

大學叢書

熱力學原理

塞維特著
徐豫生譯

商務印書館發行

大學叢書

熱力學原理

柏特維塞著
徐豫生譯

商務印書館發行

原 序

本書之內容，係本人二年前之夏季，在劍橋大學，對將來有興趣於算學，物理，化學，天文或機械等科之學者所講授的材料。故本書之目的，除注意基本原理外，並以例題證實諸原理在各門科學上之應用，故稍俱普通之科學知識即能明瞭。因此，故統計力學對熱力學之關係，及需要動力理論或物理的理論等特別知識的問題（如磁及溫度之關連情形），均未列入。

G. B.

一月一日，一九二四。

第二版原序

本版已經校正，並增加了涅恩斯特的熱定理(Nernst's Heat Theorem)一章。

G. B.

十月一日，一九二七。

目次

第一章	弁言	1
第二章	熱力學之二定律;噶爾諾循環	11
第三章	機械能之散逸;熵	29
第四章	流體熱力學;態之變化	45
第五章	熱力學的函數	60
第六章	郎肯循環;發冷	69
第七章	單質熱力學的關係	79
第八章	焦耳湯姆遜之孔塞實驗	90
第九章	克勞浦氏方程式及克勞修氏方程式	102
第十章	系之平衡;相律	113
第十一章	滲透壓力;蒸氣壓力;氣體混合物	130
第十二章	熱電現象	148
第十三章	氣體理論及比熱隨溫度所生之變更	155
第十四章	輻射	176
第十五章	熱力學第三定律	197
練習題		203
克倫達耳蒸汽表		209
C. G. S. 制與英制單位之關係		210
人名索引		211
譯名對照表		213

熱力學原理

第一章 弁言

1. 熱的動力理論 (Dynamical theory of heat)

至十八世紀終，熱是被認為一種無質量的物質，此質可以流入物體的極小質點間之空隙，或由極小質點間之空隙流出。該質——所謂之卡——既不能增加，亦不能減少。在那時亦有些人認熱為質點本身運動所起之效應。

德佛 (Davy) (1799) 用兩塊冰做實驗，因彼此間之摩擦而溶解，同時倫福爾① (Rumford) 觀測在鑽大砲時，所產生之鉋屑，發生多量之熱，由此證明熱可由機械作用而產生，但這些結果之重要，其時並無充分的認識。

1840—1850 十年內，三四個實驗者之工作——焦耳 (Joule) 為最著名者——證明由機械功所產生之熱，與所費之功成比例。1843②年焦耳證明欲發生一單位熱（使一磅水升高 1°F . 所需之熱），所費之功為 770 呎磅。

發生一單位熱，所費功的數量，是謂為熱功當量。

最近決定之結果如下：

1400 呎磅功相當於 1 磅卡（使一磅水由 0°C . 升至 1°C . 所需之熱）或 4.18×10^7 爾格 (erg) 功相當於 1 克卡（使一克水，由 0°C . 升至 1°C . 所需之熱）。

1847 年 赫爾姆霍斯 (Helmholtz) 的論文「能力不滅」(Über die Erhaltung der Kraft) 發表，在這論文內，他決定了能量不滅原理 (Principle of conservation of energy)，同時擴張該原理至各種自然現象。關於熱之形態，因焦耳之實驗，使他承認熱為一種能；物體吸收熱，就是增加牠的極小質點的能 (energy)。

雖然赫爾姆霍斯容納焦耳的原理，但湯姆孫 (Thomson) (於 1847 年他為最先重視焦耳工作之一人) 在此時不能容納又不能拋棄該原理，因其與噶爾諾原理衝突故也。

1824 年噶爾諾 (Sadi Carnot) 發表一篇論文「熱所產生的運動能量」(La Puissance motrice du feu)，但該論文為人所忘記，待至 1845 年，湯姆孫由克勞浦® (Clapeyron) 所作之傳記內，纔發現該文的存在，並得着該文奧妙的重要點——他後來宣佈該文為對於科學的一種造時代的貢獻。在該論文內，噶爾諾努力追求，為何熱在一引擎 (engine) 產生機械效應。他討論一循環作用，在該作用之終結，引擎之工作質，仍保有其開始時之同樣物理情形，若該機

械效應，完全由於工作質所受之熱量時，此種情形甚為重要。他假定該質態不因循環而變改，故其由鍋爐接收之熱，等於放出至冷凝器之熱，並斷定由一溫度階級降至他一階級時，熱產生機械工作，恰如水由一水平面降至他水平面時，水車可以做工作，所做之功，與下降之量及高度成比例。

他從事於敘述一種理想循環作用（即現在所知之噶爾諾循環），該循環有可逆性，同時證明，若引擎於一溫度接收定量之熱，於較低溫度放出其所產生之機械工作，不能比在同樣二溫度之可逆循環引擎，所產生之機械工作多。該明即本於引擎接收的及放出的熱相等之學說。

1849年湯姆孫④ (James Thomson) 應用噶爾諾的理想，在理論上證明，水之冰點，可以壓力而降低，同時算出，因增加 n 大氣壓所發生之冰點降低為 $(0.0075n)^{\circ}\text{C}$ 。

該結果於 1850 ⑤ 年，湯姆孫 (W. Thomson) 由實驗證實，同時堅實其對噶爾諾原理之信仰。

恰在此時 (1850)，克勞修⑥ (Clausius) 解決了噶爾諾學說與焦赫二氏見解之衝突。他的見解，就是一種引擎，在較低溫度階級所放出之熱，比在高溫度階級所吸收之熱少，其差則變為機械工作。湯姆孫⑦ 亦獨立的達到該種結論，並於 1851 年發表。

因噶爾諾本於收熱放熱相等之原則，以證明可逆性

循環爲效率最高之循環，今若認收熱放熱爲不相等，則此項證明發生困難。克勞修證明，若噶爾諾的可逆循環引擎爲最有效率的引擎原理，與他所提理論相符時，必需一新的公理 (axiom)，該公理即所知之熱力學第二定律。此公理與能量不減原理，組成近代熱力學之基礎。

2. 溫度之量度 (measurement of temperature)

理想的溫度計，上升相等的溫度，即所指示的指標分度 (Division)，質之體積亦有相等的增加。當質及包含該質之物質，其膨脹係數隨溫度而變改時，上升相等的溫度，其質之體積增加，不一定相等。

故實際溫度之指標，依賴用做溫度計物質之物理性，如水銀，空氣，玻璃。

我們由經驗知道，若用一種永久氣體 (Permanent gas)，於一極大的溫度範圍中，其膨脹爲均勻的，如空氣溫度計，雖在很低溫（除近液化點膨脹發生變更不能實用外），其指標在實際工作上，已十分夠用。

愷氏 (Lord Kelvin 卽 Sir W. Thomson) 於 1848 年，^⑤ 感覺到需要一種溫度指標，與任何特別質之性質無關，同時由噶爾諾原理，他得着了製造該指標之方法，該絕對熱力學溫度標，其最後之形式，於其論文「熱之動力理論」^⑥ (Dynamical theory of heat) 中發表。

3. 波義耳及查理定律 (Boyle and Charles law)

這些定律均爲實體定律，該定律應用於氣體及蒸氣，均接近於事實，同時，如氣體距其液化點愈遠，則定律尤爲準確。

波義耳定律：「在定溫度下，已知質量之壓力與其體積成反比」。

在定壓力下，氣體依照 $v = v_0 \left(1 + \frac{\theta}{273}\right)$ 定律膨脹， v 爲在 $\theta^\circ\text{C}$. 之體積， v_0 爲在 0°C . 之體積，所以，若 v_1, v_2 爲在溫度 $\theta_1^\circ\text{C}$., $\theta_2^\circ\text{C}$. 時之體積，則 $\frac{v_2}{v_1} = \frac{273 + \theta_2}{273 + \theta_1} = \frac{t_2}{t_1}$, $t = 273 + \theta$. 百度表之溫度 θ 加 273，該溫度 t 謂爲「氣體溫度指標之絕對溫度」。故我們得着查理定律：「在定壓力下，已知質量之氣體，其溫度與體積成正比」。

這些定律包括於公式 $pv = at$ 內， v 爲一克質量氣體之體積（容度）， a 爲已知氣體之常數。

4. 亞佛加德羅定律 (Avogadro's law)

「在同一溫度及同一壓力下，所有的氣體，每單位體積，含有同數之分子」。最近對於氣體電性 (Electrical properties of gases) 工作，證明在大氣壓 (760 mm. 水銀柱) 及 0°C . 下，每立方釐米，該數爲 2.7×10^{19} $\text{\textcircled{O}}$ (亞佛加德羅數)。

5. 氣體常數 (The gas constant)

現在假定每立方厘米之分子爲 n ，已知氣體每個分子之質量爲 m 克，由是一立方厘米之質量爲 mn 克，同時

一克質量之體積爲 $\frac{1}{mn}$ 立方厘米。

$$\text{故 } pv = at \text{ 成爲 } p \cdot \frac{1}{mn} = at,$$

$$\text{或 } p = n(ma)t = nRt, \quad R = ma_0.$$

由亞佛加德羅定律,因所有氣體,在同一溫度及壓力下, n 均相等,故在同一溫度及壓力下,所有氣體的 R 亦相同。

用上面的亞佛加德羅數, R 可以算出。因 760 mm. 水銀壓力 = $981 \times 13.6 \times 76 = 1013600$ 達因每平方厘米。

$$\therefore R = \frac{1013600}{2.7 \times 10^{19} \times 273} = 13.8 \times 10^{-17}.$$

在氣體動力論內,該常數爲「通用氣體常數」(Universal gas constant)。

在理論化學(Physical chemistry)內,質量單位常用「克分子」(gram molecule 或 mol), 一克分子之質量爲 M 克, M 在化學上稱爲物質之「分子量」(molecular weight)。氫之分子量爲 $2 \times (1.008)$ 或 2.016, 一克分子氫爲 2.016 克; 氧之分子量爲 $2 \times (16)$ 或 32, 一克分子氧爲 32 克。

現假定 n' 爲每立方厘米之克分子數(number of mols)。

故 $n'M$ 爲每立方厘米之克數, 同時該數等於 nm 。

$$\therefore \frac{n}{n'} = \frac{M}{m}$$

分子量與每個分子之質量成比例, 故所有氣體的 $\frac{M}{m}$

均一樣,同時所有氣體的 $\frac{n}{n}$ 亦相等,並假定等於 N 。

該比 N 爲每克分子之分子數,並且可用氧氣常數找出該值:

一立方厘米之氧氣,在 0°C . 及 760 毫米壓力下,其質量爲 .001429 克,同時一克分子爲 32 克,

$$\therefore n' = \frac{.001429}{32} = 44.65 \times 10^{-6}$$

$$\text{現 } n = 2.7 \times 10^{19},$$

$$\therefore N = \frac{n}{n'} = \frac{2.7 \times 10^{19}}{44.65 \times 10^{-6}} = 6.06 \times 10^{23} \text{ (每克分子之亞佛加德羅數)}。①$$

$$\text{現 } p = nRt = n'NRt = n'R't,$$

$$R' = NR = (6.06 \times 10^{23}) (13.8 \times 10^{-17}) = 83.6 \times 10^6$$

所有氣體的 R' 均相同,在理論化學內,該數稱爲「通用氣體常數」。(R 及 R' 之值,均指氣體在 0°C . 及 760 毫米壓力之情形而言)。

再者,若 v' 爲一克分子之氣體體積,則每立方厘米之克分子數爲 $\frac{1}{v'}$

$$\therefore \frac{1}{v'} = n', \text{ 同時 } p = n'R't \text{ 成爲 } pv' = R't,$$

再 $pv = at, v =$ 一克質量氣體之體積,

$$\therefore v' = Mv,$$

$$\therefore pv' = Mat,$$

故 $R' = Ma$, 或 $a = \frac{R'}{M} = \frac{83.6 \times 10^6}{M}$;

$\therefore pv = at$, $a = \frac{83.6 \times 10^6}{M}$ 。

以上之結果可綜述如下:

I. $p = nRt$.

(i) 若 n 爲每立方厘米之分子數, 所有氣體之 $R = 13.8 \times 10^{-17}$, 同時 (ii) 若 n 爲立方厘米之克分子數, 所有氣體 $R = 83.6 \times 10^6$ 。

II. $pv = Rt$,

(i) 若 v 爲一克分子氣體之體積, $R = 83.6 \times 10^6$, 同時 (ii) 若 v 爲一克質量氣體之體積, $R = \frac{83.6 \times 10^6}{M}$, 此處 M 爲氣體分子量。

以上 pv 爲工作因次 (Work dimension), 所以 R 爲爾格。

現 41.8×10^6 爾格之工作, 產生一卡之熱, 所以若 v 爲一克分子氣體之體積。

$$pv = (83.6 \times 10^6) \times t \text{ 爾格} = \frac{83.6 \times 10^6}{41.8 \times 10^6} \times t = 2t \text{ 克卡。}$$

故用熱單位時, $pv = 2t$, 該 v 爲一克分子氣體之體積。

6. 理想氣體 (Perfect gas)

氣體爲一理想之氣體時, 則距其液化點無限遠, 該氣體能有很準確適合波義耳及查理定律的一種性質, 所以

$$pv = Rt.$$

7. 特性方程式(Characteristic equation)

理想氣體之方程式 $pv = Rt$, 是方程式 $f(p, v, t) = 0$ 之一例, 方程式 $f(p, v, t) = 0$ 對於任何「單質」(Simple substance) 均能適用, 如均勻流體(Homogeneous fluid)。該方程式是謂為質之特性方程式(Characteristic equation)。決定質之物理狀態的三變數 p, v, t , 若已知其二, 則可由特性方程式中, 決定其第三數。

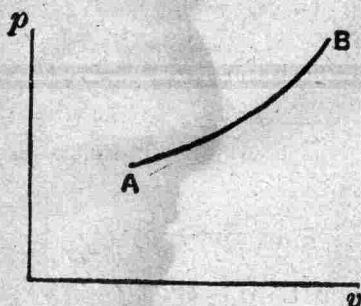
故質之狀態(State of substance) 可以 p, v, t 中任二數決定之。

8. 器示壓容圖(Indicator diagram)

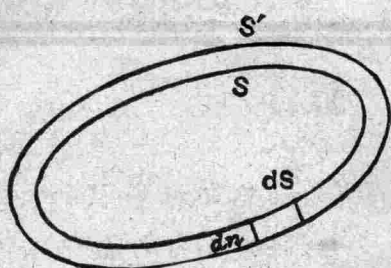
若取 p, v 為 A 點之縱坐標及橫坐標時, 則該點即指示該質之狀態。若該質到 B 態時, 該質由 A 至 B 所經之變化, 可以連接 A, B 之曲線表之。該圖為一器示壓容圖 (即壓力與體積之相關圖形), 瓦特(Watt) 首先用該圖形, 指示引擎氣筒內蒸氣之狀態。

9. 流體膨脹所作之功 (Work done by a fluid in Expansion)

假定 S 及 S' , 代表流體反對外壓 p 小膨脹之前後表面, 該壓力在此表面上為常數, 假定該質之壓力較其所受之外壓力稍大, 則質之壓力可發生慢的膨脹, 故無動能(Kinetic energy)產生。



第一圖



第二圖

現討論一表面部份 dS , 並假定其沿法線 (Normal) 之位移為 dn , 故該質所作之功為 $\Sigma (pdS) dn = p \Sigma dS \cdot dn = p \cdot (\text{增加之體積}) = p dv$.

附 錄

- ① Phil. Trans. 1798.
- ② Phil. Mag. 1843.
- ③ Jour. Ecole Polyt. XIV.
- ④ Trans. R. S. E. Jan. 1849.
- ⑤ Proc. R. S. E. Jan. 1850.
- ⑥ Pogg. Ann. 1850.
- ⑦ Trans. R. S. E. March 1851.
- ⑧ Proc. Camb. Phil. Soc. June 1848.
- ⑨ Trans. Roy. Soc. Edin. xxi. I. 1854, or Math. and Phys. Papers, I. p. 235.
- ⑩ A. Sommerfeld, Atomic structure and Spectral Lines, p. 535.
- ⑪ Cf. du Noüy, Phil. Mag. Oct. 1924.

第二章 熱力學之二定律;噶爾諾循環

(The two laws of thermodynamics; The Carnot Cycle)

10. 熱力學第一定律(The first law of thermodynamics)

此定律包含熱能之能量不滅原理。一物體於已知狀態,含有因其分子之組態(即分子在物體內部分佈之狀態)及運動之內能。當物體由此態變為他態時,其內能之變化與其變化之路線無關,僅與各自狀態之組態及運動有關。任意態與某一標準態之內能差,以 E 示之。

若質吸進熱 Q (以工作單位量度之),同時做了 W 單位之外功,假定其內能由 E_1 變為 E_2 , 利用能量不滅原理。

$$E_2 - E_1 = Q - W.$$

此即熱力學第一定律——以文字述之即

「質吸進之熱 = 增加之內能 + 質所作之功」。

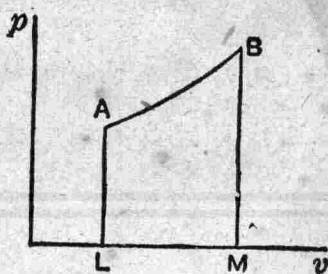
因一單質——其態以

$p-v$ 圖內一點表之——由 A 態變到 B 態時,其所作之

$$\text{功} = \int_{v_A}^{v_B} p dv.$$

故由 A 至 B 吸進之熱

$$= E_B - E_A + \int_{v_A}^{v_B} p dv = E_B - E_A$$



第三圖

+(面積 $ABML$)。

因該面積隨 AB 曲線之形態而變，故質所作之功及吸進之熱，依賴 A 至 B 之路線。

由是，一物體由某標準態，到一任何狀態，其吸進之熱量，不能以態之函數表示；該熱量之值依賴如何由標準狀態而達此狀態。

若 dE 為其內能之小的增加，同時吸收小量的熱 dQ ，同時該質做了小量的功 dW ，故

$$dE = dQ - dW$$

但已知 dE 為函數 E 之微分，而 E 為決定其態之變數的函數（決定狀態之為 p, v, t ）， dQ 及 dW 均非態的函數 Q, W 之微分，因無此二函數存在故也。

11. 焦耳實驗——氣體向真空中膨脹 ● (Joule's experiment on the expansion of a gas into a vacuum)

焦耳壓縮空氣於一容器內，幾近二十大氣壓，該容器以一有管塞之管，與另一已抽空之容器相連。全套放於水容器內。

開放管塞，空氣由第一容器衝入第二容器，於很短的時間內，兩容器有同一之壓力，再量水之溫度，亦不覺有何變化。

該實驗中，空氣未作外功，同時未加入熱亦未放出熱，故由第一定律，空氣之內能，不因突然膨脹而變化，現在 E

爲態之函數，在通常爲 p, v, t 中任二數之函數，所以 E 爲 v 及 t 之函數。今 E 既不因體積變化而起影響，所以 E 僅爲 t 之函數。

該實驗並非一優美之實驗，因用了大量體積的水，吸收小量的熱，當然不能升高到可感覺的溫度。此方法用一較靈敏的他種裝置，如多孔插頭實驗（見第八章），焦耳及湯姆孫於 1852-62 作出多組的測定，該測定證明所用的氣體（空氣，碳酸氣，及氧氣），均發生小的溫度變化。氫氣所發生之溫度變化較空氣所發生之變化小，同時在尋常溫度，距前者之液化點較遠，故較接近一理想氣體。

由此，吾人可以假定所謂理想氣體必具之特性，即在焦耳試驗中，其溫度之變化爲零是也。故理想氣體之內能，僅爲其身溫度之函數。

12. 比熱 (Specific heat)

設 1 克質因吸收小量的熱 dQ ，其溫度由 t 升至 $t+dt$ ，並設 $\frac{dQ}{dt} = c$ 。由是當 dt 爲無限小時， c 即謂爲該質在溫度 t 的比熱。

已經知道，於已知狀態變化中，質吸進之熱量，依賴其發生變化之路線而不同，故在每一溫度之下，視其加熱之方式，而有種種不同之比熱。

若當變化發生時，其壓力爲常數，則 $\frac{dQ}{dt}$ 之值爲 c_p ，該