

科學圖書大庫

熱與熱力學

譯者 翁武忠 曹培熙

徐氏基金會出版

科學圖書大庫

熱與熱力學

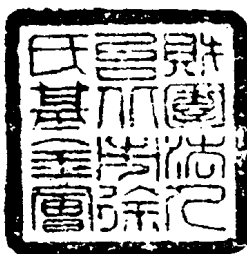
譯者 翁武忠 曹培熙

蔡氏基金會出版

徐氏基金會科學圖書編譯委員會
監修人 徐銘信 發行人 王洪鎧

科學圖書大庫

版權所有



不許翻印

中華民國六十八年三月七日五版

熱 與 熱 力 學

基本定價 4.40

譯者 翁武忠 國立清華大學物理碩士
曹培熙 國立台灣大學理學碩士

本書如發現裝訂錯誤或缺頁情形時，敬請「刷掛」寄回調換。謝謝惠顧。

(67)局版臺業字第1810號

出版者 財團法人臺北市徐氏基金會 臺北市郵政信箱53-2號 電話 7813686號
發行者 財團法人臺北市徐氏基金會 郵政劃撥賬戶第 1 5 7 9 5 號
承印者 大興圖書印製有限公司 三重市三和路四段一五一號 電話 9719739

譯 序

柴曼斯基著的這本“熱與熱力學”，是在國內外都很受歡迎的一本好教科書。這書自出版以後，已經作了四次修訂，本書就是根據最新的第五版翻譯的。本來它就以內容充實、條理清晰而著稱，第五版更作了大幅度的修訂，不但替進一步的深入研究做了妥善的準備，也能做為應用方面的基礎。無論修習物理（尤其有關物性的部門）、化學、工程、或生物學各方面的人們，都適於研讀此書。

由於知識的急劇開發，不論是在學的學生，學術研究的工作者，或從事應用工作的人，都應當養成適用於多種領域的研究態度和能力。在這方面，新書的閱讀是極為必要的。爲了免除文字的障礙，而便於了解吸收，我們又極需要用中文寫成的論著，至少要把外國新的好書及時地譯成中文。

我們（譯者）過去常在一起討論讀書的心得、教學的經驗，對上面這些事實感受殊深。以前我們都曾爲徐氏基金會譯過其他的書，在前年看過本書第五版之後，深覺此書頗值得譯介，便商得徐氏基金會的合作，從事本書的逐譯。如今我們分別在美國石溪（翁）和台灣大學（曹）修習博士課程，短時間內不克再行合作，但我們爲國內科學生根、學術教育貢獻一己心力的願望是越來越強的，謹以本書作爲進一步貢獻的起點。

譯者謹誌

民國六十年三月

原序

“熱與熱力學”的初版在三十年前問世時，是為準備從事物理、化學和工程學之各部門等方面工作的學生們編著的。當時把這書設計為大二用書，至多為大三適用的，而且是要做為對熱力學的原理和內容之入門書籍。為了這樣的目的，就從溫度和熱量這類最基本的觀念出發，由實驗事實和工程經驗，建立起熱力學諸定律，也介紹熱力學在物理、化學，工程上的應用，而這三種學界的應用之介紹篇幅約略相等。

在後來幾次修訂版裡，原來的這目標仍保持着，但比較注意數學、物理和物理化學等方面的學生之需要，與工程有關的資料，只作少量改變。由於1966年有此書的工程版“基本工程熱力學”(Basic Engineering Thermodynamics)出版，而且有許多物理學教師認為在熱學課程中亟應加入動力論和統計力學的部份教材，所以目前這次修訂版跟從前的四版有顯著的差別。只有熱機和冷凍機操作上要用的少許工程原理還保留着。有關熱之對流傳播和熱交換機之分析的詳細內容都刪除了。在它們的原有位置上，換成了討論動力論基本原理的一章；此外另有一章及若干節討論理想氣體、金屬中之電子氣體、振動點陣和晶體內之順磁子系統等的統計力學。

本書的觀點仍然很明顯是熱力學的。熱力學是基本脈絡，統計方法只是用以提供不在熱力學範圍內的資料：例如物態方程式和熱容量的隨溫變化，並就藉絕熱去磁產生低溫和核磁子系統中負溫度之造成等過程，提供較深入的分析。熱力學第二定律仍然看成是由熱機和冷凍機的操作經驗推廣得出的。藉着 Turner, Pippard, Landsberg 等人的論著中提出之簡單的非數學的方法，顯示絕熱面的存在是熱力學第二定律之克爾文——普郎克陳述之直接推論。接着導出絕對溫度和熵函數的存在，而不需引用 (Caratheodory 的高深數學技巧。

低溫物理學並非只含在一章之內。有關的圖表上之新數據，是最近在 0° 到 300°K 的範圍內測定的值。就像在以前各版一樣，本書強調這學科的實驗面。用單獨的一章討論導體的超導性和液氦 II 的超流性，以強調這兩種現象的平行性。此外還論及這兩種現象方面，最近在實驗上和理論上的進展，目的是至少能告訴學者當前這些快速發展的學域中進行着什麼研究。結果就使這第五版顯得比較艱深些；不過，只要學過一年大學物理學和一年微積分，就可以了解本書內容了。

Mark W. Zemansky

記號說明

印刷斜體大寫

<i>A</i>	面積
<i>B</i>	第二維里係數
<i>C</i>	熱容量；居里常數
<i>D</i>	德拜函數
<i>E</i>	電場強度；能量
<i>F</i>	黑氏函數
<i>G</i>	吉氏函數
<i>H</i>	焓
<i>I</i>	電流；核量子數
<i>J</i>	電子量子數
<i>K</i>	導熱率；平衡常數
<i>L</i>	長度；潛熱
<i>M</i>	磁化強度；質量
<i>N</i>	分子數
<i>P</i>	壓力；極化強度
<i>Q</i>	熱量
<i>R</i>	普通氣體常數；電阻；半徑
<i>S</i>	熵
<i>T</i>	克氏溫度
<i>U</i>	內能
<i>V</i>	體積
<i>W</i>	功
<i>X</i>	廣義位移
<i>Y</i>	廣義力；楊氏係數

印刷斜體小寫

<i>a</i>	一種因次；也代表 gM_rH/kT
<i>b</i>	一種因次；一個常數
<i>c</i>	克分子熱容量；光速
<i>d</i>	微分符號
<i>e</i>	自然對數底；電子電荷
<i>f</i>	克分子黑氏函數；可變量
<i>g</i>	克分子吉氏函數；朗德 <i>g</i> 因子；簡併度
<i>h</i>	克分子焓；普郎克常數
<i>i</i>	汽壓常數
<i>j</i>	價數
<i>k</i>	波耳茲曼常數
<i>l</i>	每克或每克分子的潛熱
<i>m</i>	分子或電子的質量
<i>n</i>	克分子數；量子數
<i>p</i>	分壓；動量
<i>q</i>	每克分子的熱量
<i>r</i>	半徑；個別反應數
<i>s</i>	克分子熵
<i>t</i>	攝氏溫度；經驗溫度
<i>u</i>	克分子內能；輻射密度
<i>v</i>	克分子體積
<i>w</i>	分子或波的速率
<i>x</i>	空間坐標；克分子分率
<i>y</i>	空間坐標；分數

IV

Z 電荷；配分函數；壓縮係數

z 空間坐標

書寫體大寫

B 磁感應強度

$\mathcal{E}$ 電動勢

$\mathcal{F}$ 張力；力

$\mathcal{H}$ 磁場強度

m 分子量

n 負逆溫度

ρ 輻射率

γ 表面張力

表示單位的記號

cm 厘米

s 秒

deg 度

atm 大氣壓

A 安培

C 庫侖

H_L 赫茲（每秒週數）

J 焦耳

N 牛頓

O_s 奧斯特

V 伏特

W 瓦特

特殊符號

N_A 亞佛加德羅常數

δ 非恰當微分

N_F 法拉第常數

T^* 極溫度

希臘字母

α 線脹率

β 體脹率； $1/kT$

γ 熱容量比；熱容量中的電子項

Ω 熱力學機率；立體角

δ 磁離子的能量

Δ 有限差

ϵ 反應度；分子能量

η 熱效率

θ 理想氣體溫度；角度

Θ 德拜溫度

κ 壓縮係數

λ 波長；拉格朗日乘數；穿透深度

μ 焦耳·克爾文係數；分子磁矩；化學勢

ν 分子密度；頻率；計量化學係數

π π 珀耳帖係數

ρ 密度（單位體積的質量）

σ 湯姆遜係數；斯忒藩·波耳茲曼常數

τ 時間；週期

ϕ 角度；溫度的函數

φ 相數

ω 演繹係數；角速率

χ 磁化率

ξ 相干長度

目 錄

序

記號說明

目錄

第一章 溫度

1-1	宏觀觀點	1
1-2	微觀觀點	2
1-3	宏觀與微觀的對比	2
1-4	熱力學的範圍	3
1-5	熱平衡	4
1-6	溫度的觀念	6
1-7	溫度的測量	8
1-8	溫度計的比較	11
1-9	氣體溫度計	13
1-10	理想氣體溫標	15
1-11	攝氏溫標	17
1-12	電阻計溫學	19
1-13	溫差電偶	20
1-14	國際實用溫標	21

第二章 簡單熱力學系統

2-1	熱力平衡	24
2-2	純物質的PV圖	26

2-3	純物質的 $P\theta$ 圖	28
2-4	$PV\theta$ 面	30
2-5	物態方程式	30
2-6	物態的微量變化	32
2-7	數學定理	34
2-8	張緊的金屬線	37
2-9	表面膜	38
2-10	可逆電池	39
2-11	順磁質固體	41
2-12	內含量與外延量	42

第三章 功

3-1	功	46
3-2	準靜態過程	47
3-3	靜流體系統的功	48
3-4	PV 圖	49
3-5	功與路徑有關	50
3-6	準靜態過程的功	51
3-7	金屬線、表面膜和可逆電池的功	53
3-8	改變磁性固體的磁化強度時所作的功	55
3-9	綜述	58
3-10	複系	58

第四章 熱和第一定律

4-1	功與熱	64
4-2	絕熱作功	66
4-3	內能函數	68
4-4	第一定律的數學構式	69
4-5	熱的觀念	71
4-6	第一定律的微分形式	72
4-7	熱容量及其測定	74
4-8	水的熱容量；卡路里	77
4-9	靜流體系統方程式	78

4-10	熱的準靜態流動；熱庫	80
4-11	熱傳導	81
4-12	導熱率	83
4-13	熱對流	86
4-14	熱輻射；黑體	86
4-15	克希荷夫定律；輻射熱	88
4-16	斯忒藩一波耳茲曼定律	90

第五章 理想氣體

5-1	氣體的物態方程式	99
5-2	氣體的內能	103
5-3	理想氣體	106
5-4	熱容量的實驗測定	108
5-5	準靜態絕熱過程	110
5-6	量取 γ 值的Clément與D'esormes法	113
5-7	Rüchhardt 量 γ 的方法	114
5-8	Rüchhardt 方法的改進	116
5-9	縱波的速率	118

第六章 理想氣體動力論

6-1	微觀觀點	130
6-2	理想氣體的物態方程式	131
6-3	分子速率的分佈	137
6-4	馬克士威速率與溫度	141
6-5	能量的均分	145

第七章 熱機、冷凍機與第二定律

7-1	功與能的相互轉變	150
7-2	斯特靈機	152
7-3	蒸汽機	154
7-4	內燃機	156
7-5	第二定律的克爾文—普郎克陳述	160
7-6	冷凍機	162

7-7	克爾文—普郎克與克勞修司陳述的相當性	167
-----	--------------------------	-----

第八章 可逆性與克氏溫標

8-1	可逆性與不可逆性	172
8-2	外界的與內在的熱不可逆性	173
8-3	內在的力學不可逆性	174
8-4	外界的與內在的熱不可逆性	175
8-5	化學不可逆性	175
8-6	可逆性的條件	176
8-7	可逆絕熱面的存在	177
8-8	δQ 的可積分性	180
8-9	λ 的物理意義	184
8-10	克氏溫標	186
8-11	理想氣體溫度與克氏溫度的相等性	188

第九章 熵

9-1	熵的觀念	193
9-2	理想氣體的熵	195
9-3	TS 圖	197
9-4	卡諾循環	200
9-5	熵的可逆性	202
9-6	熵與不可逆性	203
9-7	熵與非平衡狀態	207
9-8	熵值增加原理	209
9-9	熵值原理的工程應用	211
9-10	熵與不可用的能量	213
9-11	熵與無序	215
9-12	熵與方向；絕對熵	216
9-13	熵流與熵的產生	217

第十章 統計力學

10-1	基本原理	226
10-2	平衡分布	229

10-3	A 和 β 的意義	233
10-4	配分函數	236
10-5	理想單原子氣體的配分函數	239
10-6	能量的均分	241
10-7	功與熱的統計解釋	243
10-8	無序、熵與訊息	245

第十一章 純物質

11-1	焓	250
11-2	黑氏和吉氏函數	253
11-3	兩個數學定理	257
11-4	馬克士威爾方程式	258
11-5	TdS 方程式	261
11-6	能量方程式	266
11-7	熱容量方程式	268
11-8	常壓力時的熱容量	271
11-9	熱膨脹係數	273
11-10	壓縮係數	277
11-11	等容熱容量	281
11-12	非金屬晶體的統計力學	283
11-13	晶體的頻譜	288
11-14	金屬的熱性質	295

第十二章 相轉變；液體及固態氦

12-1	焦耳—克爾文效應	312
12-2	焦耳—克爾文效應和氣體的液化	315
12-3	一階轉變；克來珀龍方程式	322
12-4	昇華；克希荷夫方程式	325
12-5	汽壓常數	328
12-6	汽壓測量	334
12-7	汽化	335
12-8	臨界態	342
12-9	熔解	346

12-10	高階轉變	350
12-11	液態和固態氦	356

第十三章 專題

13-1	張緊的金屬線	370
13-2	表面膜	370
13-3	可逆電池	373
13-4	燃料電池	375
13-5	平行板電容器中間的介電質	376
13-6	壓電效應	378
13-7	熱電現象	382
13-8	導體中電流及熱流共存現象	384
13-9	塞貝克和珀耳帖效應	386
13-10	湯姆遜效應和克爾文方程式	388
13-11	溫差電冷	391
13-12	光子系統的性質	392
13-13	波色—愛因斯坦統計對光子的應用	394
13-14	光測高溫計	397
13-15	維恩定律和斯忒藩—波耳茲曼定律	399
13-16	輻射壓力；黑體輻射為熱力學系統	403

第十四章 順磁性，低溫學，負溫度和第三定律

14-1	原子磁性	415
14-2	磁性離子子系統的統計力學	418
14-3	磁性離子子系統的磁矩	423
14-4	磁性離子子系統的熱性質	428
14-5	用離子去磁法產生極低溫度	432
14-6	低溫測溫法	441
14-7	磁性冷凍機	447
14-8	磁性原子核的極化	448
14-9	核去磁產生微度溫度	453
14-10	負克爾文溫度	456
14-11	Pound, Purcell 和 Ramsey 的實驗	460

14-12	負溫度的熱力學	462
14-13	熱力學第三定律	465

第十五章 超流體和超導電性

15-1	液態氦 II 的超流體	476
15-2	噴泉效應	479
15-3	第二種聲	482
15-4	第四種聲	487
15-5	蠕動膜；第三種聲	489
15-6	超流體的其他效應	491
15-7	He' 在超流體 He' 中的運動	495
15-8	超導電性的過度溫度	496
15-9	第一型超導體的磁性	500
15-10	第一型超導體的熱容量	505
15-11	能量差	510
15-12	第二型超導體	513

第十六章 化學平衡

16-1	道爾頓定律	519
16-2	半透膜	520
16-3	吉布斯定理	521
16-4	惰性理想氣體混合物的熵	522
16-5	惰性理想氣體混合物的吉氏函數	524
16-6	化學平衡	526
16-7	非平衡狀態的熱力學描述	527
16-8	化學平衡的條件	529
16-9	力學穩定性條件	531
16-10	相的熱力學方程式	533
16-11	化學勢	535
16-12	反應度	537
16-13	反應平衡的方程式	540

第十七章 理想氣體反應

17-1	質量作用定律	546
17-2	平衡常數的實驗測定	547
17-3	反應熱	550
17-4	能斯特方程式	553
17-5	親和性	556
17-6	平衡的移動	560
17-7	平衡中的反應氣體之熱容量	562

第十八章 複相系

18-1	複相系的熱力學方程式	567
18-2	無化學反應時之相律	568
18-3	相律的簡單應用	572
18-4	有化學反應時之相律	576
18-5	組成數的決定	581
18-6	平衡的移動	585

附錄A 物理常數值

附錄B 黎曼 $Zeta$ 函數

參考書目

習題答案

索引

第一章 溫 度

I - I 宏觀觀點

物理學中任何一門的研究起點，都是把空間一有限區域，或物質的一個有限部份，與它的環境分開。這個（在想像中）被分出來，為我們所注意的部份，稱為“系統”（system）；在系統之外，卻對系統行徑有直接影響的一切事物，則叫做“環境”（surroundings）。選定系統後，第二步就是要用某些量，描述這個系統，那些量則是對系統行徑、或系統與環境之交互作用的討論有幫助的，也許是對行徑與交互作用的討論都適合的。一般說來，有兩種觀點可用於討論，那就是宏觀的（macroscopic）觀點，和微觀的（microscopic）觀點。

我們就以汽車引擎的汽缸所含的物質，做為“系統”的例子。化學分析會告訴我們，在爆發之前，這系統是空氣和碳氫化合物（烴類）的一種混合物；而在這混合物被引燃之後，這系統就成為可用某些化合物的名稱記述的燃燒產物。關於這些物質之相對含量的陳述，便是對這系統之組成（composition）的描述。在任何時刻，剛剛被描述過組成的系統，會佔有某個體積，這體積的大小，則決定於汽缸活塞的位置。這體積很容易量得，而在實驗室裡，還可以藉一種和活塞併用的器具，把所量的數據，自動地記錄下來。在描述我們所選的這系統時，另一個不可少的量，就是汽缸中之氣體的壓力。爆發之後，壓力頗大；排氣之後，壓力就變小。在實驗室裡，我們可以用壓力計（pressure gauge）量取壓力的變化，並且在引擎操作時，作自動記錄。最後，還有一個不可少的量，沒有它，就不能對引擎的操作，建立一番適當的觀念。這個量是溫度；我們會看到，在許多狀況下，它可以像另兩個量一樣簡單地量出來。

我們用了四個量：組成、體積、壓力和溫度，來描述汽車引擎的汽缸裡的材料。這些量指示該系統的“整體特徵”（或稱為“大尺度的性質”），而做成宏觀的描述。因此，它們被稱為宏觀坐標（macroscopic coordinate）。當然，對於其他系統之性質作宏觀描述所需的量，和這些不同；但

是，通常所用的宏觀坐標，都有下列共同的特性：

1. 它們不涉及與物質結構有關的特殊假設。
2. 作宏觀描述時，只須用到少數幾個坐標。
3. 它們或多或少地，是由我們的感官知覺聯想到的。
4. 通常，它們是可以直接量度的。

總而言之，對一系統的宏觀描述，涉及該系統一些可量度的基本性質之詳細說明。

I-2 微觀觀點

從統計力學 (Statistical mechanics) —— 它常被稱為統計熱力學 (Statistical thermodynamics) —— 的觀點來看，我們認為一個系統是由龐大數目的分子所組成，每個分子都能存在於一組能量為 $\epsilon_1, \epsilon_2, \dots$ 的狀態中。我們假定分子與分子間，只有藉碰撞或超距力 (forces at a distance)，才有交互作用。這分子系統可以想像成與外界隔絕的，有些時候，也可以看成是嵌入一組相似系統（或稱為“系綜 (ensemble)”）中的。用這樣的觀點時，須應用機率 (probability) 的觀念，而把系統的平衡狀態假定為具有最高機率的狀態。基本的問題則是要求出：當達到平衡時，每個分子能量狀態中之分子數 [我們稱之為狀態的“居數” (population)]

因為我們將在第十章對統計熱力學，作比較詳細的討論，所以無需在此處深究這問題。不過，很顯然地，對一個系統作微觀描述時，會涉及下列特徵：

1. 要對物質結構做一些假設，例如，假定分子的存在。
2. 必須詳述許多量。
3. 所說明的量，並非由我們的感官知覺聯想得到的。
4. 這些量無法測定。

I-3 宏觀與微觀的對比

雖然這兩種觀點看起來迥然不同，而且無法相比擬，但是它們之間還是有關係的；而且當我們分別採用這兩種觀點，以研究同一系統時，它們應當導致相同的結論。這兩種觀點間的關係，繫於這樣的事實：那少數幾個可直接測定，而其詳情構成宏觀描述的性質，實在是鉅大數目的微觀特性在一段