

论热力学基本概念的逻辑结构

颜 戊 己

(福州大学物理无线电系)

一、引言

一般书刊对于热力学基本概念的说法很不一致。例如对于“温度”一词, Planck^[1]、Roberts^[2]和 Zemansky^[3]等人的说法就差别很大,有的只用气体温标来定义,有的竟用主观感觉来定义,等等。颇多说法不够明确和准确,甚至有逻辑混乱之处(见下)。至于非平衡态,则花样更多,很难统一。在处理实际问题如描述等离子体时,一般温度的概念有时可用,有时则否,使人感到难以捉摸。又如“内能”一词,它有时包括宏观的力学能,有时则不然,这使专家学者也颇费周章。此外尚有借用温度这个词而没有指明的,如天线的温度等。凡此种种,反映出许多基本概念没有公认一致的定义,主要是由于热力学本身的困难及其理论的逻辑结构问题所造成的。本文只讨论逻辑结构问题。

事实上,二十世纪以前对温度一直没有定义,1909年数学家喀喇氏(Caratheodory)才系统地提出温度、内能和热量等的一套准确定义^[4]。我们认为这一点逻辑性是准确理解经典热力学所必需的,它既不脱离物理学的一般做法,又不过分数学化,已被越来越多的书刊所采用。本文试图从阐述喀喇氏这套定义的优缺点出发,指出热力学中逻辑结构的重要性,进而建立另一种逻辑结构,以期减轻经典方法的局限性。由于困难很大,这里主要是提出问题,而不是最后解决问题。我们着眼于实践的需要,因而不讨论 Giles 的纯数学做法^[5]。

二、喀喇氏热力学基本概念的逻辑结构

这个结构的要点是:(1)从测量温度的操作特点(即利用状态变化和趋向平衡两点)来定义“热的平衡”;(2)用这一概念定义热力学最基本概念“温度”,这定义可简化为“温度乃确定一个系统是否和其他系统处于热的平衡的一种物性”;(3)另外,从力学和电学的词汇来定义“绝热过程”;(4)再以绝热过程的概念来定

义“内能”;(5)最后又以内能的概念来定义“热量”,至此就完成了完整的逻辑结构。这样定义的内能和热量是与温度无关的。下面逐点讨论和比较,以示其意义和优缺点。

1. 热的平衡

喀喇氏是从过去所有测量温度的实践抽象出“热的平衡”这一共同特点作为热力学的一基本概念,很符合实际情形(的某一方面)。这是一种非常高超的抽象手法,也是理论物理所必需的。由于体系的状态变化很易观察,这种定义也是很具体的。在这里,他同时论证并应用温度函数(状态方程)的存在,但这一概念并非逻辑上必需的环节。

2. 温度

应用“热的平衡”概念来定义温度 T ,可以马上提示以状态变化度量温度的办法。当标准点、测温质和分度法确定之后,这样的温度将是唯一而准确的。这种定义的一个主要作用是可以作为架起热力学量和统计参量的第一道桥梁,显然,它比其他定义或没有定义的情形明确而方便多了。它的主要缺点在于只对平衡态而言,局限性太大,限制了热力学的推广。

3. 绝热过程

在这里定义“绝热过程”的目的在于为下面定义内能和热量之用。因此,这个定义里不能有丝毫的热量或内能的含义,以免到后来形成逻辑循环。喀喇氏这个绝热过程的定义做到了这一点,要注意,这里“绝热”二字只能按他的定义作为一个整体意义来体会,正如英文 *adiabatic* 一词不能认为是“断绝”和“热量”的组合一样,因为热量在此尚没有定义。反之,如只说绝热过程是一个没有热交换的过程,则在其中就已用了热量的概念,因为“热交换”这个通俗名词只能作为热量交换来体会,而没有其它意义。这样定义的绝热过程就不应再用以定义热量。另一个逻辑循环的实例如下。

专讲热力学概念的 Obert 有一“公理”^[6]: 温度是衡量物体传导和辐射传输能量能力的性质。接着,他

又以这个温度差来定义热量^[7]。这里的传导和辐射必须是热传导和热辐射,否则就没有意义,即这里在概念上和事实上只是应用热传输过程而不是其他过程,这就已暗中包含了热量的概念,所以实际上形成一个逻辑循环。他以为使用具体过程就可避免这个困难,但并未达到目的,即连操作观点 (operational point of view) 的做法也不是。他又把一个规定(定义)作为一个公理,也是不合逻辑的。

4. 内能

应用上一段的定义来下内能 U 的定义就容易做到完全符合逻辑了。这样做也是很具体而严谨的,王氏曾指出其优点^[8]。但这个在逻辑上严密的定义却有一点物理本质上的问题,因为他把热力学基本公式推广到有广义力 X_i 和广义位移 x_i 的情形时,将得出

$$dU = Tds + \sum_i X_i dx_i, \quad (1)$$

其中 s 为熵,而对 X_i 和 x_i 未加任何限制。这样的 X_i 应包括使整个体系加速的力,而 U 应包括整体运动的宏观力学能。事实上,力学能和热学上的内能是有本质上的差别,前者可以 100% 转化为功而不发生其他变化,而后者则不能完全如此。这就可能发生力学能的温度问题,我们将在另一篇文章论述之。为了遵循习惯,本文仍把这种广义的喀喇氏内能称作内能 U , 而把热学上的内能称为本义的内能。

5. 热量

热传递(热量) Q 可以应用同一方法来定义。可能是为了应用方便,喀喇氏以下式作为 Q 的定义:

$$Q \equiv \Delta U - W, \quad (2)$$

其中, ΔU 为内能的变化, W 为外界对体系所作之功。这里要求热力学第一定律不是仅用(2)式来表述,否则定义和定律将混淆在一起,和逻辑循环是同样的毛病。喀喇氏先提出^[9] 包括所有各种能量的守恒律,然后以(2)式从各种能量中划出一种称为热量,这在逻辑上是许可的。

总之,喀喇氏热力学比起旧书严密得多;但仍有不足之处,主要是局限性太大,有点为了严密性而牺牲普遍性的情形。显然,逻辑结构的完整和严密仅仅是物理理论的起码要求而已。一个逻辑结构的重要性在于对客观事实和实践的适用性,因而必须接受科学实践的检验。实践已经指出喀喇氏热力学越来越不能满足科学发展的要求,有必要另找更普遍、更完美的结构;何况一门学科的逻辑结构不会只有一种,例如综合几何学还可有非欧氏的,我们提出另一种,作为上述目的的一种尝试。

三、另一种逻辑结构

1. 原则

建立另一套结构应以针对喀喇氏的缺点为最高原则,我们只能从中拾取较易做到的一些零头于此:

(1) 对于基本概念的定义,除逻辑性外,应着重考虑所规定的物理本质和内容是否足够准确。一个明确具体的定义较易给人以确切的印象,又可自然地提供度量的原则。至于实际的具体测量方法和技术则不是定义的事。

(2) 所有的基本概念,至少最基本的概念,应不受平衡态的限制。二十世纪前的说法大多没有明显受到这种限制,能用的这里还要引用;但须重新安排以符合新结构的需要,并补上准确的定义。为了科学性就不应考虑是否复旧的问题。

(3) 基本概念的定义应尽量不依靠任何定律,一切定律应在基本概念定义之后来讲更符合逻辑。

基于上述原则,我们选用热量 Q 作为最基本概念,再按下列次序建立一套热力学基本概念: 1. 先以力学和电磁学的词汇定义宏观功; 2. 以宏观功定义热量; 3. 以热量定义温度; 4. 另以力学和通俗词汇来定义内能。

2. 定义的叙述和说明

定义 1

一切力学的、电学的和磁学的,可用仪器测量的功统称宏观功。在外力和各种力场作用下,一体系发生宏观相对位移(包括电磁性质的改变和体系内的电荷流动)以和外界交换能量的过程叫做宏观功过程。宏观功以外的过程为非宏观功过程或无功过程。

这里为了明确而有所重复。宏观功常被认为(广义的)力学功,为了明确而暂另用一名。从经验可知,这两种过程可以同时进行而不相干扰。

定义 2

一个体系在非宏观功的过程里和外界交换的能量叫作输热或热量。

这里可以“输入”两字替代“交换”两字,这样就把热量 Q 的符号也在定义里规定好,即以输入为正,输出为负。我们特别提出“外界”二字,以免有人把由纯粹的内能形式变化所引起的温度变化误认为也有热量发生。

Q 无疑是一个关键性的物理量,在历史上曾起过决定性的作用。人类为了认识热量的本质,曾经经过很长时间的努力,只有当确立一个热功当量之后才认识到它是能量交换的另一种形式,使得内能的概念和

能量守恒律的建立成为可能。在自然现象中, Q 和 T 的变化常常是紧密连在一起的。所以它的重要性并不亚于温度。由于现有的绝热材料都不够好, 无功过程要比喀喇氏所用的绝热过程更易于实现。这定义不限于平衡态也是明显的; 事实上 Q 在非平衡态才更明显。另一方面, 人的冷热感觉主要是 Q 的问题而不是 T 的问题。冬天用手摸一块金属感到冰凉, 而摸一块木头就不会, 就是因为手对金属的 $Q < 0$, 而对木头则 $Q \approx 0$ 的缘故。

以 Q 为最基本概念的缺点在于它是不容易直接测量的。一般直接测量的是 T , 而 Q 一般是从 ΔT 计算出来的, 即被间接测量的。但这一点并不构成逻辑上的妨碍, 因为我们不拟采用操作观点; 且逻辑结构和测量技术是两回事, 这在电磁学更为明显。实际上, 绝大多数的物理量都是间接测量的, 而由于显示技术的进步, 许多间接测量的物理量可以直接显示出来, 所以间接和直接测量的差别已缩小很多了。

定义 3

温度差是一个系统对另一个系统输送一定热量密度的必要因素和势头。温度是一个系统对一标准系统(零点)的温度差。

这句话和能量的定义(做功的本领)很像, “密度”也可改用“强度”, “势头”也可换成“动力”或“本领”, 等等。有人(例如 Preston⁽⁹¹⁾)认为“本领”二字不够具体, 其实在具体测量时还须按照定义的精神加入一些补充规定和改正; 在应用状态变化测量温度时同样必须加入许多补充规定, 其改正数可多达二十多个, 即具体的测量方法是另一回事。这里加入“密度”二字以示温差是一个强度量, 加入“必要”二字可把其他次要因素排除在外。严格说来, 用了“必要”就可不用“密度”, 用了“势头”就可不用“因素”或“必要因素”等字。但为了明确, 这里还是同时并用。

这个定义和 Obert 的定义(见上)虽很相像, 却有本质的不同, 因为这里已先有 Q 的定义, 可以明白地用 Q 来定义 T , 而不会像 Obert 那样发生问题。这里又很自然地提出以 Q 测量 T 的可能性, 使热力学温标的引入可放在第二定律之前(但还不能证明与测温质无关)。理论上也可用通过规定的热不良导体对标准低温传导热量的快慢来测量温度, 采用不良导体的目的是使输热不致太快, 以免影响原来的温度, 且较易测准。

显然, 这样定义的温度就不限于平衡态, 且两系间不一定(像他人的定义那样)须有一个壁。它对于系统内的某一点(宏观的点, 当作一个小系统)在某一时刻而言, 也有意义, 且可定义在一个方向上, 如体系中的一等温线上。对于非平衡态, 可分几类讨论如下。

有一类非平衡态是可将系统分成许多宏观很小的

部分, 使每一小部分近似于一个平衡态再用喀喇氏温度。这里的定义 3 既可用于每一点, 就不必额外地多加入一个近似的概念。目前流行的不可逆过程热力学绝大部分是对这一类非平衡态而言, 其中就是把温度差或温度梯度看成一种动力, 我们的定义正符合这种热力学的要求。另一类非平衡态是不可能将系统分成许多近似平衡的小部分, 如低压放电管中的等离子体, 其中在每一点上都有电子和气体离子, 两种成分之间并不平衡。虽然每种成分各自近似地到达于热的平衡态而可有各自的喀喇氏温度(二温度模型), 但这两个温度可以相差几千度, 电子对于正离子不断输出能量, 每一点上都远非热的平衡态, 应用喀喇氏温度是很不符合它的定义而很勉强的。如用我们的定义, 每一种成分可自成一个系统, 按定义 3, 一个系统一种温度是很自然而合理的。在等离子体物理里也常使用动力理论的温度(kinetic temperature), 特别是电子束或离子束, 定义 3 的温度当然包含这种温度, 而喀喇氏温度则不可能。

对于第三类的非平衡态, 如磁场中的等离子体流, 温度可能须用向量或张量来表示, 喀喇氏温度定义将完全失去其意义, 而这里的温度可以代表其某一分量或某种平均值。当然还可有第四类, 等等。总之, 定义 3 的温度已摆脱平衡态的限制, 可以作为跨到非平衡态的描述法的第一步, 可用于二温度或多温度模型等。它可包含喀喇氏温度, 将它作为一个特殊情形, 又另有它的独特可用性, 我们认为它是可以试用的。

现在讨论内能的定义, 这里按照上述原则, 并着重照顾一般使用的习惯而采用如下的定义:

定义 4

一个体系在断绝热量时, 从外界所得到的能量, 也即从宏观功所得到的能量, 称为体系的内能增量 ΔU 。

这里使用“断绝热量”等字样是因为在这个结构里热量已先有定义, 这样一提可以不必先行定义一个绝热过程。这个定义的基本精神是和喀喇氏定义一样, 这样的内能也可包括体系的整体能量。这就使内能的含义不明确, 而上面对它的评论在这里也是适用的。

有了这些定义, 热力学第一定律就可按下式表示:

$$\Delta U = Q + W. \quad (3)$$

和(2)式不同, 此式所代表的是一个定律, 而不是一个定义。

另一做法是只用本义的内能, 而将整体能量另作一项(另用一个符号)或另立一个方程式放在其他函数、如自由能、自由焓等之内。本义内能的定义如下:

定义 5

一个体系的内部物质在微观运动所蕴藏的各种能量的总和叫作体系的本义内能。

这里提出“内部物质”就是要把所有外力场都除外,同时又可指体系内肉眼(和一般仪器)看不见的微观部分(微观粒子)。微观运动即一般宏观仪器不能察觉的运动,物质整体的运动能量(力学能)和在外力场中的位能都除外,如电偶极子在外电场的位能不算在内。

在有电磁能或力学能时,(3)式左边可另加一项。这一项所引起的问题、以及自由能和自由焓等应如何规定已超出本文范围,这里不再详述。

四、结 论

喀喇氏热力学的逻辑结构是富有成果的,但其限制也很大,越来越不能适应科学发展的需要。我们认为保证实践中不出毛病才是最高的准确性和严密性,只求形式逻辑的所谓准确性和严密性显然是很不够的,而且不是唯一的,应该使物理本质和逻辑结构辩证地统一起来,相辅相成,而且应使后者去适应前者,而不

是前者去迁就后者。

参 考 文 献

- [1] Planck-Ogg, *Treatise on Thermodynamics*, 3rd ed., Long-man, Green & Co., 1927, §§4—5.
- [2] Roberts, *Heat and Thermodynamics*, Blackie & Sons, (1933), 1
- [3] Zemansky, *Heat and Thermodynamics*, 4th ed., McGraw-Hill & Co., (1957), §1, 6.
- [4] Caratheodory, *Math. Ann.*, 67(1909), 355.
- [5] Giles, *Mathematical Foundations of Thermodynamics*, Pergamon Press, (1964).
- [6] Obert, *Concepts of Thermodynamics*, McGraw-Hill & Co., (1960), 15.
- [7] Obert, *ibid.*, 34.
- [8] 王竹溪, 热力学, 人民教育出版社, (1957), 56—7; 427—31.
- [9] Preston, *Theory of Heat*, 4th ed., Macmillan & Co., (1929), 28—9.

真空技术中偏离麦氏分布问题的理论探讨

高 本 辉

(兰州物理研究所)

随着真空技术的发展(极高真空、真空校准、吸附型真空泵、复杂结构的真空设备等等),提出了一系列偏离麦克斯韦分布的理论问题。那么,真空技术中的非麦氏分布问题究竟有哪些?可不可以求解?解答的原则如何?引起许多人的关注。现在提出拙见,抛砖引玉。

我们已知,气体分子运动论是以麦克斯韦分布律为基础对大量分子进行统计。所以,稀薄气体或超稀薄气体的非麦氏分布问题可以概括为两类:

(1) 麦氏分布律本身的偏离: 温度、密度不均匀和定向效应对随机过程的破坏。

(2) 统计的偏差: 分子数不够大量和统计起伏。对真空技术中现实存在的问题做四方面讨论。

一、极高真空的涨落(分子数少)

1974年我们曾经提出过极高真空可能出现密度或压强的涨落^[1]。那么,定量的数值究竟如何?试推算如下:

考虑 N 个分子的理想气体,它处于体积为 V 的容器中。设 n 为任一时刻处于 V_1 体积元中的分子数,则这个数目将在平均值 \bar{n} 附近涨落。

若忽略分子间的相互作用力,并略去重力的影响,则关于 n 个指定分子在体积元 V_1 中而其它 $N-n$ 个分子在 V_1 以外的几何因素的几率有

$$P_1 = \left(\frac{V_1}{V}\right)^n \left(1 - \frac{V_1}{V}\right)^{N-n}$$

至于将 N 个分子分成 n 与 $N-n$ 两个群的可能性

$$P_2 = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

于是总几率是

$$P_n = P_1 P_2 = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{V_1}{V}\right)^n \left(1 - \frac{V_1}{V}\right)^{N-n} \quad (1)$$

根据牛顿二项式定理,还有

$$\sum_{n=0}^N P_n = 1 \quad (2)$$

因此,可求出密度平均值,

$$\begin{aligned} \bar{n} &= \sum_{n=0}^N n P_n \\ &= \sum_{n=1}^N \frac{N!}{(n-1)!(N-n)!} \left(\frac{V_1}{V}\right)^n \left(1 - \frac{V_1}{V}\right)^{N-n} \end{aligned}$$