

世界名著

# 熱力學概論

Basic Thermodynamics

A. S. Morton 著  
P. J. Beckett

李敏達譯

國家科學委員會補助  
國立編譯館出版

維新書局印行

# 熱 力 學 概

## 目 錄

|                      |     |
|----------------------|-----|
| 第一章 壓力與溫度 .....      | 1   |
| 壓 力 .....            | 1   |
| 溫 度 .....            | 4   |
| 氣體定律 .....           | 11  |
| 氣體動功力序論 .....        | 19  |
| 第二章 能 量 .....        | 23  |
| 第三章 熵 .....          | 57  |
| 量子論原理 .....          | 78  |
| 熱力學第三定律 .....        | 96  |
| 第四章 熱力學在化學上之應用 ..... | 99  |
| 自由能與活度 .....         | 120 |
| 平衡常數 .....           | 129 |
| 熱力學更進一層之應用 .....     | 132 |
| 第五章 氣體在工程上之應用 .....  | 145 |

## 2 熱力學概論

|       |     |
|-------|-----|
| 往復內燃機 | 151 |
| 穩流過程  | 179 |
| 壓縮機   | 188 |
| 馬達與輪機 | 199 |

## 第六章 蒸氣在工程上之應用 203

|            |     |
|------------|-----|
| 蒸氣設備       | 218 |
| 理想閉合系統蒸汽循環 | 225 |
| 冷 凍        | 237 |

## 附錄 1 241

|     |     |
|-----|-----|
| 單 位 | 241 |
|-----|-----|

## 附錄 2 258

|            |     |
|------------|-----|
| 馬克士威之速度分佈律 | 258 |
| 輻射與測不準原理   | 260 |

## 附錄 3 263

|       |     |
|-------|-----|
| 熱化學數據 | 263 |
|-------|-----|

## 附錄 4 265

|        |     |
|--------|-----|
| 標準電極電位 | 265 |
|--------|-----|

## 附錄 5 266

|     |     |
|-----|-----|
| 問 題 | 266 |
|-----|-----|

## 索 引 273

# 第一章

## 壓力與溫度

在各式各樣之引擎與輪機中，燃料之化學能轉變為一種可用於推進之能量。例如，吾人試推一車輛，可發見需要甚大之能力，當汽車靠其本身之力量行駛時，其力量係由引擎所產生，即高壓氣體（燃燒後之燃料）作用於活塞產生力量後傳給車輪者。根據經驗，吾人又知引擎將發生高熱，此表示燃料所釋出之能量並非全部轉變為機械能。

加壓釜或壓力炊鍋（圖 1-1）為一簡單之系統，其作用可用於說明能量之轉變。加入壓力炊鍋之熱量，可使原有之低能階物質轉變為高能態之物質。倘所加之熱量充分大，可使溢汽閥上面之重物升起，表示內部空氣與蒸汽之壓力升高。又因傳入系內之熱量使容器內容物之溫度與壓力增加，故自溢汽閥所溢出者為熱空氣與熱蒸汽。欲測定此種壓力及溫度之變化，必須使用流體壓力計或壓力錶，以及溫度計或其他測溫儀器。

## 壓 力

### 流體壓力計 (Manometer)

試觀壓力炊鍋上所附之流體壓力計，此係由內斷面積  $A$  之  $U$  形管所構成，管內裝有質量密度  $\rho$  之適當液體。設炊鍋內部之最初壓力為大氣壓，則支管 I 及 II 內之液體水平面將在同一高度  $XX$ 。壓力炊鍋經過加熱之後，管內液體之高度即起變化，變兩凹凸液面間之垂直距

離成爲  $2h$ 。因流體壓力計內  $X'X'$  線下之液體係靜止不動，而在力之作用下保持均衡，故使兩管內加在  $X'X'$  上液體之力相等，即可求出炊鍋內之壓力。

就管 I 而言，在壓力計內  $X'X'$  上氣體及蒸汽作用於液體之力， $F_I$ ，等於氣體及蒸汽之壓力乘以管斷面積， $A$ ，或

$$F_I = p_I A$$

在管 II 內作用於壓力計內  $X'$  上液體之力， $F_{II}$ ，等於  $X'$  上面液體之重量加上因大氣壓  $p_{atm}$  所產生之力，故：

$$F_{II} = 2h A \rho g + p_{atm} A$$

式中  $g$  爲重力加速度。

在均衡下

$$F_I = F_{II}$$

由是：

$$p_I = 2h \rho g + p_{atm}$$

此表示絕對壓力， $p_I$ ，與壓力計內兩液面間之差成正比。一般常使用

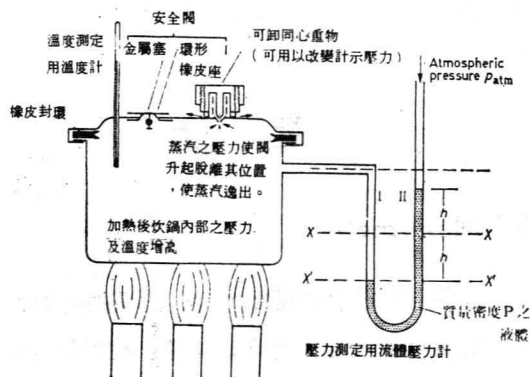


圖 1.1 壓力炊鍋

與大氣壓相對之壓力，稱為計示壓力，則：

$$p_g = p_i - p_{atm} = 2h\rho g$$

以後將可明瞭，使用流體壓力計測定高壓時，因壓力計液體之密度及管之長度而受限制。

### 例題 1.1

欲以 U-管流體壓力計測定計示壓力至  $2.07 \times 10^4 \text{ N/m}^2$ ，管內使用質量密度  $1000 \text{ kg/m}^3$  之水為壓力計流體。設兩管之長度相同，試求直管部分之最小長度。

### 解答

由式  $p_g = 2h\rho g$ ，可得三種單位制：

| SI                                                                                                                                                                                                                                      | f.p.s.                                                                                                                                                                                                                | c.g.s.                                                                                                                                                                                                                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $p_g = 2.07 \times 10^4 \text{ N/m}^2$<br>$\rho = 1000 \text{ kg/m}^3$<br>$g = 9.8 \text{ m/s}^2$<br>$2h = \frac{2.07 \times 10^4}{1000 \times 9.8}$<br>$= 2.12 \text{ m}$<br>(as $1 \text{ N} = 1 \text{ kg} \times 1 \text{ m/s}^2$ ) | $p_g = 14000 \text{ pdl/ft}^2$<br>$\rho = 62.4 \text{ lb/ft}^3$<br>$g = 32 \text{ ft/s}^2$<br>$2h = \frac{14000}{62.4 \times 32}$<br>$= 7 \text{ ft}$<br>(as $1 \text{ pdl} = 1 \text{ lb} \times 1 \text{ ft/s}^2$ ) | $p_g = 2.07 \times 10^5 \text{ dyne/cm}^2$<br>$\rho = 1 \text{ g/cm}^3$<br>$g = 980 \text{ cm/s}^2$<br>$2h = \frac{2.07 \times 10^5}{1 \times 980}$<br>$= 212 \text{ cm}$<br>(as $1 \text{ dyne} = 1 \text{ g} \times 1 \text{ cm/s}^2$ ) |

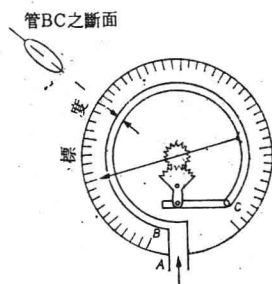
直管部分之長度為最小應為 2.12m 長。

### 布頓管計 (Bourdon Tube Gauge)

布頓管計為另一型式之壓力測定裝置，可測定包括真空之廣範圍

#### 4 熱力學概論

壓力。如圖 1-2 所示，待測壓力加在連接處  $A$ 。高於大氣壓之壓力使管  $BC$  伸直，其情形與玩具吹管吹氣時之移動至為相似。管之移動經由圖所示適當之連接桿傳至指針，然後對照指針之箭頭自標度讀出壓力。



所加正壓力

圖 1.2 布頓管計之略圖

吾人目前之論點，雖將壓力差與液柱之重量或金屬管變直所需之力視為相等，但却未提出壓力之物理的意義。關於此點，將於本章末氣體動力學原理一節中討論之。

## 溫 度

物體表面上溫暖之觀念，可由觸覺獲得之，惟非有某種參考標準，則不能估計溫暖度。人們曾經進行試驗，以確定手指是否可作為液體溫度之準確指標。其處理方法為，於不同溫度下測出手指感覺疼痛所需時間。圖 1-3 所示為其典型的結果，其溫度事先由液體在玻璃內（liquid-in-glass）之溫度計測出。此種“手指試驗法”能使手指難受，且充其量僅可得中度之準確度，又僅可適合於有限之溫度範圍。雖然此法之準確度較不依靠定時感官機構（sensory timing mechanism）之手觸溫度估計法為高，但在任何情形下，並不需依靠

此種方法測定溫度。

### 溫度計 (Thermometers)

衆所週知，各種流體，例如氣體與液體在定壓下吸收熱量時即起膨脹。事實上，體積之增加與所加熱量之間，常有直線的或近乎直線的關係。倘將此種流體裝入適當之容器內，令其在兩參考狀態之間膨脹，即得溫度計。

爲多方面之目的，低參考狀態採用水之熔點，而高參考點則使用大氣壓下水蒸氣之溫度。此兩參考狀態之間，若劃分爲100區分，即每一區分相當於攝氏 ( celsius ) 1 度之溫度變化，在此攝氏溫標中冰之熔解溫度爲  $0^{\circ}\text{C}$ ，大氣壓下水蒸氣之溫度爲  $100^{\circ}\text{C}$ 。

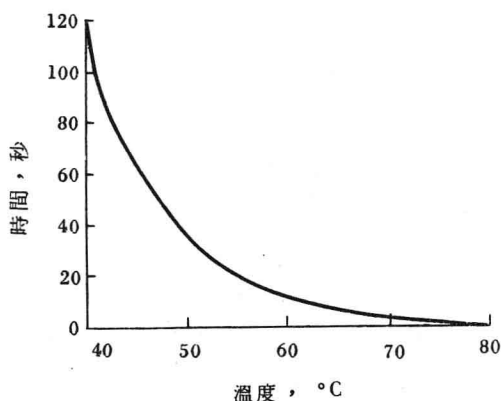


圖 1—3 痛覺溫度測定法

若將此種溫度計附着於一表面，而該表面之溫度若在  $0-100^{\circ}\text{C}$  之範圍內，即其溫度可對照冰之熔點以攝氏度數表示之。倘表面之溫度越出此範圍，即使應用適當延長度標之溫度計。另一方面，亦可使用其他形式之測溫儀器，例如電阻溫度計，熱電偶等。

## 實驗 1.1

使用標準定壓氣體溫度計或圖 1.4a 所示裝置，試驗一定質量之氣體在定壓下改變溫度時容積變化情形。在所示裝置中，熱量加入水浴內至溫度達  $100^{\circ}\text{C}$  為止。當注射器內一定質量之氣體自此溫度冷卻時，記錄其容積與溫度。氣體注射器之活塞須塗以濃硫酸使其滑潤，亦可使氣體保持乾燥。將他種氣體裝入氣體注射器內，反復此種實驗。圖 1.4b 所示為代表的實驗結果。

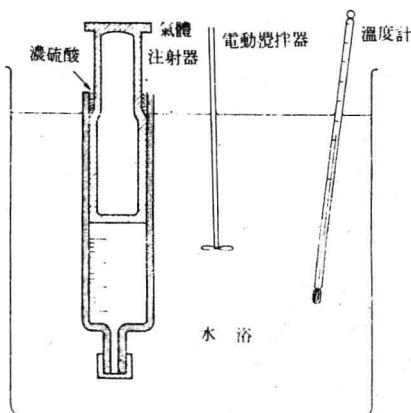


圖 1.4a 定壓溫度測定裝置

若測溫用流體 (thermometric fluid) 具有適當之特性，諸如長度、密度、導電度或容積，如圖 1.4b 所示  $v_0$ ， $v_\theta$  及  $v_{100}$  各為溫度  $0^{\circ}\text{C}$ ， $\theta^{\circ}\text{C}$  及  $100^{\circ}\text{C}$  時之容積，即由圖 1.4b 之相似三角形  $ABE$  與  $CDE$  得

$$\frac{100^{\circ} - \theta^{\circ}}{100^{\circ} - 0^{\circ}} = \frac{v_{100} - v_\theta}{v_{100} - v_0} \quad \dots\dots\dots (1.1)$$

是故，倘溫度計已作校正，即測定  $v_\theta$  可得  $\theta^{\circ}$ 。

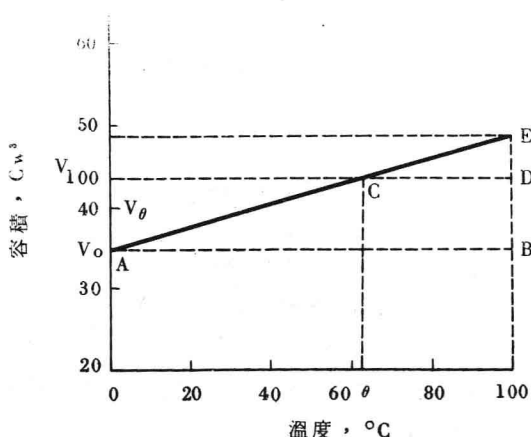


圖 1-4b 使用定壓測溫裝置時空氣容積與溫度之關係。

一般而言，任何物質若其性質之一隨溫度而改變，且可容易而準確測出此性質，即均可用為溫度指示物。

現有各種形式之溫度計用於不同之溫度範圍，並使用各種測溫用流體，此等流體在不同溫度下具有不同之膨脹率。容納測溫用流體之容器，其容積隨溫度而稍能改變，此點在刻分溫度計度標時應加以考慮。在基本之測溫法上，時常忽略之另一因素為，溫度計露出部份之長度可影響其讀數。

### 熱電偶 ( Thermocouples )

若將兩種不同金屬絲之端部接合成環線，再將接合點分別放在不同之溫度內，即有電流通於環線。此效應係由德國科學家 Seebeck 所觀察得來者，渠於 1821 年曾經發見，接合點置於不同之溫度下，能使環線附近之磁針偏斜。圖 1.5 表示兩線 A 及 B 之排列，其熱接合點置於本生燈之火焰中，溫度為  $t_h$ ，另一接合點則置於一推融化之冰

中，溫度為  $t_c$ 。

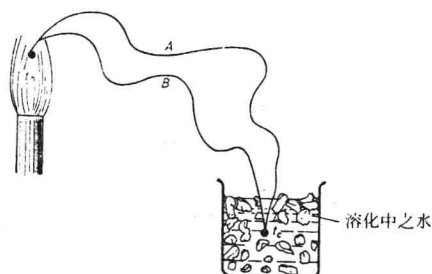


圖 1.5 熱電偶裝置

在環線中所生之電動勢 (*e.m.f.*) 可使電流流動，其大小隨溫度差 ( $t_h - t_c$ ) 及所用金屬而定。倘將一線切斷而兩端連接於檢流計或電位差計，以測量因溫度差 ( $t_h - t_c$ ) 而產生之電壓，則此種裝置可當為一種溫度計。若將熱接合點置入水槽內，使溫度  $t_h$  低於  $t_c$ ，則所生電壓之極性成為相反。在進行精細之溫度測定時，應注意切勿使測定回路中不同金屬間之任何接合點產生電壓，此種局部的溫度梯度可影響溫度之測定。

熱電偶依所要測定之溫度範圍及熱冷兩接合點每度溫度差所需之電壓，可使用各種金屬與合金。測定高溫時，使用貴金屬，如鉑及鉑合金，反之測定低溫則使用更普遍之金屬。康史登銅 (Constantan) 為銅與鎳之合金，常與銅或鐵接合用為低溫熱電偶。圖 1.6 表示此種熱電偶之冷卻接合點在  $0^\circ\text{C}$  時所產生之典型的電壓，此係由英國標準刊物所轉載者。查閱此種標準刊物可獲得更正確之圖表資料。

研討 Seebeck 效應之逆現象為一有趣之事；此乃謂，若令電流通過環線，即兩金屬接合點將有何種變化發生。法國科學家 Peltier 於 1834 年證實，此種變化為一接合點吸收熱量，而另一接合點則放出熱量。例如，銅與鐵之回路內，吸熱之接合點上電流自銅線流入鐵

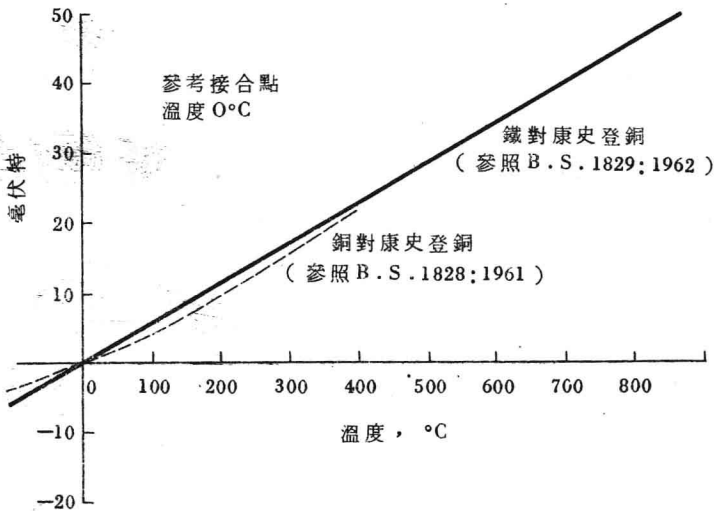


圖 1-6 熱電偶之校準曲線

上圖係承英國標準局 (British Standard Institute, 2, Park Street, London W. 1) 之許可，根據 BS 1828:1961 銅-康史登銅熱電偶參考表及 BS 1829:1962 鐵-康史登銅熱電偶參考表中所載資料繪出者，由該機構可獲得全部標準之複寫本。

線，反之放熱之接合點上電流則自鐵流入銅。此種實驗必須仔細設計，使電流通過電阻（於此情形下為金屬）時所生之熱效應（焦耳效應）不致影響觀測。

更詳細之熱電現象係由 Thomson 於 1854 年，繼之由 Kelvin 爵士所研究。渠曾證明倘若電流通過一金屬線，而沿着此金屬線上有溫度梯度時，即能吸收或釋出熱量。於此又假設焦耳效應可予忽略。由觀察得知，若電流在銅線內自高溫處流至低溫處，則釋出熱量，然對鐵而言，其效應將為吸收熱量。若線上電流沿相反之方向流動，則熱量流動之方向顛倒。

## 實驗 1.2

使用鐵—銅熱電偶，令其冷接合點置於融化之水中（宜保持於保溫瓶中），熱接合點浸入溫度可變之液態石蠟浴時，測定所生之電壓。將所得結果繪出檢流計之偏轉對溫度（由液體在玻璃中之溫度計測定之）之關係曲線，請注意所得曲線之形狀，並加以說明。

同時投準鐵—康史登銅熱電偶，並解釋所得之結果。圖 1-7 為其可能之結果。

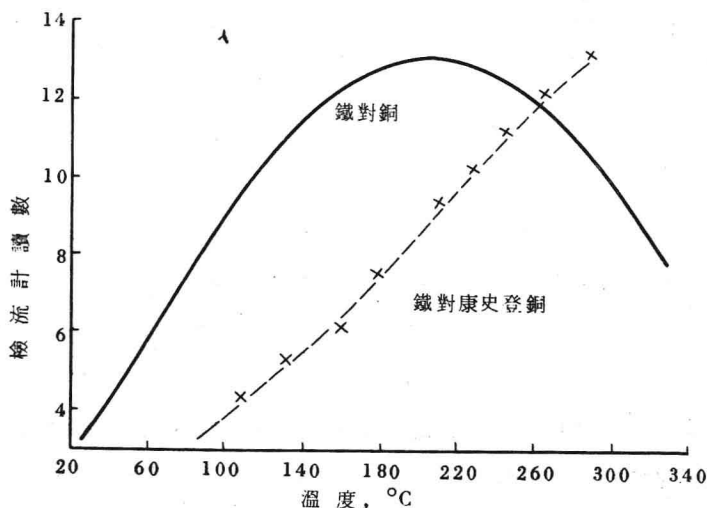


圖 1.7 熱電偶校準曲線

現在關於溫度測定法雖已加討論，但對此已測“溫度”之特性如何，仍未明瞭。吾人所能鑑識者為，當液體接受熱量時，將溫度計或手指插入其中，即溫度計內之液體膨脹或手指所感覺之溫暖度增加。當溫度計插入液體時，若液體溫度高於測溫用流體之溫度，即熱量自液體流入溫度計。反之，若溫度計之溫度較高，熱量即向另一方向傳

遞（此可將溫度計浸入各種溫度之水中證實之）。在此兩種情形下，最後將達成平衡，溫度計所示溫度可視為液體之溫度。如果熱量流入或流出一物體，該物體之能含量即分別增加或減少。由於測出之溫度依熱量流入或流出溫度計而定，因此，溫度計僅限於其存在似不影響待測物質之溫度時始能使用，此點應該容易理解的。

總之，一溫度計依次與不同物體接觸時，若指出相同之度數，即此等物體之溫度必定相等，因而處於熱平衡下。溫度與熱能之區別歷久混淆不清，而事實上直至熱力學第一及第二兩定律公式化後，始能完全洞察其間之差異。熱平衡係表示溫度之均等，並非能量之均等，由於其意義深長，除稱之為熱力學之第零定律（Zeroth Law of Thermodynamics）\* 外尚無其他方法可闡述之。

到目前為止，吾人已制訂溫度之度標，此度標係隨熱量之流動而定，惟欲尋求溫度之物理的概念，必須研討理想氣體之狀態方程式。

\* 倘兩物質互相在熱平衡狀態中，其中之一又與第三物質保持熱平衡，則所有三物質必在熱平衡之下。

## 氣體定律

1662 年波以耳（Irishman Robert Boyle）曾經證明，若將氣體之溫度  $\theta$  保持一定，即其容積  $v$  與其壓力  $p$  成反比，即

$$v \propto 1/p \quad \text{或} \quad pv = \text{常數} \quad \dots\dots (1.2)$$

### 實驗 1.3

將一定容積之空氣封入圖 1-8a 所示裝置內，其最初壓力為大氣壓，改變差壓計流體之水平面，而得一組容積數據。應用波以耳定律推出表示直線關係之方程式，並說明實驗結果。試求大氣壓力。圖

1-8b 所示係為其典型的實驗結果。

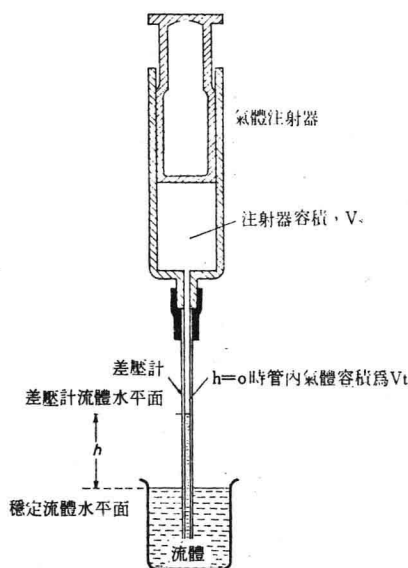


圖 1.8a 波以耳定律裝置

1787 年，法人查理 ( Jacques Charles ) 證實，在定壓下氣體之溫度每升高攝氏 1 度時，容積之增加大約為其在  $0^{\circ}\text{C}$  下所佔容積之  $1/273$ ，則

$$v_{\theta} - v_0 = v_0 \theta / 273 \quad \dots\dots (1.3)$$

式中， $v_{\theta}$  及  $v_0$  各為氣體在  $\theta^{\circ}\text{C}$  及  $0^{\circ}\text{C}$  時之容積。

### 例題 1.2

- 根據式 1.3，在任何種溫度下氣體之容積為零？
- 由圖 1-4b EA 之外插，求出絕對零度下之容積。
- 氣體之容積在絕對零度不等於零，其原因何在？

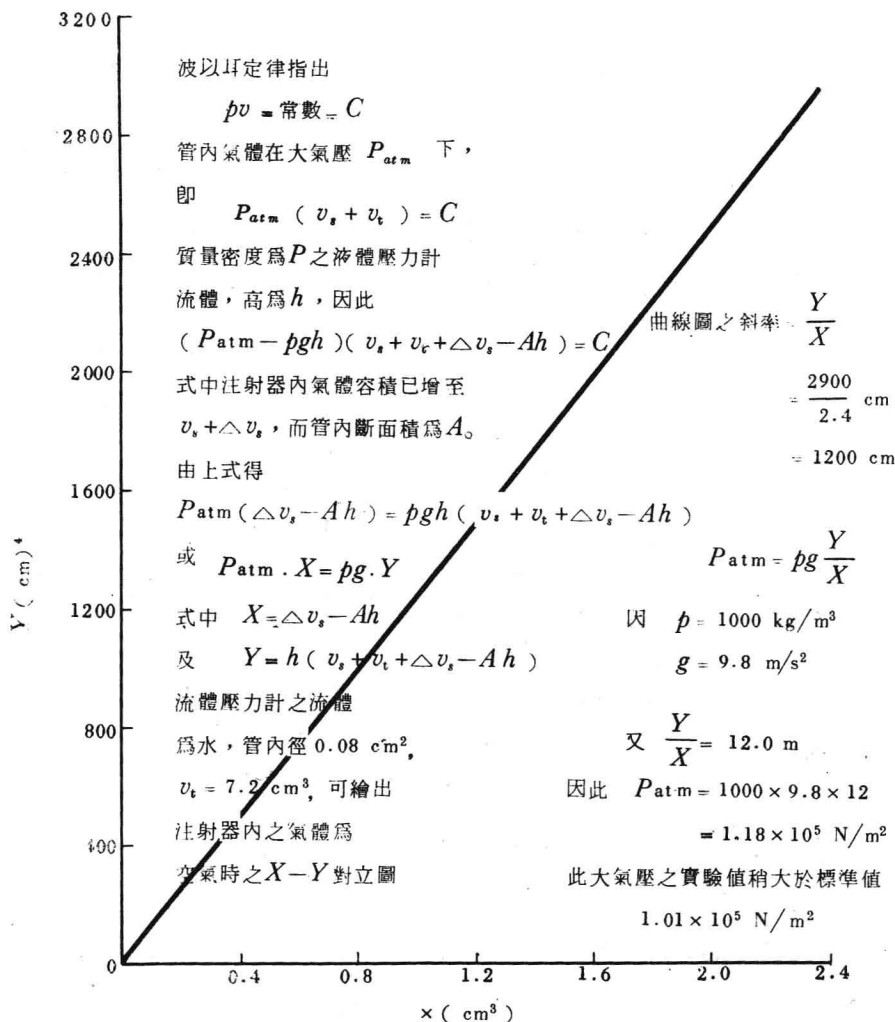


圖 1.8b 依波以耳定律求出大氣壓

## 例題 1.3

設  $v_\theta$  及  $v_{\theta'}$  各為氣體在定壓下溫度  $\theta^\circ\text{C}$  及  $\theta'^\circ\text{C}$  下之容積，試由式 1.3 證明下式：

$$\frac{v_\theta}{v_{\theta'}} = \frac{273 + \theta}{273 + \theta'} \quad \dots\dots (1.4)$$

解答

於式 1.3 中寫出  $T = 273 + \theta$  及  $T' = 273 + \theta'$ ，即得

$$v_\theta = v_0 T / 273 \quad \text{及} \quad v_{\theta'} = v_0 T' / 273$$

$$\frac{v_\theta}{v_{\theta'}} = \frac{T}{T'} = \frac{273 + \theta}{273 + \theta'} \quad \dots\dots (1.5)$$

式中 1.5 表示，在定壓狀態下，一定質量氣體之容積與其絕對溫度  $T^\circ\text{K}$  成正比，此可表示如

$$T^\circ\text{K} = 273 + \theta^\circ\text{C}$$

式中  $T^\circ\text{K}$  為  $T^\circ$  凱文 ( $T^\circ$  Kelvin) 之縮寫式。凱氏溫度係為紀念凱文爵士而使用者，渠曾創制絕對溫標 (absolute temperature scale)，此將於第二章中討論之。於此溫標上，冰之熔解溫度 (冰點) 為  $273.15^\circ\text{K}$  (水之三相點 (triple point) 為  $273.16^\circ\text{K}$ )，因此準確表示之即為，

$$T^\circ\text{K} = 273.15 + \theta^\circ\text{C}$$

然為實際上之目的，可假定為

$$T^\circ\text{K} = 273 + \theta^\circ\text{C}$$

使用度華氏時可導出絕對郎氏溫標 (Rankine scale) 如下：

$$^\circ\text{R} = 460 + ^\circ\text{F}$$

(因  $5^\circ\text{C} \cong 9^\circ\text{C}$ ，故可知  $273^\circ\text{K} \cong 492^\circ\text{R}$  或水之凝固點為  $492^\circ\text{R}$ ，