中華民國建國六十年紀念

現代科學譯叢

譯權所有人：國立編譯館

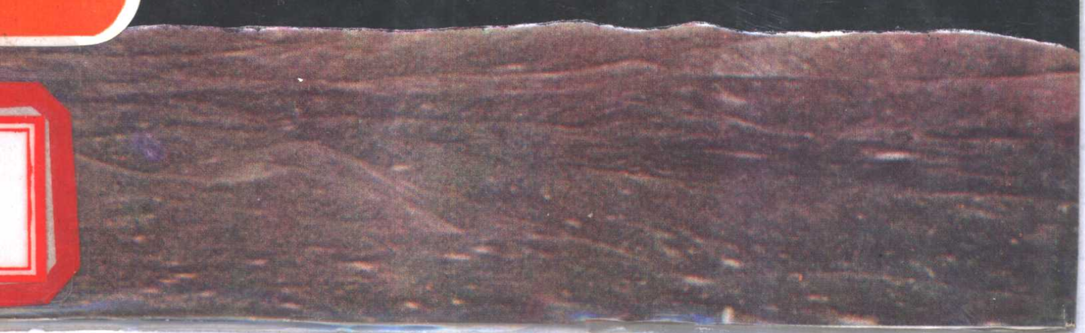
原　著：H. C. Van Ness

譯　者：陳　阿　火

校訂者：蔡　輝　宗

熱力學入門

正中書局印行



現代科學譯叢

熱力學入門

原　著：H. C. Van Ness
譯　者：陳　阿　火
校訂者：蔡　輝　宗

正中書局印行

中華民國六十一年八月臺初版
中華民國六十六年 三月 臺二版

現代科學譯叢　熱力學入門

全一册　基本定價　一元
（外埠酌加運費滙費）

原著者	H C Van Ness
編者	陳阿火
校訂者	蔡耀宗
譯權所有人	國立編譯館
發行人	黎元譽
發行印刷	正中書局（臺灣臺北市衡陽路二十號）
海外總經銷	集成圖書公司（香港九龍油蔴地北海街七號）
	海風書店（日本東京都千代田區神田神保町一丁目五六番點）
	東海書店（日本京都市左京區田中門前町九八番地）

新聞局出版事業登記證　局版臺業字第〇一九九號(6589)化
(1000)

著者序

這本“熱力學入門”是作者在 1968 年春對Rensselaer Polytechnic Institute 五百多位二年級學生所作的一些專題演講稿編寫而成；當初這些講稿並不是準備充作教科書的，其編寫方式自然與教科書有所不同。作者認爲這些講稿作爲課外補充教材，相信對初學者有很大的幫助。

今本諸同樣的原則和目的而將這些講稿收編成集。本書編寫方式力求通俗，但並不落入迂腐老套；因其對象是學生而非專家學者，故編寫之初儘量以通俗的方法來闡釋熱力學基本定律及其應用。讀者們若有興趣可參考其他教科書作深入的探討。

目　　次

第一章

能量不滅定理—熱力學第一定律

1. 何謂熱力學？簡言之，就是研究能量，與其變換的一門學問。我們也可以說熱力學所探討的都是在兩大簡單的定律之內，即熱力學第一定律與第二定律。如果你對這兩大定律有所涉獵的話，就可以知道它們與能量有切身的關係。第一定律是直截了當的敘述。第二定律說得較爲含蓄。第一定律敘述能量是不滅的，第二定律所敘述的也都是在能量不滅的範疇之內。你不必想盡方法來解釋它。它們所敘述的是一個叫做熵（ Entropy ）的量，其用法以後再談，因此我們暫時把它擱在一旁，先來討論第一定律。要討論第一定律，必先對“ 能量 ”二字有所了解。

何謂能量呢？一般人都希望有一個簡潔而明瞭的定義。但你可隨手翻翻化學課本，物理課本或熱力學課本裡的索引欄，並沒有“ 能量的定義 ”，你可能認爲它或許被忽略掉了，而繼續在這些書裡找尋，還是沒有結果。這些書都可以對能量二字

下一定義，但都沒有這樣做，這難道是了不起的秘密嗎？或許作者認爲你已經知道？或是它本身已經非常明顯了？

現在讓我們回到本問題上來討論。無論能量是什麼東西，我們對於它唯一知道的事就是它是不滅的。這是我們相信熱力學第一定律的另外一種說法。那麼，爲何我們相信它？事實上沒有人証明過，反過來說，也沒有人能夠找出它的錯誤在那裡。我們所知道的是它每一時刻都在應用，我們也因爲它爲我們工作而感到高興。然而它爲何要工作？我們不要攪昏了頭，它只不過是自然界的一種奇蹟罷了。能量不滅定律是對自然界如何工作的一項敘述，而不是一項解釋。

雖然我們不知道它爲何工作，但是我們卻可以知道它如何地工作，任何能量不滅定律，都說某些東西不會改變，而使用此定律則須加以計算，我們知道某些東西是固定量，我們只要把它們的變化量加起來計算即可。爲了更清楚地讓你知道這是怎麼一回事，我在此說一個離奇古怪的故事，這是我從現正在加州理工學院任教的諾貝爾物理獎得主一理查．費曼教授得來的，我認爲每個學工程以及學科學的學生都應該讀他的“物理學講義”。

這是一個有關 37 塊方糖，一個小孩和他母親的故事，爲了讓讀者了解當時的佈景，先請你假想這個小孩房間的一角，這個房間有兩扇窗戶，一扇朝西，另一扇朝北，爲方便起見，我們稱西面的爲W窗，稱北面的爲Q窗。而恰好W窗外是一個小池塘，（姑且稱他爲）丹尼斯在房間裡玩耍，他母親不時往內

望一望。有一天小孩要求他母親給他一些木塊玩，她沒有木塊，卻給了丹尼斯37 塊方糖代替，並且警告他不得吃掉它，否則要處罰他。每次她回到房子裡數數，總數都是37塊，同時每塊都完整的。但有一天她數了數，卻只有35 塊，丹尼斯指著一個他所玩的雪茄煙盒，他母親想過去打開它，丹尼斯尖叫道：不要打開。如果他母親要打開煙盒，當然可以辦到，但是她是個聰明的現代化的母親，她不想給孩子一個心理上的創傷，所以她也就不去打開它。

後來，某一天，她仍然看到地面上有37 塊方糖，她把空盒子秤了秤重量是4.34 盎司（譯註：1磅＝16 盎司），她也秤一個方糖重量是0.12 盎司。此時這個聰明的母親就可以速定一個公式來核對方糖的數目：

$$\text{地面上的方糖總數}+\frac{(\text{盒子重量}-4.34\ \text{盎司})}{0.12\ \text{盎司}}=37$$

本公式可以適用一段時期，左邊的總和是37。但有一天此式卻不能適用，有兩塊方糖不見了，當她考慮這個問題時，她注意到W窗是開著的，她往外面注視了一下，知道不見的糖可能溶解在池塘裡。這可要考驗她的聰明才智了，但她曾當過護士，所以知道如何來試驗糖的磅數，因此她在原來的公式裡加了一項，得一新公式如下：

地面上糖的總數＋（盒子重量－4.3 盎司）/0.12 盎司＋K△（△爲池塘裡的糖份）＝37

她親自丟一塊糖到池裡去試驗，以求得比例常數K值。

如此一來，她的公式又可以適用了，算出來的結果仍是37

塊。當她使用本公式的時候，她想到：如果每一項都用其變化量來處理的話，更爲方便，由此觀點，上式又可寫成：

$$\triangle（地面上糖的總數）+\frac{\triangle（盒子重量）}{0.12\ 盎司}+K\triangle（池塘裡的糖分）=0$$

在此，“△”符號代表“………的改變量”。本公式說明假如糖塊是不滅的話，那麼所有糖塊的改變量之和應等於零。本公式可適用一段時期，但是有一天，又不適用了；總和不爲零，卻是－4。四塊糖不見了，這次，這位母親很快地發現，兩個窗子都開著，在她的公式裡卻沒有計算從Q窗丟出去的糖的這一項。她沒有看到外面地面上的糖，卻看到幾隻松鼠在追逐著，她如何追踪外面所發生的事呢？外面有個池塘是夠糟的了，但又有什麼好辦法呢？她的丈夫是一位電機工程師，替她在每個窗子造了一個探測系統，可以計算飛出去的糖，這樣總算爲她解決了問題，以後不必再爲追踪戶外所發生的事而傷腦筋了。現在只要記錄一下越過房間牆壁的數目。這位母親又重新把公式整理一下，得到新的計算公式：

$$\triangle（地面上的糖數）+\frac{\triangle（盒子重量）}{0.12\ 盎司}+經過W窗的數目+經過Q窗的數目=0$$

注意我們沒有把新的兩項加上△，我們不須考慮這兩項有何改變量，它們只代表在核對過程中經過一個界限的東西之數目。事實上，我們可以簡單地分別稱呼此兩項爲W和Q，然後移此兩項至右邊；結果爲：

$$\triangle(\text{地面上的糖數})+\frac{\triangle(\text{盒子重量})}{0.12\ \text{盎司}}=-Q-W$$

你可以發現，我們已愈來愈接近有技術性的項目了。而技術性的項目也因此而開始。同時我們在此介紹幾個名詞。讓我們把注意力縮小至房間，和它的四周圍的牆，這麼一個小空間，在技術上，我們稱爲房子爲系統（ System ），牆壁則變成了境界（ Boundary ），在境界外面的一切事物都稱爲周遭（ Surroundings）。我們可以因周遭太過於複雜而除去它，但我們卻不能忽視它；換句話說，我們可以把公式看做只討論系統。我們所寫公式的最後形式，是把與系統裡有關的改變量放到左邊，而把從系統到外邊的項放到右邊，這才眞正是計算周遭的改變量。我們把Q和W看做一種量，而不是任何東西的改變量。任何不滅定律都必須包括系統與其周遭。由於我們要在境界處計算周遭，我們必須加一些新的東西到不滅定律的範圍內，這雖有點棘手，但一經指出則眞相大白。我們並不期望丹尼斯的任一方糖突然消失於他的房子的一角，而瞬時再出現於他處，即使那是周遭的一部份也不可，爲什麼不？雖然能量不滅定律沒有簡單的說明，但它是無理且沒有意義的，所以我們排拒它，我們亦可以堅持這種「不變」存在於系統和它的局部周遭之間而排拒它。但這時我們又得給「局部」下一定義：它是宇宙的一部分，而與系統發生相互作用，然後我們發現又必須定義「相互作用」（ Interacts ）這名詞等等。

系統及其境界的數學式應避免冗長，同時數學式的使用，

可使科學上任何定律公式化。在此我們不是指糖塊的不滅是科學上的公式，至少目前不是。現在讓我們回頭討論丹尼斯他母親，和37塊方糖。

現在，再做一項新的遊戲，丹尼斯的母親在雪茄煙盒裡倒了一大把的方糖，這次她不用去數它們，但是她還能做遊戲嗎？當然她仍然可以做，她先觀察四周，然後把窗子的計算器歸零即使當Q窗的計算器故障時，這位母親仍可以利用她的公式找出有幾塊方糖被松鼠吃掉了。

再看看其他情形如何，有一位朋友來訪，遞給丹尼斯一袋的凍子豆，他的母親恰好沒看見，這位朋友也沒提起，然而丹尼斯把收下凍子豆當做不合法的，他連一個也沒放在地上，同時也不說他有什麼東西，他母親感到非常奇怪，但是她所知道的只是丹尼斯在雪茄煙盒裡有某些東西而已，她要再試試她的公式，因爲凍子豆成一塊塊的，這可有利於她以後的計算，記住，她並不知道丹尼斯到底有什麼東西，她也沒有必要過去看看。不過她卻有一個問題存在，就是她不知道一塊塊的凍子豆的重量，因此她的公式可以寫成：

$$\frac{\triangle(\text{盒子重量})}{a}=-Q-W$$

她如何求每一塊的重量 a 值呢？只有一法就是利用它的公式，因此她把盒子秤了秤，再把計算器調好，然後再秤盒子重，記錄Q和W，此時 a 是唯一的未知數了，她可利用公式求得 a 值，然後可以用她的公式來核對她的不滅定律。同時她也可以利用

公式中三個因子的任何二個來求得另一個因子。

上述公式只代表一個計算的輪廓，Q和W直接算出，但左邊只能間接求得，很明顯的，計算的次數與盒子重量的改變量有某一函數的關係。

$$\triangle[f(\text{盒子重})]=-Q-W$$

$$\text{在此，}f(\text{盒子重})=\frac{\text{盒子重}}{a}$$

我們可以很清楚地了解到f（盒子重）函數的性質，可以由實驗求得a值——一個唯一的參數，然而我們可以想像得複雜些，函數隨盒子的性質而變，（可能隨著它的電荷或是X光的透過率而變），而不是隨著盒子的重量而變。因此，函數愈來愈複雜，我們才知道不滅定律可以變成如此地困難而且抽象。

能量不滅定律本來比較難理解而且較抽象，因為它並不是單單討論一塊塊東西的不滅，能量並非是以均勻的塊狀出現的，本定律並不是說一個數字的不滅可以代表特定事物的不滅事。讓我們更詳細地討論吧！能量不滅和方塊不滅，或是凍子豆不滅有何相同之處？它們以數學式說明不滅這個觀點卻是相同的；也就是說，以公式計算的，可以包括系統內與其週遭的改變量。然而最簡單、最方便的表達方式是以系統裡所發生的改變量與經過系統境界的數量來表示。這也說明了不滅定律是應用於"局部的"，於是我們可以想像前面所說的方糖不滅，來寫下能量不滅的公式。沒有人看到那些一塊塊的糖，同樣的情形，也沒有人看到能量，系統的能量，和在盒子裡的凍子豆一樣的不

清楚，我們的不滅公式可寫成下式：

△（系統的能量）＝－出去的能量Q－出去的能量W

我們可以假設系統的能量爲系統裡可量取的性質的函數，就像凍子豆是盒子重量的函數一樣。我們無法秤能量，而事先它的函數關係也不知道，我們只能夠猜測系統裡的能量是何種性質的函數，於是我們猜測它可能是溫度、壓力、成分、磁化等的函數。因爲我們知道地不很清楚，故寫下一個不十分肯定的式子：

系統的能量＝U（T、P 等）

在此我們稱U爲內能函數（ internal energy function ），而括弧內所示的某種性質的函數。我們的不滅定律現可改寫如下:

△〔U（T，P等）〕＝－Q－W

這些符號更可簡化，寫成：

$\Delta U = -Q - W$

我們不必花太大精神去注意專門名詞，只簡略地稱U爲內能（ internal energy ），而事實上，我們所知道內能只是其他東西的函數。

Q和W代表經過系統境界的能量，它們以不同的方式經過，不再是經過不同的窗子了。我們分別稱它們爲熱（ heat）與功（ work ），它們均代表特殊的技術上的意義。我們可能對此有點困擾，但目前我們暫時假設已知道且可量取它們。

你或許認爲我已多多少少算是導出能量不滅的公式了。但我只把它寫下，事實上沒有作更進一步的討論，如是則任何人

都能做到的。不論在熱力學教科書裡，對本公式如何寫法，不論畫了多少想像圖，也不論以數學式如何複雜地運用本公式，只要你細心地觀察一下，你就可以發現作者終究是把它寫下來了，並沒有任何定律，可以由我們目前知道的方法導出來。如果我們能夠導出這些公式，那麼這些公式就不算是基本了。我是否已對能量不滅作了解釋呢？還沒有，我一再試著去証明它如何工作，使這個事情看起來更具有眞實性。

對於我的公式，可能有一件事使你感到困擾，那就是在Q和W前面加負號，這個均源自因爲丹尼斯可能是把方塊糖由系統內擲出去，假如方糖是丟進系統裡去，則應加正號。然而公式卻經常寫成：

$$\triangle U = +Q - W$$

這個可能成爲我所說故事過程中的一個偶發事件。熱力學最先是應用在熱機上，熱機是一種輸入熱量，而對外作功的一種機械。而符號只是說明熱量輸入和對外作功均採用正號而已。你也可以寫成你所喜歡的形式，就如，$+Q+W$，$-Q-W$，$-Q+W$，$+Q-W$等四種，你所須注意到的是在Q和W數值之前所附加的對應“正”或“負”號必須一致。我們照一般的寫法寫成：$\triangle[U(T, P_{\text{等}})] = Q - W$

如何來使用這個公式呢？在工程應用上，我們要用此式來求Q或W，或者是假如我們能找出另一公式能建立Q和W的關係，也可同時求Q及W。但假如我們不知道U（T，P等）的函數關係，又如何能用本式呢？我們如何求得函數的數值呢？又如

何來求U是何物的函數？

對於最後一道問題的答案最容易，它可以用狀態（State）來說明，我們說系統內部的狀態是固定的。當內部可量取的性質不再改變時，那麼問題是，爲了使系統的狀態一定，必要求可量取的性質是什麼。這是熱力學最複雜的問題之一———要知道變數是什麼。但求取的唯一方法是靠實驗。我們假設內能和體積都是同樣變數的函數。

如果我們已建立起變數，比方說溫度T或壓力P，那麼應該如何找出U和這些變數的關係呢？這是熱力學第二個難題。我們在求元素分析過程中，必定要用到能量不滅的公式，此點乍看之下，似乎難以置信，但使用下式

$$\triangle[U(T,P)]=Q-W$$

終究是要求Q或W，我們如何能同時求U（T，P）和Q或是W值呢？關鍵在我們不能同時做兩件事情。我們不厭其煩地反覆去做，就像丹尼斯的母親一樣，反覆地試驗她的公式，以求得她未曾見過的凍子豆的重量。這樣做了之後，最後她可以以她的公式，去求一小塊一小塊的不滅，或者求池塘裡的塊數，或是求被松鼠吃掉的數目。除了過程較爲複雜之外，我們同樣地可以適用於能量公式，因爲不只我們從來沒見過能量，同時能量也不是成塊的。

在實驗室裡，我們建立一個小的系統，同時使裡面有所變化，然後求其T、P、Q和W，由此我們可以以各種的T及P值再加上一常數推算出U（T，P）再由△〔U（T，P）〕得

到常數值。我們可以把U（T，P）做成圖表或是公式，但我們必須有這樣的資料，而這些資料是由實驗而得。再者，我們必須有我們所有討論的特殊系統才能求U（T，P）或U（T，P 等）。這些資料已知的話，就可應用下式：

$$\triangle[U(T, P_{等})] = Q - W$$

任何包括同樣的系統的過程，而它也決不是只限於用在求U（T，P 等）的過程而已；如果有這樣的限制，則會使它變成無用武之地。

讓我們假設已知道U（T，P 等），而現在要把我們的能量公式應用到任何不同的過程上去，我們發現一再的使用都沒有問題，但有一天會失去效用。我們重踏丹尼斯母親的覆轍了。我們在以前從沒有找過的地方，如地毯下，池塘裡或其他地方找到了方糖，我們注意到我們的系統裡高度改變了，也許因而改變了它的能量，稍爲做下實驗，我們就可創造出一個位能函數來適用於我們的公式。我們從頭再做一次遊戲時，發現當系統有速度時須在公式加一項動能函數，因此我們把這幾項加進去後，得公式如下：

$$\triangle[U(T, P_{等})] + \triangle[PE(z)] + \triangle[KE(u)] = Q - W$$

上式中，這兩個新函數都是可以量取的。

位能函數 $= PE(z) = mgz$

動能函數 $= KE(u) = \frac{1}{2}mu^2$

在此，z = 高度

m = 質量

g ＝重力加速度

u ＝速度

因此，$\triangle[U(T, P_{等})]+mg\triangle Z+\frac{1}{2}m\triangle u^2=Q-W$可成立。

當我們的公式不能適用時，可以加入新的項來適應，有人可能會反對，認爲這樣做有失公允，而責難我們對能量不滅定律的任意應用，而刻意讓其適應。假如我們加一項“未計算的”或“失去的”到公式裡，則他們所說的可能是對的，但每次在公式之後加入新的項時，我們可以從已知的參數中計算它。我們對方糖的不滅是否亦能如法泡製呢？答案是否定的。假如丹尼斯把方糖搗碎，如何？我們雖然仍然有糖，但不是一塊一塊的，或者可能他吃掉一塊，那麽我們甚至連糖的影子都沒有。

也許我們在考慮元素分析時，還要考慮核子分裂的問題，由愛因斯坦氏所創造出的核能函數項的改變量$-c^2\triangle m$ 仍然可以適用於不滅定律。其中c代表光速，$\triangle m$爲系統裡質量的變化量，因爲系統裡的質量減少，而$\triangle m$爲負値，故前面須加負號。我們的公式因而變成

$$\triangle[U(T, P_{等})]+mg\triangle z+\frac{1}{2}m\triangle u^2-c^2\triangle m=Q-W$$

我們處理了這些問題之後，就可對能量不滅定律，有了數學上的表示方法，但除了用數學方式來表示之外，還有其他方法嗎？我們至此所討論的能量的每一種形式，都是其他變數的函數，如內能函數，位能函數，等皆是，函數只不過是用筆和紙建立起來的，我不能証明函數是否有任何物質的形式存在，