯韦关系	(255)
5.3.3	TdS 方程	(256)
5.4	磁制冷的热力学基础	(256)
5.4.1	原子磁性及顺磁盐的热力学性质	(257)
5.4.2	磁场强度变化时顺磁盐温度的变化	(261)
5.5	顺磁盐绝热退磁制冷	(264)
5.5.1	装置及其操作过程	(264)
5.5.2	绝热退磁制冷的热力学分析	(267)

5.6	磁制冷机	(269)
5.6.1	磁制冷机的理论循环	(270)
5.6.2	磁制冷机的实现方式	(271)
5.7	核绝热退磁制冷	(278)
5.7.1	核磁性	(278)
5.7.2	核绝热退磁制冷的原理和设备	(279)
5.8	各种工质体系制冷过程熵的分析	(283)
	练习题	(287)

第 6 章 超流动性和超导电性

6.1	He II 的超流动性	(289)
6.1.1	超常导热性	(289)
6.1.2	超常流动性	(290)
6.2	关于 He II 超流动性的理论	(293)
6.2.1	量子凝结及二流体模型	(293)
6.2.2	准粒子理论	(298)
6.3	热机械效应和喷泉效应方程	(300)
6.3.1	热机械效应	(300)
6.3.2	喷泉效应方程	(301)
6.4	声波在 He II 中的传播	(305)
6.4.1	第二声	(306)
6.4.2	第四声	(310)
6.5	爬行液膜和第三声	(312)
6.6	超流 He ³ 简介	(313)
6.6.1	He ³ 与 He ⁴ 原子核结构的不同	(313)
6.6.2	超流 He ³ 的性质	(314)
6.6.3	两类超流体的比较	(316)
6.7	超导电性的基本概念	(317)

6.7.1	零电阻及超导电性	(317)
6.7.2	超导材料及其超导临界温度	(320)
6.7.3	影响超导临界温度的因素	(323)
6.8	第 I 类超导体的磁学性质	(323)
6.8.1	临界磁场强度	(324)
6.8.2	临界电流	(327)
6.8.3	迈斯纳效应	(329)
6.9	第 I 类超导体的热力学性质	(331)
6.9.1	超导相变	(331)
6.9.2	比热	(333)
6.9.3	导热系数	(336)
6.10	关于超导电性的理论	(336)
6.10.1	二流体模型	(337)
6.10.2	库柏对和 BCS 理论	(338)
6.11	第 II 类超导体简介	(340)
	练习题	(343)

附 录

附录一	本书用物理量符号表	(345)
附录二	基本物理常数表	(351)
附录三	主题词索引	(351)
附录四	人名索引	(356)

参考文献

第 1 章 气体动力论

1.1 绪 论

1.1.1 研究物质热现象的宏观理论和微观理论

到目前为止，人们在研究物质的热现象（或物质的热运动）时应用两种理论：一是宏观理论，即热力学；一是微观理论，包括气体动力论和统计热力学。两种理论的总目标是一致的，它们都是以由大量的粒子（分子、原子等）组成的体系为研究对象，并探求这些体系中同热现象相联系的规律，但所使用的研究方法是截然不同的。

热力学所依据的是由经验和实验建立的热力学定律（主要是第一定律和第二定律）。从这些定律出发，并结合由实验建立的物质的状态方程，通过数学推演，就可得出描述物质体系平衡性质的基本热力学函数。应用热力学函数，就可进一步解释物质的热现象，解决同物质热现象有关的学术问题和技术问题。热力学不考虑物质的微观结构，它对体系的描述常采用四个基本量，这就是组成、容积、压力和温度，这些量称为宏观量（或宏观坐标）。一般来说，宏观量具有这样的性质：（1）它们不包含对物质结构的具体假设；（2）只要用少数几个量就可对体系作宏观描述；（3）它们是通过人的直观感觉而建立的，而且可以直接测定。

热力学定律是无数经验和多次实验的总结，是非常可靠的，而且对于物质的各种热现象都是适用的，因而热力学的推论便具有高度的可靠性和普遍的适用性。爱因斯坦曾经说过：“一个理论，

如果它的前提越简单，而且能说明的各种类型的问题越多，适用的范围越广，那末它给人的印象就越深刻。因此，经典热力学给我留下了深刻的印象。经典热力学是具有普遍内容的唯一的物理理论，我深信，在其基本概念适用的范围内是绝不会被推翻的”^[1]。

但热力学也有其局限性及不足之处。首先，它着眼于表象而不深入物质的结构，因而对具体体系的特性不能给出具体的说明。例如，单纯应用热力学的理论无法推导出某一具体工质的状态方程，而这个问题还必须借助于实验才能解决。又如，对于比热，热力学理论只能给出下述最一般的关系式

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$$

它对于任一种气体、液体或固体都是适用的，但对于某一具体工质，要计算定容比热 c_v 的值，还必须依赖由实验建立的该种工质的 $u=f(T, v)$ 的函数关系。其次，热力学忽视了物质的原子结构，将物质看作连续介质，因而用连续函数来表达物质的性质，无视宏观性质是微观性质的统计平均值这一事实，因而无法解释已被实验证实的宏观性质的涨落现象。这种涨落现象在布朗运动中表现得很明显。第三，到目前为止，热力学主要还是研究物质的平衡性质（即物质处于平衡状态时的性质），而对物质的非平衡性质及非平衡过程的研究尚处于初始阶段，还需要进一步研究，并建立新的理论体系。

微观理论首先着眼于物质的微观结构，它将物质看成是大量粒子的集合体，而粒子是处于不同形式的运动状态，具有一定的能量，且相互之间存在有力的作用。微观理论对体系的描述具有如下特点：（1）对于物质的结构从微观角度提出某种物理模型，即要做某些假设（如设分子的存在及分子的运动等）；（2）需要说明很多个量；（3）被说明的量也具有微观性质，不是因人的直观

感觉而提出的，而且也是不能直接测量的。微观理论也承认宏观性质的存在，它将宏观性质看作是微观性质的统计结果，而且力求找出宏观性质同微观性质之间的函数关系。因而在微观理论中要经常用到统计学的理论和方法。

微观理论从其所提出的物理模型出发，通过理论推理和数学推导，能够得出所研究体系的某些特性，能对一些宏观现象从微观角度作出深刻的解释，同时还能解释热力学无法解释的一些现象。但微观理论也存在很大的局限性，由于对物质的微观结构作了一系列的假设和简化，致使所得结果同实际不能完全符合，同时，由微观理论推导出的公式一般失之过繁，使用起来不很方便。因之，微观理论并不能取宏观理论而代之，两者彼此可起相辅相成、互相补充的作用；而在现时的应用中，特别是在工程科学和技术的应用中，热力学仍然处于优先的地位。

到目前为止，发展起来的有两种微观理论，这就是气体动力论和统计热力学。这两种理论，均以物质的分子、分子的运动、分子的相互碰撞和分子同容器壁的碰撞以及分子间的作用力作为研究的对象，但所使用的方法却是大不相同的。在这一章只拟论述气体动力论，而统计热力学将在第2章中讨论。

1.1.2 气体动力论及其发展

气体动力论（或称气体分子运动论）是应用经典力学的定律和概率理论来仔细研究气体分子的运动及分子间的相互碰撞的。气体动力论能成功的解释和计算理想气体的基本性质，而且能解释一些非平衡过程及气体的传输特性（包括扩散、导热及内摩擦等）。本章将以这些问题为重点，同时亦将述及非理想气体的某些特性。

气体动力论同热力学差不多是同时发展起来的。从远古时期开始，人们就以各种想法来解释热现象，并提出过一些粗略的概念。开展热学方面的试验研究开始于18世纪初。自18世纪末欧