吾 思

讀書拾遺

—— ZEMANSKY'S

"HEAT AND THERMODYMICS"

在這本書的211—212頁上，討論 Gibbs U-V-S Surface時寫着

$$dU=d'Q-d'W$$

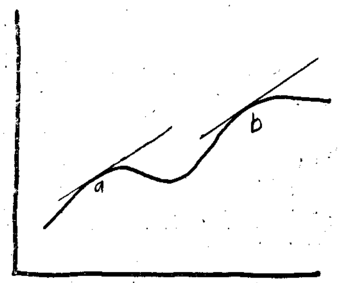
$$\therefore\ dU=TdS-PdV \quad \text{for a chemical system}$$

$$\therefore\ dU+PdV-TdS=o \qquad ①$$

書上說：在（ U，V，S ）空間裏，這是在表示 equation of state 之曲面上的切面方程式。

"If two points on the surface refer to the same P and T they must touch the same tangent plane"

如果不加其他條件這顯然是錯的，正如在 R^2 裏



a. b. 兩點雖然斜率一樣但切線並不相同。在R^3空間同樣能很容易地找到反例。

書上接著又說：

"If P, T are constant along a curve, this whole curve touches the tangent plane and is therefore a straight line"

什麼話？"therefore" 豈能亂用？ Plane curve 並不一定就是Straight line 啊！

書上由此就 "證出"triple point在（ U,V,S ） space內是一三角形。

作者寫書太不負責了，作爲一個學物理的人竟然荒唐到這種地步也實在太那個了。

下面是我想的正確的證明：

這個證明是根源於下列二假設

(1) $\frac{\partial U}{\partial m}$，$\frac{\partial V}{\partial m}$，$\frac{\partial S}{\partial m}$分別決定於「態」和 P ,T.

(2) 全部的質量不變

證明：

(I) 令v，L，s分別代表氣態，液態，固態。
在等溫等壓汽化（液體變氣體）過程中

$$\left.\begin{aligned} dU&=\left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_V dm_V+\left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_L dm_L \\ dV&=\left(\frac{\partial V}{\partial m}\right)_V dm_V+\left(\frac{dV}{dm}\right)_L dm_L \\ dS&=\left(\frac{dS}{dm}\right)_V dm_V+\left(\frac{dS}{dm}\right)_L dm_L \end{aligned}\right\} \text{——②}$$

由② $dm_V+dm_L=d\ (m_V+m_L)\ =o$

令 $dm=dm_V$

則(2)可寫成

$$\left.\begin{aligned} dS&=\left[\left(\frac{\partial S}{dm}\right)_V-\left(\frac{\partial S}{dm}\right)_L\right]dm \\ dU&=\left[\left(\frac{\partial U}{dw}\right)_V-\left(\frac{\partial U}{dm}\right)_L\right]dm \\ dV&=\left[\left(\frac{\partial V}{dw}\right)_V-\left(\frac{\partial V}{dm}\right)_L\right]dm \end{aligned}\right\} \qquad ③$$

因 P, T不變，故由假設①上式中係數爲常數。從幾何我們知道正是一根直線之方程式

如果加上$o\leq dm\leq m$，則(3)成爲一線段之方程式

(II) 同理，在固液共存，固汽共存狀態，表示等溫等壓過程的曲線亦是直線。

在triple point

$$\left.\begin{aligned} dU&=\Sigma_i\left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_i dm_i \\ dV&=\Sigma_i\left(\frac{\partial V}{\partial m}\right)_i dm_i \\ dS&=\Sigma_i\left(\frac{\partial S}{\partial m}\right)_i dm_i \end{aligned}\right\} \qquad ④$$

由②$\sum_i dm_i=dm_V+dm_L+dm_S=d(m_V+m_L+m_S)=o$

$$\therefore\ dw_S=-dw_V-dw_L$$

∴ ④可寫成

$$\left.\begin{aligned} dU&=Adm_V+Bdm_L \\ dV&=A'dm_V+B'dm_L \\ dS&=A''dm_V+B''dm_L \end{aligned}\right\} \qquad ⑤$$

由假設(1)可知A's，B's爲常數故⑤爲「一個」平面的方程式。

此平面受限於表示汽化、昇華、熔解過程的三曲線而由(I)此三曲線均爲直線。

故這表示一個三角形 (Q.E.D)