

科學圖書大庫

熱力學問題解法

徐萬椿譯

徐氏基金會出版

Q 021884

科學圖書大庫

熱力學問題解法

徐萬椿譯

徐氏基金會出版

熱力學問題解法

譯者序

中華民國五十七年三月，譯者承徐氏基金會創辦人徐銘信先生之囑，翻譯熱力學問題解法一書（Programmed Problems in Thermodynamics），經初步翻閱後，當即欣然接受。

本書乃勃朗及惠特（E. Braun and E. T. Wait）兩氏所著。勃朗氏乃勃拉古大學（Prague University）及勃立斯多爾大學（Bristol University）之雙料博士，今亞士東大學（University of Aston）之教授，曾研究電子工業有年，對於熱力學具有高深之造詣者。惠特氏乃倫敦大學（London University）電子物理學碩士，曾在真空管研究所工作有年，今西漢理工學院（West Ham College of Technology）之資深講師。兩氏均為飽學士，對於熱力學問題之解法，有獨到之處。

本書計分十章，以問題解答之方法，對熱力學作摘要性之指示，誘導學生開展理解之道，諸如溫度及狀態公式，工作及熱力學第一定律，焓及熱力學第二定律，統計熱力學，熱力學函數及關係，熱機，熱量輻射，輸送現象及熱電現象，低溫，相之變化與平衡狀況等，無不詳述，乃有志熱力學研究者必讀之書籍也，是為序。

譯者徐萬椿謹序

中華民國五十七年四月十二日

熱力學問題解法

前 言

科學之知識，乃是一種技巧，需要練習方能得到者。普通大學或專科學校，均授以甚多之理論，而事實上學生並未在其學習範圍以內作甚多之應用與練習，不足以澈底明瞭者。本書第一個目的，在使學生一知半解之熱力學知識，以練習解答問題之方式，成爲真正之熱力學知識。

一般課本傳統之方法，係在每一章之後，給予若干問題，此常導致學生有失所望，蓋自信心之喪失，莫過於某一問題之不能解答也。爲此，本書之第二個目的，在導使學生能自行解答每一問題，並使具有信心，將來彼能解答類似之問題。如此，其自信心及解答問題之技巧與時俱增矣。

另一種傳統問題解答，則在補習班，惟有其缺點，學生不願在導師或同學面前顯露其愚鈍，故在其心目中仍充滿不解。本書之循序解答方法，猶若一面鏡子，在私下雖反映其個人之弱點，惟能協助解決之。另一個循序解法之優點，不言自明，乃使學生循其自己之步驟，溝通課本所得知識與問題觀念間之差距也。

本書並非普通之課本，亦無意代替一般課本，蓋普通課本所具之原理與方法之解釋，仍有其需要也。

本書之問題，並不給予最後之答案，蓋各類問題，可有相對等之解法，筆者不願由於讀者解答問題之步驟與本書不同而喪氣。爲着學習，讀者必須以主動及被動方向檢討一個整套答案，切勿喪氣。

本書之範圍，相當於普通物理課程之熱力學摘要，筆者相信，本書對於研究化學，工程，或攻讀其他科學學位，或求取職業性之資格

IV

者，均有裨益。

本書雖然採用 *M.K.S.* 制度，但有時亦應用其他單位，此種不同單位之採用，在應用科學家而言有其需要故也。

筆者曾參閱多種課本，若干書名已列於卷末書誌。參考最多者乃徐曼斯克之“熱與熱力學”（*Heat and Thermodynamics by M.W. Zemansky*）。下列諸問題，多基於該書，如第一章，第3題及第8題；第二章，第4a題，第10題及第11題；第三章，第5題，第11題及第12題；第五章，第3題，第5b題及5c題；第六章，第4b題；第七章，第5題及第6題；第十章，第1題及第3題等是也。

最後，筆者謹向同學與同事對本書問題之過目，提供意見及參與討論，表示感謝。

勃朗及惠特

E. Braun and E. T. Wai

符號，換算因子及常數

符 號

- A 面積 (area)
 B 磁力線密度 (magnetic flux density)
 C 居里常數 (Curie constant)
 C_x 在 x 等徑之熱量 (Heat capacity at constant parameter x)
 c 每克分子之比熱，或單位質量之比熱 (specific heat per mole or per unit mass for a general process)
 c_x 每克分子之比熱，或單位質量在等徑 x 之比熱 (specific heat per mole or per unit mass at constant parameter x)
 c 光速 (velocity of light)
 d 近似微分 (inexact differential)
 D 擴散係數 (diffusion coefficient)
 F 恰爾摩氏函數 (Helmholtz function)
 F^* 法拉第 (Faraday)
 \mathcal{F} 張力 (tension)
 G 吉勃氏函數 (Gibbs' function)
 g 每克分子或單位質量之吉勃氏函數 (Gibbs' function per mole or per unit mass)
 g 地心引力 (acceleration due to gravity)
 H 焓 (enthalpy)
 h 每克分子或單位質量之焓 (enthalpy per mole or per unit mass)
 h 波藍克常數 (Planck's constant)
 H 磁場強度 (magnetic field strength)

- 單位面積之熱流 (heat flow per unit area)
- I_m 磁化 (magnetization "magnetic moment per mole or per unit mass")
- j 單位面積之電流 (electric current per unit area)
- K_s 絕熱壓縮 (adiabatic compressibility)
- K 等溫壓縮 (isothermal compressibility)
- k 波爾茲曼常數 (Boltzmann's constant)
- L 長度 (length)
- l 潛熱 (latent heat)
- L 液體 (liquid)
- N 亞佛加德羅常數 (Avogadro's number)
- P 壓力 (pressure)
- \mathcal{P} 動力 (power)
- Q 熱量 (quantity of heat)
- Q 電荷 (electric charge)
- q 每克分子或單位質量之熱量 (quantity of heat per mole or per unit mass)
- R 每克分子之氣體常數或阻力 (gas constant per mole or resistance)
- r, r' 半徑 (radius)
- R_s 放射力 (radiant emittance-emissive power)
- S 熵 (entropy)
- s 每克分子或單位質量之熵 (entropy per mole or per unit mass)
- s 速度 (speed)
- T 絕對溫度 (absolute temperature)
- t 時間 (time)
- U 內能 (internal energy)
- u 每克分子或單位質量之內能 (internal energy per mole or per unit mass)

- u 輻射能之密度 (energy density of radiation)
 V 容積 (volume)
 V 每克分子或單位質量之容積 (volume per mole or unit mass)
 V 蒸汽 (vapour)
 v 速度 (velocity)
 W 工作 (work)
 W 熱力學或然率 (thermodynamic probability)
 w 每克分子或單位質量之工作 (work per mole or per unit mass)
 Y 等溫楊氏模數 (isothermal Young's modulus)
 α 直線膨脹係數 (linear coefficient of expansion)
 α 冷凍性能係數 (coefficient of performance of refrigerator)
 β 容積膨脹係數 (coefficient of volume expansion)
 γ C_p / C_v
 γ 電導性 (electrical conductivity)
 ϵ 輻射放射性 (radiant emissivity)
 ϵ 電熱力 (thermoelectric power)
 ϵ 雙電常數 (dielectric constant)
 η 效率 (efficiency)
 θ 在非絕對溫度標尺之溫度 (temperature on nonabsolute scales)
 λ 熱量傳導率 (thermal conductivity)
 λ 波長 (wavelength)
 μ 湯姆遜電熱係數 (Thomson thermoelectric coefficient)
 μ 化學位勢 (chemical potential)
 μ 朱爾——凱爾文係數 (Joule-Kelvin coefficient)
 ν 頻率 (frequency)
 ν 波遜比率 (Poisson's ratio)

- Π 白爾梯係數 (Peltier coefficient)
 ρ 密度 (density)
 σ 施蒂芬常數 (Stefan's constant)
 σ 表面張力 (surface tension)
 X_m 磁化率 (molar magnetic susceptibility)
 ω 圓周頻率 (circular frequency)

換算因子及常數值

各值之準確度，已足能適應本書之目的者。

$$1 \text{ atm.} = 760 \text{ torr} = 1.01 \times 10^5 \text{ Nm}^{-2} = 1.01 \times 10^5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Nm}^{-2} = 10^5 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$1 \text{ cal} = 4.18 \text{ J}$$

$$1 \text{ N} = 10^5 \text{ dyn} \text{ (} N - \text{ newton 紐頓)}$$

$$1 \text{ J} = 1 \text{ Nm} \text{ (} J - \text{ joule 朱爾)}$$

$$1 \text{ torr} = 1 \text{ mm Hg, 攝氏 } 0 \text{ 度} = 1.33 \times 10^2 \text{ Nm}^{-2}$$

$$\text{光速 } c = 3 \times 10^8 \text{ m sec}^{-1}$$

$$\text{法拉第 } F^* = 9.65 \times 10^4 \text{ C}$$

$$\text{潑藍克常數 } h = 6.62 \times 10^{-34} \text{ J sec}^{-1}$$

$$\text{波爾茲曼常數 } k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J deg K}^{-1}$$

$$\text{亞佛加德羅常數 } N = 6.02 \times 10^{23} \text{ (kg mole)}^{-1}$$

$$\text{氣體常數 } R = 8.31 \times 10^3 \text{ J (kg mole)}^{-1} \text{ deg K}^{-1}$$

$$\text{施蒂芬常數 } \sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ Jm}^{-2} \text{ sec}^{-1} \text{ deg K}^{-4}$$

在標準溫度與壓力 (s.t.p.) 之氣體容積

$$V_0 = 22.4 \text{ m}^3 \text{ (kg mole)}^{-1}$$

致讀者

爲着達成前言中所述綱要之目的起見，茲建議讀者必需具備分開之練習簿，每一問題進行解答時，必須作完善之答案，應視需要作更多之解釋，並將本書點線處未有填列之數字填入練習簿。

當讀者正在一個格子內閱讀時，則應將以下之格子予以蓋住，不得閱讀，直至該一格子之問題已經做成答案，方可閱讀。

最重要者，讀者應將整個問題全部檢討完畢，方能進行次一問題，以期得到清晰之觀念，而免在開始時即發生混淆。

多數問題，條件多已具備，如有需要，可以不按次序解答，若干例外，在書中已特別註明。

詳細參考書籍，已註明於本書卷末。

熱力學，係與 P ， V 及 T 之座標系統有關，此種座標系統，亦將認爲化學系統。

目 錄

譯者序	I
前 言	III
符號，換算因子及常數值	V
致讀者	XI
1. 溫度及狀態公式	1
2. 工作及熱力學第一定律	19
3. 熵及熱力學第二定律	49
4. 統計熱力學	79
5. 熱力學函數及關係	99
6. 熱 機	125
7. 熱量輻射	151
8. 輸送熱量及熱電現象	165
9. 低 溫	181
10. 相之變化及平衡狀況	191
參考資料	218
蒸 汽 表	219
氮 表	220

1. 溫度及狀態公式

應用水，冰及蒸汽三叉點之溫度表。理想氣體與實際氣體之性質。波義爾溫度。化學狀態及其他系統之公式。臨界現象，相對狀態。壓縮性。楊氏模數及熱膨脹係數

【問題】

1. 阻力溫度表
2. 氣體溫度表
3. 溫度度量之誤差
4. 勃刷羅及萬德惠氏 (Berthelot and van der Waals) 氣體之波義爾溫度
5. 自臨界座標計算比容
6. 自己知膨脹求 K 及 β 之狀態公式
7. 勃刷羅氣體之臨界座標
8. 彈性弦 Y 及 α 之導數

1.1 阻力溫度表之金屬絲在 $T^{\circ}\text{C}$ 理想氣體表度量之阻力為 R_T 。

R_T 之阻力如下：

$$R_T = R_0 (1 + \alpha T + \beta T^2) \quad (1)$$

式中 R_0 為在 0°C 之 R_T

$$\alpha = 3.5 \times 10^{-3} \text{degC}^{-1}, \quad \beta = -3.0 \times 10^{-6} \text{degC}^{-2}$$

2 熱力學問題解法

計算在理想氣體溫度表指出 70°C 時阻力表之 θ_r 。

若讀者能解此題，則可與 1.2 核對。

若讀者尙需協助，則可見 1.3。

1.2 相當於理想氣體 70°C 之阻力表溫度為 72°C 。

若讀者已得到此結果，則可進行下一題，否則應自上一格開始進行。

1.3 在理想氣體中 R_r ， R_0 及溫度 T 之關係如下：

$$R_r = R_0 (1 + \alpha T + \beta T^2) \quad (1)$$

則 R_r ， R_0 及在阻力表之溫度 θ_r 之關係為

$$R_r = \dots\dots\dots (2)$$

見 1.4。

1.4 其所求之關係為

$$R_r = R_0 (1 + a\theta_r) \text{ 或 } \theta_r = \frac{R_r - R_0}{aR_0} \quad (2)$$

式中 a 為常數。

R_r 與 θ_r 之間之關係必須為直線者，蓋該表上之溫度係與阻力變化 $R_r - R_0$ 成比例者。

將本題演算完畢，然後與 1.2 核對結果。

若讀者尙需協助者，則可見 1.5。

1.5 由式(1)及式(2)得

$$1 + a\theta_r = 1 + \alpha T + \beta T^2 \quad (3)$$

為計算相當於 $T = 70^{\circ}\text{C}$ 之 θ_r 值，必須知道 a 之值。此 a 值如何求得？

可見 1.6。

1.6 兩溫度計其在冰點與蒸汽(沸)點之溫度相同，蓋此兩點乃用以分格溫度計者。一般而論，不同之物質其各種性質，並不以溫度之變化而以相同之變化率變化者，故在此兩點溫度之外，兩溫度計之指示未必盡同。

讀者將此題完成，然後閱 1.2。

若讀者需要協助者，可見 1.7。

1.7 應用沸點之事實

$$\theta_x = T = 100^\circ\text{C}$$

則(3)式變為

$$1 + 100a = 1 + 100\alpha + 10^4\beta$$

應用已有 α 及 β 之值，則

$$a = 0.0032 \text{ degC}^{-1}$$

式(3)則變為

$$0.0032 \theta_x = \alpha T + \beta T^2$$

當 $T = 70^\circ\text{C}$ 時，則

$$\theta_x = 72^\circ\text{C}$$

再閱下題。

2.1 假定一等容氣體溫度表，係以下法決定一未知之溫度者。

當溫度表係在水之三叉點之溫度，其表內之氣體壓力為 P_3 。該溫度表使之加熱至未知之溫度，其新的氣體壓力則予記錄。以不同 P_3 之值重複此項步驟，則得不同之壓力 P 。

P_3 與 P 之相對值如下：

P_3 , torr	100	200	300	400	500	600
P , torr	1752	3510	5274	7044	8820	10602

試決定在理想氣體表未知溫度 T ，其準確度應在 0.1°K 。

若讀者能解此題，可與 2.2 核對之。

若讀者需要協助者，則可見 2.3。

4 熱力學問題解法

2.2 其所求之溫度 $T = 477.8^\circ\text{K}$ 。

若讀者已得到此結果，則可進行下題，否則再轉回上格，再為開始。

2.3 在理想氣體表之溫度，係以下列關係式所決定：

$$T = \dots\dots\dots$$

轉閱 2.4。

2.4 自一九五四年國際度量衡會議之後，理想氣體溫度表之定義如下：

$$T = 273.16 \frac{P}{P_s}$$

式中 273.16 為水之三叉點溫度，乃該會所同意者。

完成此問題，然後轉至 2.2。

若讀者需要協助，則可見 2.5。

2.5 在溫度表中所用之氣體為實際氣體，其自溫度表中所得之溫度必須自理想氣體性質作校正。

當實際氣體之.....趨於.....，則實際氣體之物理性質就接近於理想氣體矣。

轉閱 2.6。

2.6 當實際氣體之壓力趨於零時，所有實際氣體之物理性質即接近於理想氣體。

此可由實際氣體之公式看出：

$$PV = A + BP + CP^2 + DP^3 + \text{等。}$$

式中係數 A ， B ， C 等只為溫度之函數。故當壓力 $p \rightarrow 0$ ，則

$$\lim_{p \rightarrow 0} PV = A = RT$$

完成此題，轉閱 2.2。

若讀者欲有所協助者，可見 2.7。

2.7 每一對 P_3 及 P 之值，一個溫度

$$T' = 273.16 \frac{P}{P_3}$$

可以計算，並可以 T' 對 P_3 繪成曲線。

在理想氣體溫度表之未知溫度，則為當 $P_3 = 0$ 時之 T' 值，換言之，為在 T' 軸上之交點。

完成本題，並與 2.2 核對答案。

3a.1 由於理想氣體之壓力與在理想氣體溫度表之溫度成比例，

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2}{P_1}$$

故
$$T_1 = \frac{P_1 (T_2 - T_1)}{P_2 - P_1}$$

在一九五四年以前，在冰點與沸點之間，係分成 100°C ，作為溫度表。若 $T_1 = T_i$ (冰點溫度)， $T_2 = T_s$ (沸點溫度)，

$$\begin{aligned} T_i &= \frac{P_i (T_s - T_i)}{P_s - P_i} \\ &= \frac{100}{(P_s / P_i) - 1} \end{aligned}$$

若在氣體溫度表應用實際氣體，在理想氣體溫度表之 T_i ，則以下式表之：

$$T_i = \frac{100}{\lim_{p \rightarrow 0} (P_s / P_i) - 1} \equiv \frac{100}{r_s - 1} \quad (\text{在常數容量})$$

試指出，由於誤差 δr_s 所產生之分數誤差 $\delta T_i / T_i$ 為：

$$\frac{\delta T_i}{T_i} = 3.73 \frac{\delta r_s}{r_s}$$

若讀者已證明此問題，則可進行 3b.1。

6 熱力學問題解法

若讀者需要協助，則可見 3a.2。

3a.2 由於

$$T_i = \frac{100}{r_s - 1}$$

$$dT_i = -\frac{100 dr_s}{(r_s - 1)^2}$$

$$\frac{dT_i}{T_i} = \frac{dr_s}{r_s - 1} = \frac{T_i dr_s}{100}$$

讀者可忽略負號，蓋吾人只對誤差之大小有興趣故也。將最後等式右邊之 T_i 以 T_s 代之，並以 P_s 及 P_i 表之。完成此題，然後轉閱 3b.1。

若讀者需要協助，則可見 3a.3。

3a.3 由於

$$T_i = T_s \lim_{p \rightarrow 0} \left(\frac{P_i}{P_s} \right) = \frac{T_s}{r_s}$$

$$\frac{dT_i}{T_i} = \frac{T_s dr_s}{100 r_s}$$

吾人已知 $T_s \cong 373^\circ\text{K}$ ，故

$$\frac{dT_i}{T_i} = 3.73 \frac{dr_s}{r_s}$$

及小限度變化

$$\frac{\delta T_i}{T_i} = 3.73 \frac{\delta r_s}{r_s}$$

轉閱 3b.1。

3b.1 試指出，若冰點與沸點用作理想氣體溫度表之定點，則在溫度 T 時之分數誤差 $\delta T / T$ 為：

$$\frac{\delta T}{T} = \frac{\delta r}{r} + 3.73 \frac{\delta r_s}{r_s}$$