

▶ Chapter 1

基本概念

§ 1-1 熱力學及其四大定律

1. 熱力學 (thermodynamics)

熱力學為探討能量轉換之科學。

2. 古典熱力學 (classical thermodynamics)

在物質作能量轉換過程中，不考慮個別分子之特性，而考慮所有分子之平均特性，這種巨觀之觀點稱為古典熱力學。

3. 統計熱力學 (statistical thermodynamics)

在物質作能量轉換過程中，若必須考慮個別分子之特性，這種微觀之觀點稱為統計熱力學。

4. 熱力學四大定律

(1) 第零定律

當任意兩個物體分別與第三個物體達到熱平衡時，則此兩個物體亦處於熱平衡狀態。

以數學式表示如下：

$$\text{若 } T_A = T_C \text{ 且 } T_B = T_C, \text{ 則 } T_A = T_B。$$

(2) 第一定律

熱力學第一定律即為能量守恆定律。

以數學式表示如下：

$$\oint \delta Q = \oint \delta W \quad (1-1.1)$$

上式表示為在循環過程中，輸入淨熱等於輸出淨功。

1-2 熱力學必勝秘笈

(3) 第二定律

源自兩個實驗觀察之假說：

① 克勞休斯假說 (Clausius hyperthesis)

建造任意之循環運轉裝置，只產生使熱由冷體傳向熱體之效應是不可能的。如圖1-1所示。

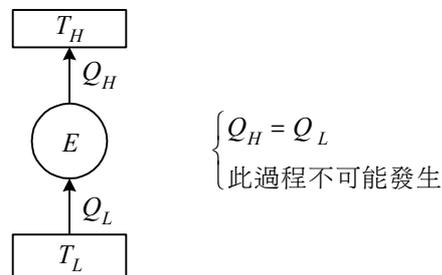


圖1-1 克勞休斯假說

② 凱文—普朗克假說 (Kelvin-Planck hyperthesis)

建造任意之循環運轉裝置且只與單一熱儲交換熱之情形下，而產生對外作功之效應是不可能的。如圖1-2所示。

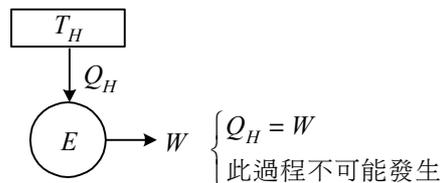


圖1-2 凱文—普朗克假說

(4) 第三定律

當絕對溫度為零度時，則所處之熵值為零。

以數學式表示如下：

$$\text{當 } T = 0, \text{ 則 } S = 0。$$

5. 連體 (continuum)

在探討物理問題中，若該問題中之物質分子的平均自由路徑

(mean free path) 相較於此問題之特徵長度 (characteristic length) 甚小時，則可忽略個別分子之行爲，而假設是由物理性質的連續分布之巨觀量，具此行爲之物質稱爲「連體」。

而在本書中，吾人所探討之對象皆爲連體，故本書之內容主要在『古典熱力學』之範疇中。

觀念加強

- (i) 因為任意過程皆有一定之進行方向，故熱力學第二定律主要目的即爲判別過程是否會發生。所以任意可能發生之過程皆必須滿足熱力學第一及第二定律。若只滿足第一定律，雖然過程中滿足能量守恆，但在違反第二定律下，此過程仍不可能發生。
- (ii) 發展熱力學第三定律之目的，為讓吾人所定義之熵值有絕對之參考零點。



例題1

What is the First Law of Thermodynamics? Explain it in description and in mathematics. (5%)

【清大動機】

解：熱力學第一定律即爲能量守恆定律。

以數學式表示如下：

$$\oint \delta Q = \oint \delta W$$

上式表示爲在循環過程中，輸入淨熱等於輸出淨功。

例題2

- (1) 何謂熱力學第一定律 (First Law of Thermodynamics) ? (5%)
- (2) 請由日常生活中舉出一個例子。(5%)