

科學圖書大庫

工程熱力學

著者 李超北

徐氏基金會出版

科學圖書大庫

G ch R L X
工 程 熱 力 學

著者 李超北

徐氏基金會出版

徐氏基金會科學圖書編譯委員會

監修人 徐銘信

發行人 石開明

科學圖書大庫

版權所有



不許翻印

中華民國七十年六月九日三版

工程熱力學

基本定價 3.80

著者 李超北 美國密其根大學工程碩士
新埔工專教授兼教務主任

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

局版臺業字第1810號

出版者 臺北市徐氏基金會 臺北市郵政信箱 13-306 號

發行者 臺北市徐氏基金會 郵政劃撥帳戶第 15795 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 9221763
.9446842

電話 9719739

緣 起

本書編纂之目的在於：(1)使學生了解熱力學之基本原理，第一及第二定理，與物質之特性等。(2)熱力學對於工程系統之應用。前六章說明基本原理部份，一開始時，即引進微粒研究之概念，以與傳統之整體研究，並行討論，以期學生能更深刻了解能、溫度、熵等之基本性質。然有關公式之誘導仍循整體研究以求之。對於熱力學之應用於工程系統，尤為重要之課題，本書後八章均討論之。

第一章討論熱力學上一般應用之名辭及其基本定義。第二章即講敘熱力學第一定理，及其應用。在進入第二定理之討論前，第三章先介紹簡單物質及常用媒質之特性圖表。而第四章則以微粒研究說明熵，使學生對熵之基本性質了解，然後再由熵以說明第二定理。第五章則以整體研究導出求熵之公式，並講敘第二定理之應用。第六章則補充第三章對物質特性作一較詳盡之分析，從而奠定一般熱力學之基礎，進而可作對工程系統應用之討論。

第七、八章分敘蒸汽及氣體之動力循環，包括往復式熱機及渦輪機之熱力分析。第九章叙反動力循環即冷凍與熱泵之有關之分析。第十章討論混合物，並說明大氣中含水份情況以及空氣調節之情況。第十一章說明有關燃燒之分析，熱力值，燃燒溫度以及化學平衡常數及其應用等。第十二章說明平衡之一般原則，尤注重相平衡法則。第十三章簡介壓縮流動，討論噴嘴之分析，超音速流動之一般情況及突震之分析，並舉一超音速純噴氣引擎分析之實例。第十四章簡叙熱傳遞之簡單分析，在另開有「熱傳導」一課時此章可以不必講授。

此外附錄所載物質性能圖表及有關數值，均所以方便學子分析者，附錄 A 為單位變換及有關常數，附錄 B 為物質特性圖表，附錄 C 為有關熱傳遞應用之特性。

坊間有關熱力學之課本，多為譯本。著者教授工程熱力學逾二十年，不揣簡陋，編撰此書，因時間匆促，誤漏難免，不妥之處，敬祈指正。

著 者

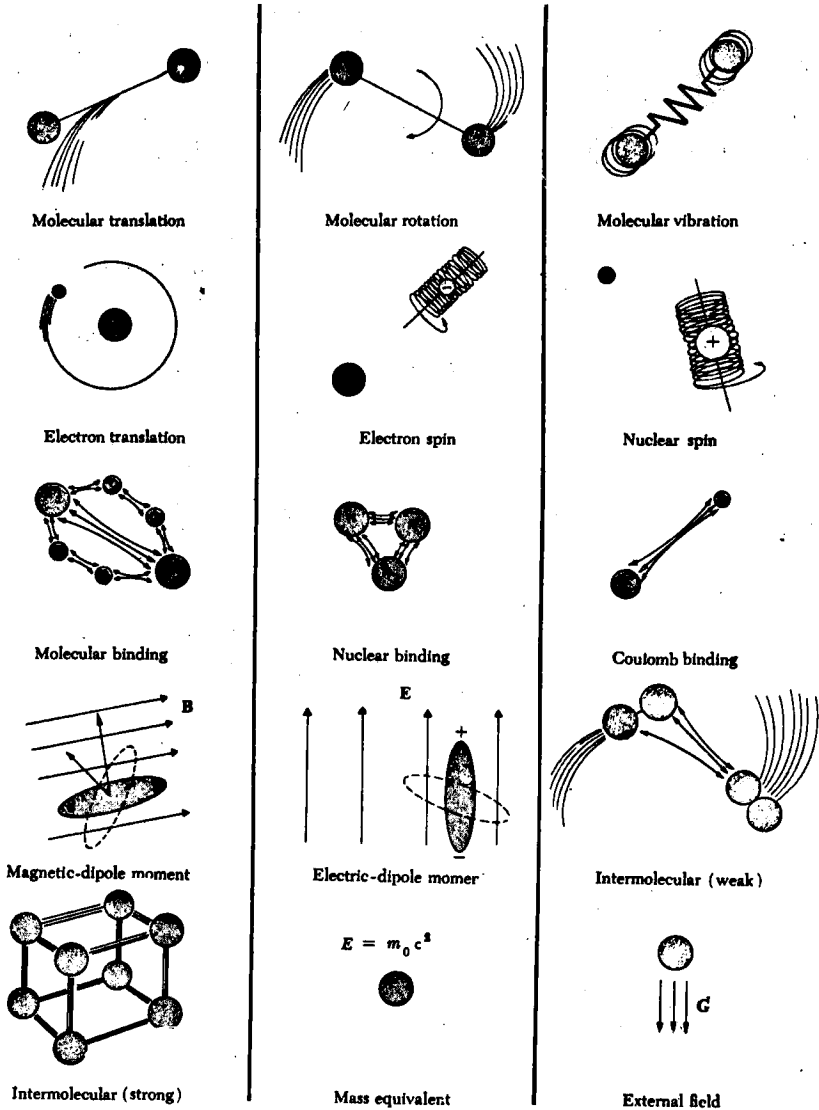


圖 1-1 內能之各種型式——微粒運動之型態

目 錄

第一章 總 論 1	第四節 其他熱力特性..... 40
第一節 熱力學之特性..... 1	第五節 完善氣體..... 42
第二節 觀念之形成及發展..... 2	第六節 簡單磁力性物質..... 44
第三節 系統..... 2	第四章 熵及熱力學第二定理 48
第四節 能量..... 3	第一節 第二定理之精粹..... 48
第五節 特性、情態、及變化過程..... 4	第二節 可允許之量子情態..... 49
第六節 交換能..... 5	第三節 量子情態之或然率..... 50
第七節 溫度..... 8	第四節 熵..... 51
第二章 熱力學第一定理 13	第五節 趨近平衡情態..... 54
第一節 能之保守性..... 13	第六節 第二定理之其他說法... 56
第二節 功之數種型態..... 14	第五章 第二定理之運用 60
第三節 熱功當量..... 16	第一節 整體研究之熵..... 60
第四節 封閉系統中第一定理及其應用..... 17	第二節 溫度之熱力學定義..... 61
第五節 開啓系統..... 20	第三節 壓力之熱力學定義..... 63
第六節 管制體積系統分析之舉例..... 23	第四節 整體研究求熵法..... 65
第三章 簡單物質之情態 35	第五節 可逆及不可逆變化過程..... 68
第一節 情態假設及簡單物質... 35	第六節 封閉系統熵之分析..... 70
第二節 可壓縮物質之一般性質..... 36	第七節 熱力學壓力溫度與通常壓力溫度相等之證明... 74
第三節 特性圖表..... 38	第八節 第二定理應用於能交換系統..... 77
	第九節 熱力溫度與絕對零度... 79
	第十節 管制體積系統熵之分析

.....	80	第三節	布雷吞循環及其增益設 施.....	142
第六章 情態之熱力分析	88	第四節	中間冷卻、重熱、再生 循環舉例.....	145
第一節 引言.....	88	第五節	空氣標準奧圖循環.....	148
第二節 完善氣體之情態公式.....	88	第六節	空氣標準狄塞耳循環.....	149
第三節 實際氣體之情態公式.....	94	第七節	往復機之改進及其他循 環.....	151
第四節 液體之情態公式.....	97	第八節	推力系統.....	152
第五節 情態之微分方程式.....	99	第九節	直接轉換成動能之系統	155
第六節 麥威爾公式.....	101	第九章 冷凍	161	
第七節 簡單可壓縮物質之比熱	103	第一節 反動力循環.....	161	
第八節 克佩蓉公式.....	106	第二節 反布雷吞循環.....	162	
第九節 朱爾湯生係數.....	107	第三節 蒸汽壓縮之冷凍循環.....	164	
第十節 實際氣體焓熵之分析.....	109	第四節 真空冷凍系統.....	168	
第十一節 水蒸汽特性計算舉例	111	第五節 吸收型冷凍循環.....	169	
第十二節 簡單磁性物質之熱力 特性.....	115	第六節 氣體之液化.....	172	
第七章 蒸氣動力循環	120	第七節 媒質之性質.....	173	
第一節 模式變化.....	120	第八節 穩定流動之壓縮過程.....	175	
第二節 欒琴循環.....	121	第十章 混合物	179	
第三節 重熱循環.....	124	第一節 混合物之說明.....	179	
第四節 再生循環.....	125	第二節 獨立物質之混合.....	181	
第五節 水蒸汽之應用於暖房及 加工.....	129	第三節 完善氣體之混合.....	184	
第六節 媒介質之討論及雙媒質 循環.....	131	第四節 實際氣體之混合.....	188	
第七節 核動力循環及其他.....	132	第五節 完善氣體與蒸汽之混合	190	
第八章 氣體動力循環	138	第六節 大氣.....	192	
第一節 氣體循環之優點.....	138	第七節 大氣濕度之量度.....	195	
第二節 氣渦輪機循環.....	139	第八節 空氣調節.....	200	
		第十一章 燃 燒	209	

第一節	有關之化學觀念	209	第六節	噴嘴設計	269
第二節	燃燒之分析	210	第七節	一般之分析	271
第三節	標準能及焓	212	第八節	阻塞流動	275
第四節	化學作用熱及熱力值	213	第九節	空氣噴嘴	277
第五節	燃燒舉例及計算	214	第十節	水蒸汽噴嘴	279
第六節	絕對熵及熱力學第三定 理	219	第十一節	震波	281
第七節	第二定理之應用	221	第十二節	壓縮流動中摩擦及熱 傳遞之影響	286
第八節	化學作用之平衡	222	第十三節	壓縮流動例題	287
第九節	平衡常數	223	第十四章	熱傳遞	298
第十節	平衡計算之舉例	227	第一節	基本概念	298
第十二章	平 衡	236	第二節	熱傳導速率之公式	299
第一節	一般分析	236	第三節	穩定情態單向熱傳導	300
第二節	相平衡	236	第四節	隨時間變化之熱傳導	307
第三節	電化位能之求法	238	第五節	對流	309
第四節	完善氣體混合物之電化 位能	241	第六節	無尺度係數之分析	311
第五節	吉布相法則	243	第七節	對流熱傳遞之舉例	314
第六節	兩組成混合物之相平衡	245	第八節	散熱翅	319
第七節	不起化學作用氣體對飽 和蒸汽壓力之影響	249	第九節	熱交換器	322
第八節	燃料電池之分析	251	第十節	輻射	328
第十三章	壓縮流動簡介	254	附錄	335
第一節	單向穩定流動	254			
第二節	動量原理	255			
第三節	動量原理之應用	258			
第四節	壓縮流動中之靜點	262			
第五節	音速、馬克數及壓縮流 動中之分區	265			

第一章 總 論

第一節 熱力學之特性

熱力學為討論能及能變換之科學，因之其討論對象恆為物質 (matter) 及物質間之相互作用 (interactions)。每一技術系統無不牽涉物質，而熱力學之分析對於工程遂極形重要。熱力學早期之研究在蒸汽機之運用，其後逐漸擴展至其他熱機，更進而至反熱力機如冷凍機等之運用，而工程熱力學 (Engineering thermodynamics) 討論各式熱機，冷凍機，空氣調節機，燃燒，流體之壓縮及膨脹，以及應用物質或媒介之性能等。

熱力學之中心觀念為能，能之不生不滅構成分析之始點。另一中心觀念為熵，熵可指示一種變化之是否可能。增加或減少熵，對於變化過程研究，極為重要，譬如在絕熱系統中，熵不可減少。此種基本觀念之熟識與據之而推演，乃為熱力學研習之最基本者。

物質之構成係由極多量之分子，原子，電子等所構成，每一份子均有不同形式之能，此項研究由各微細粒子之能，利用統計學之法則而求出物質之能者，稱為微粒研究 (microscopic study)。因一克摩爾物質中有 6×10^{23} 分子，依此計算極為複雜。余等討論之傳統式 (classical) 熱力學係對物質整體平均性能之研究 (macroscopic study)。微粒研究雖為基本之研究，然因其結果與整體研究所得者，不相衝突，故吾人可循較簡單之整體研究，以探討許多工程問題之解答。然微粒研究之基本知識，可加深問題之了解，故本書除依傳統之研究外，並儘量補充以微粒研究。

由熱力學之研究中，可推出物質有關之各種特性 (property) 並根據已知者推測未知。在統計力學 (statistical Mechanics) 中，需要微粒之研究，在動力理論 (Kinetic theory) 中，假設分子運動之各種型態 (mode) 均產生相同之能，因之計算綜合之能時簡單許多。歷史上此三種理論，係基於不同基礎分別發展。然利用微粒研究之觀念於熱力學，使三者之研究可立於同一基礎 (即同由最基層組成份子出發研究)，而彼此之關係可愈益明顯

，而研究結果可以互相對證。

第二節 觀念之形成及發展

科學之研究，首重觀測，蓋宇宙之現象恆有重複性，譬如日之東升西墜，石之沈於水底等。解釋自然現象，需先有構想，因之觀念為科學研究之基礎。初步構想之觀念（或概念）未必即為正確，需加以實證。實際之景象，常極繁雜，而為研究之便利計，僅取其重要部份，製為模型（model）細微末節均予省略，因之可就模型加以實驗，以印證構想之觀念。而模型實驗觀測之結果，如能一致，而可以相當之數學言辭或方程式表出之，遂成為定理（Law）。故定理有時因實驗技巧之進步，而需修正或推翻。譬如有關力學之最早研究，基於凱普勒（Kepler）由星球對日運動所獲之定理。牛頓由此定理推演至一般運動，而獲得所謂牛頓運動三定理。然現代實驗技巧之進步，可知牛頓定理不過係愛恩司坦（Einstein）相對論中一特殊之情況。（即運動速度甚低於光速時，牛頓定理始可應用）。在熱力學之研究中，亦有類似情況，最早時，熱設想為貯藏於物質中者，謂之熱力理論（caloric theory），此項構想在百年以前即已摒棄，然受此項概念之影響，仍有時防碍熱力學之研究。

在很多科學之嶺域中，構想觀念恆與日常生活習慣相近，困難部份在如何以數學語言表出之。然熱力學之研究則反是，數學常不太困難，而觀念之正確把握，對初學者恆有困難，對於以後之發展，即研究過程，尤需了解。

第三節 系 統

系統可視為分析或研究之主題（subject），由研究者決定之。系統可能為一定量之物質，或空間中一固定區域以備研究其中所遭逢之情況。此定量物質或固定區域，均有一邊界，此邊界可能為移動者，亦可能為構想（fictitious）者。

如系統係指某固定物質，則在邊界處不可能有物質流出或流入，此系統常稱之為封閉系統或定量系統或管制質量系統。如系統係指空間一固定區域，則可能有物質由邊界處流入或流出，或同時流入流出，此項系統稱為開啓系統，或管制體積系統（control volume system），其邊界稱為管制面（control surface）。為示明一系統，常於其邊界處畫一封閉綫，綫內示系統，其外表示所有在系統以外者，謂之鄰近（surroundings）或環境（environments）。為解釋清楚，對於系統，需清楚說明其為某固定物質，或某固

定區域，此項系統之定義，需極為清晰。

在熱力學之研究中，系統可能為一小質點，或大至於一複雜之動力廠，甚至整個地球之大氣層，系統之選定，為熱力學之研究中最主要者。以下泛舉數例。

在氣體之壓縮或膨脹中，在汽缸與活塞間之氣體，可選作系統，此時可見邊界（活塞部份）可以移動，然封閉其中之氣體質量始終不變。此係封閉系統中之實例。

在研究汽車引擎中，整個引擎可視作一開啓系統，空氣及汽油吸入引擎內，燃燒後之廢氣排於引擎外。此為由系統（引擎）跨過邊界物質之流動。其他與鄰近所生之相互作用（interaction）包括推動轉軸（做功供汽車前進），增加鄰近空氣溫度（熱散於引擎外），此項功與熱之交換，為系統研究中必需注意者。

如欲研究引擎之排氣，此系統可選為一汽缸（區域）而其排氣閥開啓，任由廢氣排出。其邊界即引擎汽缸及排氣開口。此時物質（廢氣）流過邊界，因之為一開啓系統，與上段舉例不同者為無物質流入系統。其對鄰近之相互作用包括氣體之流出系統，熱傳遞於系統之外等。

在一實際系統中，其變化因素常極煩雜，將不重要或影響微弱之因素除去，而研究其主要因素者，稱之為理想系統（ideal system）。譬如在滑輪系之研究中，吾人恆設滑輪無阻力，繩索無變形，而實際則不然，加入此項假設，即成為理想系統。實際系統之性能，恆由理想系統研究之結果，加以經驗校正而推得之。在熱力學之研究中，均係理想系統之研究，此點在以後當更有闡明。第二節所述模型，亦即理想化之一例。

第四節 能 量

能量乃產生一種效應之本領及其數量（capacity）。譬如位置變換速度增減，謂之機械能。今舉動能為例，動能為 $\frac{m}{2g_c} v^2$ ， m 為物質之質量，其測定與其速度 v 並無關係。由式可知此乃物質本身之一種性能，此種性能與其運動有關（ v 之影響）。在熱力學中，能之觀念應把握清楚。

在微粒研究中，各細微粒子（分子，原子、電子等）均有動能及位能。圖 1.1 示微粒運動之型態。分子可有位移之動能。多原子之分子中，有旋轉動能。如原子往復震動時，有震動能。通常溫度低時，更有位移動能及旋轉動能，在溫度提高時，增加震動能。電子繞核子旋轉，通常都在內軌道；然在高溫時，電子運動加速，移向外軌道，謂之刺激情態（excited states），

其能量增加，電子及核子可沿其本身之軸自轉 (spin) 而有動能。

分子之相互吸引，產生一種位能。電子核子間之引力，使電子在一定軌道上運行，亦有位能。核子間之吸引，較之分子間者，強大許多。在軌道上運行之電子包括細微之電力而產生微小之磁力場。由於外界磁場之影響，此小磁力綫因之彎折而有能量。電力場亦可有相似之能。此二項能對於帶電及帶磁性物質極為重要。分子結合之能量在固態及液態物質中甚大，而在氣體中則甚微弱。蒸發時需先破除液態時之分子結合 (潛熱) 始可。

根據相對論之理論，如一物質之靜止質量為 m_0 ，可視為含有靜止質量能 $m_0 c^2$ ，式中之 c 為光速。在非核子作用中，靜止質量全無變化，此項能量遂可以不計。

上叙各種微粒運動之型式均隱藏於物質之內，而非肉眼可見者，較之外界可見者，譬如整體運動之動能，與因其位置或態勢產生之位能，顯有不同，此種隱匿之微粒運動能，稱為內能，恆以 U 表示之。系統之能以 E 表示之則

$$E = K.E. + P.E. + U \quad (1.1)$$

U 之數值，不能直接測定，常由上式間接求之， U 隨情況變化之關係，為熱力學研究中之主要課題。

由能之概念，可知二系統之能乃二系統個別能之總合。即整體之能，乃係其各部份能之和。此係概念，對於求一複雜系統能時，極為有用，因可分別求出其部份之能而求之也。此項性質在熱力學上稱為延伸性 (extensive)。

第五節 特性、情態、及變化過程

特性乃一系統中任意可觀測之特徵。譬如壓力，溫度，體積等。另由此種觀測特徵之任意組合，譬如壓力體積之乘積亦構成特性。此項間接求得之特性，依其不同組合，可得甚多種，然有用者不多。另一種特性不在上叙二者之列，而僅可由熱力學定理中求得之。譬如上節所叙之內能，前已闡明不能直接觀測，亦不能由觀測特性加以組合。另一例則為熵，熵亦不能直接觀測，或由觀測特性直接組合。

系統之情態，由其特性之特殊數值而決定之。一系統之特性有甚多種，然說明系統之情態，通常僅需少數之特性。(參攷第三章第一節所叙情態假設 (state postulate))。平衡情態係指系統如不藉外力，無法變換之情態。欲測知一系統之是否在平衡情態，僅需將其孤立 (isolated)，即與鄰近無任

何之相互作用，而觀測其情態有無改變。無任何改變時，即為平衡情態。平衡情態之分析，遠較不平衡情態為易，故普通熱力學之討論中，恆以平衡情態為研究之對象。

使系統由一情態，變至另一情態，謂之變化過程。其經過之路徑 (path) 示系統在變化中所經歷之一連串不同情態。循環或循環變化，係指系統經歷一串之變化過程而返回至開始變化前之情態者。在一項循環變化中，因其情態復原，其各項特性，亦均分別復原而無變化，因之其淨變化 (一循環中) 為零，以數學式表示之為

$\oint dx = 0$ (1.2) x 表示任意特性， \oint 示循環變化之積分。因系統可經歷不同之變化過程而復原，而其循環積分為零，故可知特性與其經歷之過程或路徑無關。此稱之為點函數 (point function) 或情態函數 (state function)。特性均為情態函數。

如一數值與其變化路徑有關者，稱之為路徑函數 (path function)。在熱力學之討論中，系統與鄰近之相互作用功及熱力交換，均為路徑函數，以後當討論之。

上節所叙之內能，為系統之一種特性，亦係情態函數。內能如前叙並為一種延伸性之特性，其他常叙及之延伸性特性有質量，體積，重量等。另有一種特性其部份與整體無異者，譬如壓力，溫度，密度等，在一均勻系統內其部份值與整體測定值，均無不同，此項特性謂之內在性 (intensive)。任何延伸性之特性，如以其質量除之，所得之商為一種內在性之特性，常稱之為單位特性。譬如單位體積 v ，為總體積 (V) 與其質量 (m) 之商。以式表示之

$v = \frac{V}{m}$ (1.3) v 之數值，以整體計或以部份計，均為一樣。內在性之特性，可說明一系統之情態。而延伸性之特性，單獨提出時，常不能詳細確定系統之情態。譬如有二系統，體積均為一百立方呎，甲系統質量十磅，乙系統質量五十磅。如僅叙一百立方呎，則二系統全同，欲明瞭其差異，必須同時指出其質量，即利用二變數以說明其情態。然如用單位體積，則甲系統為每磅十立方呎，乙系統為每磅二立方呎，一目了然，僅用一變數即說明其情態。內在性之性質，在熱力學上經常使用。單位內能

$u = \frac{U}{m}$ (1.4) 亦係內在性之特性。

第六節 交 換 能

一系統與其鄰近之相互作用，而牽涉能量者，為交換能。功指一種有規

則有秩序之能量交換，其交換對象可能為其鄰近（如上叙）或另一系統。此項相互作用之效果相當於舉重，能量之數值為重量乘升高之距離。如系統對其鄰近做功，則鄰近受功。

設在一汽缸及活塞中，貯有氣體（系統）。如氣體膨脹時，將活塞推開，其效果可以舉重表示之。在有摩擦時，其效果除舉重外尚有熱效應，而增加系統溫度。在摩擦甚小時此項熱效應甚小，而在摩擦全無時（理想系統），則唯一之效應為舉重。

由電流作用所作之功，謂之電功。由磁場關係所作之功謂之磁力功。因系統邊界移動而作之功（譬如上叙氣體在汽缸中膨脹，推動活塞），謂之機械功。在工程熱力學之討論中，多討論機械功。

根據力學之討論，如鄰近對系統加力 \vec{F} 乃一向量，而系統（物質）位移為 $d\vec{x}$ ， $d\vec{x}$ 亦為一向量，表示極微之變動，則 $dwk = \vec{F} \cdot d\vec{x} = F dx$ (1-5) 功為二向量之點乘積，因之為一非向量， \vec{F} 及 \vec{x} 不在一方向時，應求 \vec{F} 沿 \vec{x} 方向之分力 F_x ，故第二式為非向量之乘積（ F_x 沿 x 方向）。則系統經歷一變化過程 1→2 時，功（交換能）為

$$wk_{12} = \int_1^2 \vec{F} \cdot d\vec{x} = \int_{x_1}^{x_2} F_x dx \quad (1-6)$$

在前式 (1-5) 中之 d 及 d ，在物理意義上有極大之差異， d 僅表示一種微弱變化過程中，某項性質之微變，並非微分，因之亦不可積分，譬如吾人書 $\int_1^2 dwk$ 時僅表示一種符號，此符號與式 (1-6) 中之 wk_{12} ，完全相同。 d 表示為微分，因之可以積分，例如或 (1-6) 中之 dx 可積分為

$$\int_1^2 dx = x_2 - x_1 \quad (1-7)$$

利用式 (1-6) 以求功時， F 及 x 之關係應先有了解，今舉二例如圖 1-2 示：

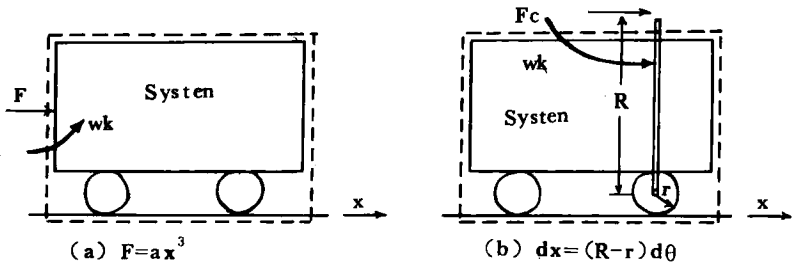


圖 1-2

$$(a) \int_1^2 dwk = wk_{1,2} = \int_{x_1}^{x_2} ax^3 dx = \frac{a}{4} (x_2^4 - x_1^4) \quad (1-8)$$

$$(b) \int_1^2 \delta w_k = w_{k12} = \int_{x_1}^{x_2} F dx = F_c \int_{\theta_1}^{\theta_2} (R-r) d\theta = F_c (R-r) \int_{\theta_1}^{\theta_2} d\theta = T (\theta_2 - \theta_1) \quad (1-9)$$

$$T = \text{torque} = F_c (R-r) \quad (1-10)$$

由(b)例可知 $\delta w_k = \vec{T} d\vec{\theta}$ (1-11) \vec{T} 為扭力矩，乃一向量， $\vec{\theta}$ 為角變形，亦一向量，功為二者之點乘積。

在甚多之熱力學系統內，包括有流體（多為氣體或蒸汽）之壓縮或膨脹。本節前段所叙在汽缸及活塞間之氣體膨脹，即為一例。設氣體之壓力為 p ，活塞截面積為 A ，則活塞上所受之力為 pA ，設因氣體膨脹而活塞之移動為 dx ，則氣體（系統）對活塞（鄰近）向外所作之功為

$\delta w_k = pAdx$ 然 $Adx = dV$ 示氣體本身體積之增加，故上式可書為

$$\delta w_k = pdV \quad (1-11) \quad \text{圖 1-3a 示此項功。}$$

如在壓縮時，外界對系統加功。設活塞內移 dx' ，則

$\delta w_k = pAdx'$ 然 $Adx' = -dV$ dx' 增加（正值）時， V 體積減少（負值），故式前需加一負號。因之在加功於系統時，

$$\delta w_k = -pdV \quad (1-12) \quad \text{圖 1-3b 示此項功。}$$

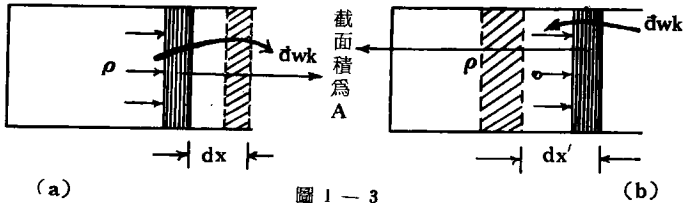


圖 1-3

另一種系統與其鄰近相互作用之交換能為熱。在微粒研究中粒子之能，乃隱藏於系統，而由整體觀之並非功。根據微粒理論，根本不可能有熱能。熱乃整體研究中，用以解釋一種無規則無秩序能之交換，隱藏於系統之粒子內而使其微粒運動增大者。熱乃熱力學中之一中心概念。

熱與功相似，非貯藏於系統或物質內者；兩者均表示輸入或取出之能量。第四節所叙能量為系統之特性者，表示貯藏於系統內之能。功及熱為由系統經過邊界向外作交換能之二種型式。一旦外界經由功或熱之方式，而使系統之能量增加時，即難以再言為功或熱傳入；因之如謂一「物質之熱」與言一「物質之功」，同樣無稽。

熱能常以 Q 表示之， dQ 表示微小變化過程中，熱能之交換。功與熱二者

，均與變化之過程 (path) 有關，而非如特性之僅由情態而決定，此在第五節已有討論。圖 1-4 示一流體系統，(a) 表示經由一攪拌器，而加功於內，其溫度 (temperature) 增加，因未加熱， Q 為零。(b) 示直接加熱於系統，無功，而其最終溫度，可使其達於由(a)所獲致之溫度。因之系統最終之情況，二者均同，然能之交換，則(a)係由功(b)係由熱，而最終之結果一致，即系統之能量 (內能) 增加。

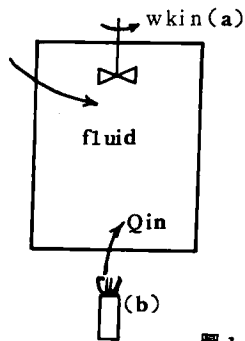


圖 1-4

對於溫度，下節當再加解釋。熱，溫度及內能三者，不可混淆。如二物質，放置一處，則二者間有熱能之交換，熱由高溫物質 (溫度高者)，傳至低溫物質 (低溫度者)，通常「熱」「冷」示二者相對之溫度。而溫度差可視為熱能交換之一種推動力。

如欲孤立一系統，吾人必須防止各式能之流入或流出系統。一堅固之牆壁 ($V=c$)，即邊界不能移動時， dV 為零，故無功之交換。隔絕電及磁力者，無電功或磁力功之交換。吾人可設想一絕熱牆 (adiabatic wall)，以防止熱之交換。譬如暖水瓶之真空壁為一種近似之絕熱牆。絕熱變化表示一無熱能交換之變化過程 (可有功之交換)。絕熱牆及絕熱過程，在熱力學之討論中，均為重要之概念。

第七節 溫 度

溫度乃一重要之特性，然何為溫度？家庭主婦視之為烤箱之指度。計算機之工程師視溫度為如何之冷以使機運用正常。近代物理學者視溫度為分子或電子動能之量度。天文學者則視溫度為星球輻射能之測量。各人雖有不同之觀點，然有一項共同點，即均與能或能交換有關，而顯示其為一種熱力學之特性。

另一項共同觀點，即溫度愈高之物質，其能愈大。當二溫度不同之系統，放置一處時，熱能恆由高溫 (熱) 者流向低溫 (冷) 之系統。溫度可視為熱能流動之指度。在溫度相同時無熱能之交換，而達熱平衡 (thermal equilibrium)。

任意二系統，如各與第三者達熱平衡，則該二系統亦達熱平衡。此常稱之為熱力學零項定理 (Zeroth law of thermodynamics)。因求二系統之熱

平衡，需將二者放置一處，而視其有無熱能流動，利用上叙零項定理，第三者可為易移動之溫度測量儀器，而不必將二系統（可能各為笨重之火爐），放置一起，溫度測量儀器常謂之溫度計，利用隨溫度而變易之性質以測定溫度。例如水銀溫度計利用水銀在管內體積與溫度之關係。利用電偶（Thermocouple）以測量溫度，係利用其熱電效應。

前節所叙內能、溫度、熱三者之概念，在此重加引伸。內能乃一種隱藏的微粒運動之能。熱乃一種交換能而在整體研究上非為功，而係一種無秩序之能者，溫度為物質之一特性，如二物質在不同溫度而放置一處時，熱能由高溫物流至低溫物質。內能部份（非絕對）與溫度有關，因之溫度一般言之非為全部內能之量度。溫度僅在一物質在平衡狀態下始有意義，而無論在何種情態下，物質均有內能。內能及溫度均為物質之特性，而熱非特性，內能及溫度且為不同性質之特性，內能為延伸性者而溫度則為內在性者。（見第五節）。

有關溫度之量度，譬如上叙水銀溫度計，利用兩定點，即在標準大氣壓（14.696 p. s. i. a.）情況下水之冰點及沸點，作均勻之刻度。令冰點為32度、沸點為212度，其間均勻刻劃為180度者，謂之華氏（Fahrenheit）計。令冰點為0度，沸點為100度者，謂之百分計或攝氏（Celsius）計。

溫度既為一種極重要之特性，然其量度乃需依賴水銀計之製作，殊欠允當。後此在全部了解熱力學第一及第二定理後，吾人可決定一種溫度之量度，謂之絕對溫度，其測量可與溫度計之製作全無關係。目前吾人暫以一種實驗溫度量度，以說明此項絕對溫度。

此項實驗溫度計，利用一種理想氣體（理想氣體乃氣體在壓力不大時之情態，通常實驗時，用氫或氬），貯於容積不變之容器內，而求其溫度與壓力之關係。實驗後之結果如圖1-5所示溫度與壓力之關係， t_i, s, o 分別代表水之冰點，沸點及 $p=0$ 時之情況，因此係直綫變化故得

$$t = t_o + \left(\frac{t_s - t_i}{p_s - p_i} \right) p = t_o + \frac{t_s - t_i}{p_s/p_i - 1} \frac{p}{p_i} \quad (1-13)$$

圖1-6示 p_s/p_i 為在冰點時壓力 p_i 之函數。甲、乙示二不同之氣體，然在延伸（extrapolate）後，其 p_s/p_i 之值均一樣，進而可示所有氣體（因甲、乙係任意選擇者）均在 $p_i=0$ 時，有一定之數值，經量度此數值為1.3661。代入式（1-13）

$$t_o = t_i - \left(\frac{t_s - t_i}{\frac{p_s}{p_i} - 1} \right) \frac{p}{p_i} = 32 - \frac{212 - 32}{1.3661 - 1} (1) = -459.6^\circ\text{F} \quad (1-14)$$