

學 力 熱

譯 編 詩 聞

商 務 印 書 館 發 行



熱 力 學

聞 詩 編 譯

商 務 印 書 館 發 行

一九四九年十月初版

* 版 權 所 有 *
* 翻 印 必 究 *

熱

力 學 一 冊

◆(54470)

基 價 拾 伍 元

印刷地點外另加運費

編 譯 者 開 詩

發 行 人 陳 懋 解

印 刷 所 商 務 印 書 廠

發 行 所 商 務 印 書 館

各地

上海河南中路

目 錄

序

第一章 緒論..... 1

1. 熱力學與熱學力學二科之關係
2. 熱力學理論之一般性質
3. 機械功
4. 熱量之交換
5. 溫度在熱力學上之重要性

第二章 熱力學第一原理：當量原理或能量原理... 8

1. 功量之消耗與熱量之產生
2. 前結果之普遍化
3. 幾個示範之例
4. J 之意義及其數值・單位熱量之機械當量
5. J 之測定
6. 以功量單位表出熱量
7. 非閉合的變化・內能
8. 示例
9. 以卡計測定內能之變化・化學卡計
10. 運動體系之內能
11. 永久性運動之不可能

習題..... 24

第三章 流體・理想氣體或完全氣體 25

1. 定義
2. 決定流體狀態之變量・特性方程式
3. 偏微分式之物理的意義
4. 一種流體以可逆的膨脹產生功量
5. 克拉貝逸洪之圖
6. 流體之熱係數
7. 內能之微分式
8. 理想氣體
9. 由理想氣體之比熱所推得之結果
10. 應用梅逸公式計算 J 之值
11. 梅逸公式之直接推求
12. 絕熱變化
13. 理想氣體之絕熱變化
14. 任何一種流體之絕熱線之角係數

15. 將分子量加入理想氣體之方程式內

習題..... 48

第四章 熱力學第二原理：葛爾諾原理..... 50

1. 第二原理之特性 2. 可逆變化 3. 以一個熱源之變化 4. 單熱的閉合的可逆變化 5. 單熱的非閉合的變化 6. 有二熱源之循環 7. 屬於二熱源之熱機 8. 屬於二熱源之可逆循環 (葛爾諾循環) 9. 可逆循環之效率 (葛爾諾之理論) 10. 不可逆循環之效率 11. 絕對溫度 12. 應用一種流體之性質以求絕對溫度之數式 13. 絕對溫度與理想氣體溫度計之溫度之關係 14. 葛爾諾循環之效率為絕對溫度之函數 15. 以絕對溫度示出葛爾諾理論之解析式及其理論之推廣 16. 有多個熱源·克勞修司之不等式 17. 非閉合之變化·熵 18. 熵之特徵 19. 熵之性質 20. 計算熵之示例

習題..... 77

第五章 可利用之能..... 79

1. 單熱變化 2. 單熱的可逆變化 3. 不可逆變化 4. 可利用之能 5. 自然之變化 (功量無消耗又無產生) 6. 有效能之漸減 7. 熱量之有效值 8. 因功量之消耗而發熱與發冷·及葛爾諾循環之逆向動作

習題..... 90

第六章 熱力學原理之應用.....92

1. 一般方法 2. 均勻性的流體 3. 流體受壓縮時其溫度之變化
4. 應用於理想氣體 5. 飽和水汽之性質及與其成平衡之液體之性質
6. 熔解 7. 三相點 8. 屬於二變量之體系之其他示例・棒或線之引伸

習題.....109

第七章 物理化學之平衡條件..... 111

1. 各變量之任務 2. 平衡條件之搜求 3. 在一定容積僅與等溫 θ 之介質發生熱量交換之平衡
4. 在一定外壓而發生熱量交換之平衡 5. 例題 6. 裴戴洛定則 7. 二鄰『相』間之化學的互換
8. 例題：一物體成立平衡於液汽二相之間 9. 化學平衡 10. 溶液之稀釋 11. 稀釋的溶液之汽壓 12. 溶劑之熔解點之降落
13. 以滲透壓力確定熱力學之理論・其理論與氣體之理論相似 14. 再提及汽壓差異沸點差異及溶解溫度差異等定律 15. 鹽類酸類鹽基類等之稀釋溶液

習題.....136

第八章 特性函數及熱力圖..... 137

1. 特性函數 2. 二變量之圖 3. 克拉貝逸洪圖 4. 熵圖 5. 溫度壓力圖
6. 容熵圖

習題.....147

第九章 研究流體性質之方法及研究所用之儀器 149

1. 測定之重要性 2. 測定之一般性質 3. 溫度之測定 4. 壓力之測定 5. 熱量之測定 6. 容積

第十章 流體之性質..... 167

1. 理想氣體・分子量 2. 真實氣體・特性方程式 3. 水汽
4. 液體 5. 液汽混合物・混合物之熵・絕對膨脹 6. 汽體經
阻礙而膨脹 7. 固體之比熱

習題.....185

附錄 中法文名詞對照表..... 188

熱 力 學

第一章 緒論

1. 熱力學與熱學力學二科之關係 熱力學，就其字源言，當爲研究熱現象與力現象間互相關係之科學；而一究其內容，則知其基礎，確建立於此種研究之上。葛爾諾與焦耳者，乃爲使熱力學成立，著有功績之人也。葛爾諾創設理想之熱機，以研究熱功之效率，焦耳則研究與位移有關聯之熱現象。總觀二人研究之方法，雖爲不同，而其所得之結果，則可歸括於同一專題之下。茲者，吾人咸知，熱與力二現象，常相伴而生，熱力學之所以成立一科，殆本此耳。

力學之真實目的，係研究物體位置之變動，即研究純粹力之現象，而所謂純粹力之現象者，即物體除位置變動外，更無任何事件，而尤其無熱現象發生之謂也。當物體在真空中落下時，除繼續變更其位置外，吾人不能以知覺或精密之儀器，顯示尙有其他現象之存在；然此爲一特別之示例，須知吾人所遇之一般實例，乃大有異於是者；例如物體在空氣中落下時，物體本身發熱，其周圍之空氣發熱，而當其落地也，與其接觸之土亦發熱；更就日常所知之事而論，凡二物體互相接觸而作相

對之運動時，即有熱之現象發生，解木時之鋸，穿孔時之鑽，均可舉以爲例。

動力學之創造人，應知物體於運動時，有熱之現象發生，即知識淺陋之工匠，亦能察知。然此班創造人，咸視熱之現象，爲非其所應研究之材料，誠可驚異，積習相傳，吾人遂以爲動力學研究之範圍，僅論及物體之位移，而不涉及與位移有關之熱現象。此等舉動，誠屬危險，蓋其已將自然界之一部分學問，應加研究者，置諸有系統忽略之列，而在某一類情形中，更演成嚴重之錯誤耳。

石在空氣中落下時，其本身增熱，同時且使空氣增熱，但其重量，則無變化；若謂空氣阻力，可使其重量發生變化，則此種變化，實難察得。機械師之所以不顧熱現象之研究，對於力學問題，有何協助，而將其置在不問之列，殆由是耳。但當空氣壓入唧筒內時，其溫度增高，其彈性遂因而完全改變，此時若不得熱力學之協助，氣體之力學問題，勢必至於無法處理。物理學史上，有一事件可舉爲此事之證明者，即空氣傳聲之速度是也。初時，聲速之實驗值，與其理論值之差，竟至百分之二十；此問題遷延一百二十年，未得解決，後有人悟得空氣於傳播聲時，其溫度當因其有壓縮與膨脹之故，而起變更，於是其彈性隨之變更。此一發現，乃所以矯正舊理論之缺點，而聲速之理論值，遂因是而克與實驗值相符合。嗣後一般人始知動力學與熱力學乃有深切之關係。然熱力學不能視爲動力學之附屬品，有如吾人在曩昔時之所爲者。反之，動力學則應視爲熱力學中之一特殊情形，即僅能視爲其中異常簡單之一章。

熱力學之主要材料，原已廣泛，自從熱力學之創造人披露其研究後，其範圍益形擴大。

吾人周圍之物體，常遭受各種變化，其中之純爲位置之變化者，卽爲力學之主題。但位置之變化，不應視爲一單純之變化，而常有熱現象及其他複雜之變化（如物態之變化，化學變化等），共同發生；例如取一充以氫氧二氣之玻璃球，而使電花發生於其中，以促成二氣之爆發，結果，此二氣卽化合成水，同時玻壁被炸而飛散，此卽表示化學現象，熱學現象，及力學現象，同時並作。若有人以此等現象，能否一一使之分開作問，當以不能二字答之，蓋當其中之一現象發生時，其他現象卽隨之而發生故也。

2. 熱力學理論之一般性質 茲用熱力學之理論，以討論一羣受有變化之體系。吾人可於每一時刻用數個變量之值，以決定一體系之狀態，而當此體系由某一初態，轉變至某一末態時，吾人常可研究其過程中所起之變化。初態與末態，常爲平衡狀態。平衡狀態云者，卽此體系得存於其中，而無絲毫變化之謂也。但位於初態與末態間之各狀態，則非爲平衡狀態，而且不易與平衡狀態相接近。吾人此時乃謂體系之變化，係以可逆之方式進行之。此一概念甚爲重要，容後再行論及。

有時，一體系於遭遇一組變化後，適能恢復其初態，而此組變化，則特稱曰閉合變化。閉合二字，僅取以作譬喻，而絕不含有一組變化可用一曲線來代表之可能性。此種變化雖屢屬重要，然非時屬可能。

茲假定一體系，受有一已知之變化，而吾人所須檢驗者，不僅爲其

內部之情況，並且爲其外部如何遭受此變化之影響。此乃爲熱力學理論之特殊性質。要之，吾人可將宇宙分成二部：其中之一部，即爲變化所自出之體系；他部則爲在其周圍之一切事物。而在各種閉合變化中，吾人必須檢驗體系外部所受之影響，乃爲顯而易見之事。

就體系之內部觀之，吾人若僅注視其初態與末態，則決不能斷定此變化之經過，而檢驗其在外界所生之反響，實爲重要之舉。吾人將見能使吾人建立簡單且普遍之定律者，即爲此種外界之反響，而非爲體系內部無限複雜之事物也。

一體系與其外界之物，可作各種方式之交換。吾人有時（但非時常）假定此體系與其外界之物間，無物質方式之交換，而於是無質量之得失，吾人稱此體系曰化學孤立之體系。

在許多情形中，一體系之變化，對於外界所生之反應，可集爲兩類：

(1) 機械功；

(2) 熱量之交換。

3. 機械功 當一體系發生變化時，若施於其上之外力的作用點起移動，則此變化可以機械功表示之。至於此類作用力產生之方式如何，自可不必予以論及；蓋加吾人之筋力於活塞上，或以重物置於活塞上，均可使氣體之體積縮小，而若此二方式所施出之力常相等，則其效果必常相同也。

欲避免正負號之誤用與說理之失當，吾人可假定施於體系上之一切外力均爲重力，有時將重物直接加一體系之上，有時將重物繫以一跨

過光滑反轉機之線索，而加於一體系之上，如是則所施力之方向能隨吾人之所好。

茲設一物體由 A 狀態移至 B 狀態，且假想一切機械作用力均為重物。若於變化完成之時，此重物得以上升，吾人則謂此體系曾產生若干功量；反之，若此重物下降，吾人則謂此體系曾消耗若干功量，以產生此變化。

設 P 表示重物之重力， h 表示其鉛直之位移，並以重物在上升時取作為正，如是此體系於變化後，所產生之功量可表之如次：

$$W = \sum Ph$$

該式不僅表出功量之大小，且表出其正負。 $W > 0$ ，乃表示此體系曾產生若干功量，而 $W < 0$ ，乃表示此體系曾於變化中消耗若干功量。若 $W > 0$ ，而若此變化為閉合之變化，則此體系必為一發動機。令

$$W' = -W$$

而此乃表示所耗之功，用以產生此變化； $W' > 0$ ，乃表示此變化之產生，係由一定外功之消耗，以博得之者。

若一體系內部所生之各變化，絕不顯出正或負之外功時，此體系稱曰機械的孤立。例如爆炸卡計或一般閉口器內（器壁堅實而無導線引出於外）所發生之變化，即有此種情形，但閉口器內所發生之變化，究竟情形如何，難以描摹，此蓋因器內雖可產生一切所欲有之變化，而器外則無任何位移，足為有此變化之表示也。

4. 熱量之交換 一體系之各種變化，亦可以其所給與外界之物之

熱量或由外界物所給與體系之熱量表出之。

今欲闡明此意，吾人應視此種交換，發生於此體系與其外界物體之間；先維持此物體之溫度不變，然後以測驗器測定熱量之交換，爲由此方向趨彼方向，抑由彼方向趨此方向？此體系以外之物體稱曰熱源或恆溫器。最簡單熱源係由一固體與其一部已融化之液體所組成；例如水與冰之混合物是。熱量之交換既起於熱源與體系之間，則在熱量無交換之情形中，固態與液態之量必各保持其不變；及當體系有熱量給與熱源時，熱源之固體始行融化而成液體；而由固體融化之量，吾人能決定給與熱源之熱量。反之，若體系由熱源吸取熱量，則熱源之液體必凍結而成冰。

茲以 Q 代表熱量， $Q > 0$ 乃表示此體系吸收熱量，是時熱源之液體遂因是起凍結；而 $Q < 0$ 乃表示此體系有熱量給與熱源，是時熱源之固體因是融化而成水。

* 若一體系不能與外界之物交換熱量，則此體系內部之各變化，不能使外界之物發生熱之反應，於是此體系稱曰熱的孤立。凡孤立之體系，其熱效應僅發生於內部，例如爆炸卡計所用之彈，其內部之燃燒，縱可使由鉑製成之內罩熔解，而若使其外表蒙以一層完全不透熱之罩，則此彈必爲熱孤立之體系。若一體系爲機械的孤立而復爲熱的孤立，其內部各變化無一反應可及於其外之物體，則此體系稱曰完全孤立。

5. 溫度在熱力學上之重要性 溫度爲討論熱力現象之一重要因子。凡物體狀態之變化，常以溫度之變化顯示之。物體之二溫度不能相

加，如有人以爲一溫度等於他二溫度之和，此乃一無理之設想。因而吾人不能立即寫出溫度倍數之定義。又溫度之測定，非若他種物理量可與其單位相較而即行決定。惟各溫度間之關係，僅作等性與不等性之決定而已。是故吾人不僅在一溫度標上要作任意性之刻劃度數，且須有測定溫度之手續。若是，溫度標當有無窮多之種類矣。若以 t 與 θ 表示在二種溫度標上同一溫度之讀數，則此二者間之關係，可用下式以表之：

$$\theta = f(t)$$

函數 f 爲完全任意，而其所應服從之惟一條件（除連續性外），即常爲增加。至於絕對溫度，則應用葛爾諾原理，及比例定義，以決定之。絕對溫度既決定，則尋常物體之溫度即行決定。

第二章 熱力學第一原理：當量原理或能量原理

1. 功量之消耗與熱量之產生 凡實施變化之一體系，如無任何破壞之情形時，則此體系必為無窮盡的消耗功量，亦必為無窮盡的生長熱量。熱力學第一原理之發明，即起源於此種初淺之事實，而與此原理有聯繫之此種事實，雖甚為熟識，但為說明功熱關係之成立，尚有敘述之必要。

現取下述之實驗，作為同類實驗之代表：將一轉輪視為一體系，使其繞軸而轉動，乃以一制輪器抵觸於輪之邊緣，由其摩擦之作用，熱量因是以生。此轉動之體系有二外作用，即(1)施於軸上之力偶之作用，及(2)熱源之作用；後者之目的係使此體系之溫度達至一定之值。至於輪之轉動，乃由纏於鼓面之繩索所繫重物之降落所致。

使此體系由休止狀態起始運動，並維持其運動，經過一定之時間後，復令其入於休止狀態，如並令其溫度亦恢復於原值，則此體系之全部方可返於初始狀態。於是吾人謂此體系有熱量給與熱源或恆溫器（如以一盆冰水作為恆溫器，則盆中之冰必將融化），並謂此體系同時有功量之消耗。乃使 Q' 表示此放出之熱量， W' 表示此消耗之功量（在本實驗中二量都為正量），而此二量之間所存之確切關係，已由許多實驗證明之矣。^①

① 考功熱之概念，創立甚早，但在創立後百年間，此簡單之功熱關係，竟未能發明，深以為異。推求其故，係受『卡路里』一詞誤用之影響。因古人假設熱係一種流體，名曰卡路里，其為物也，不能毀壞，又不能創造。及至今日，吾人已知功量有消耗，即可創造卡路里，是與古人對於卡路里之概念，全不相符，是以知其為不確切也。

W' 與 Q' 之間所存在之一定比值，與體系之性質及產生摩擦之機構之性質，均無關係，惟下述二條件必須實施：即 (1) 此體系由初狀態起動，復返至初狀態；(2) 且此體系返回初狀態後，須恢復其機械的，與熱的原始狀況，於是可書

$$W' = JQ'$$

式中 J 即為此一定之比值。

若令 $W = -W'$, $Q = -Q'$ ，則 W 表示此體系所產生之功量， Q 表示給與此體系之熱量，故又可書成

$$W = JQ$$

2. 前結果之普遍化 前節之結果，改用下面之方式，以敘述之，使其成為普遍化。

若任何一體系由一平衡狀態開始動作，最後復返至此平衡狀態（此變化為閉合的變化），則在其變化之終，此體系所產生之功量 W ，與其所接收之熱量 Q ，得成立如下之關係：

$$W = JQ \text{ 或 } W - JQ = 0$$

在本章第一節之示例中， W 與 Q 均為負量，而在其他示例中，二者得為正量（熱機）。此二組所具同樣之相等性，常為有效。

3. 幾個示範之例 (1) 設 $Q = 0$ ，則 $W = 0$ ；是為無摩擦情形之力學現象；此體系既無熱量之放散，故當其返至初狀態時，外力所作功量之總和為零。(2) 使一物體，從一粗斜面上滑下（圖 1），由位置 A 開始運動，及降至平坦位置 B 而停止。吾人對於此事件不能應用以前之結



■ 1.

果，作為斷論：蓋依照力學的觀點（此物體已有位置之變更）或熱學的觀點（此物體有摩擦的各部已起溫度之變化）而言，此體系確未返至初態。

茲欲此體系恢復其初態，應施行之手續，須將力學的效應與熱學的效應分別處理。先以無摩擦之機械，使重物由 A 降落至 B ，其應消耗之功 $W' = P \times h$ ，式內 P 表示重力， h 表示 A, B 二處之高度；其次以恆溫器接收熱量 Q' ，使此體系之各部恢復其原溫度。於是

$$W' = JQ'$$

並為說理簡便起見，稱 Q' 為物體下降時所散放之熱量（實則此體系應該除去熱量 Q' ，始得返至熱的初態）。

4. J 之意義及其數值 · 單位熱量之機械當量 J 之數值僅與選用之功量單位及熱量單位有深切關係。

當一功量適可產生一單位熱量時， J 即等於功量單位之數目，稱之曰單位熱量之機械當量，或簡稱熱之機械當量。設以卡為熱量單位，則 J 稱為卡之機械當量。

熱量之通用單位如次：

小卡或克-卡；

大卡或仟克-卡 = 1000 小卡。

功量之通用單位如次：