

# 熱力學系統

(→)系統 (system)：熱力學上被研究的某一特定區域，稱為系統。

1. 依邊界 (Boundary) 可分成：

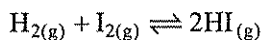
(1) 隔離系統 (Isolated system)：與外界完全隔離，沒有能量交換亦沒有物質交換。

(2) 密閉系統 (Closed system)：一系統與其外界有能量交換，但沒有物質交換，所以此系統質量守恆，且可達成熱平衡。

(3) 開放系統 (Opened system)：與外界有能量及物質同時交換。

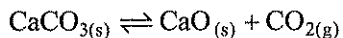
2. 依組成來分：

(1) 均勻系統 (Homogeneous system)：例如



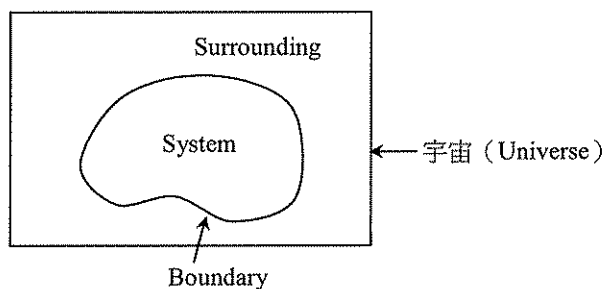
之平衡系。

(2) 非均勻系統 (Heterogeneous system)：例如



之平衡系。

(⇒)系統 (system) 邊界 (Boundary) 及環境 (Surrounding) 相互之關係：



## 1-2 觀念式物理化學

### (三) 狀態及熱力學性質：

1. 狀態 (State)：一個系統被某些性質所定義，這些性質稱為狀態變數 (State Variable) 如系統之溫度壓力、體積、莫耳數等等，如這些性質固定則我們說系統處於某一狀態。

2. 狀態函數：G, P, H, S, U, V, F, T

$$U = U(S, V), \quad A = A(V, T), \quad G = G(P, T), \quad H = H(S, P)$$

3. 特性：

(1) exact differential

$$(2) L = L(x, y) \Rightarrow dL = \left(\frac{\partial L}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial L}{\partial y}\right)_x dy$$

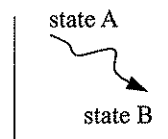
$$(3) dL(x, y, dx, dy) = M(x, y) dx + N(x, y) dy$$

$$\Leftrightarrow \left[\frac{\partial}{\partial y} M(x, y)\right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x} N(x, y)\right]_y$$

4. 熱力學中：一切狀態之變化由狀態函數來處理：

(1) 步驟一：取適當的狀態函數。

(2) 步驟二：當狀態改變時狀態函數亦做變化。



### 觀念釐清

$$(1) U(T, V) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$(2) H(T, P) \Rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

$$(3) T(P, V) \Rightarrow dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV$$

$$(4) \oint dU = 0 \quad (5) \oint dH = 0 \quad (6) \oint dT = 0$$

(四) 路徑函數 (Path function)：描述系統的性質與反應路徑有關，例如熱及功。通常熱分為定容反應熱  $Q_v$  及定壓反應熱  $Q_p$  兩種，路徑函數  $\oint \text{path} \neq 0$ ，所以當系統進行變化時，所走之途徑不同，則伴生之熱及功的量不同，但請注意不論途徑為何，只要初狀態、末狀態相同則其狀態函數變化皆相同。

(五)Intensive Property及Extensive Property：凡性質與物質之量無關者稱為Intensive property，例如顏色、溫度；凡性質與物質之量有關者稱為Extensive property，例如體積、重量、莫耳數、熱量等。

(六)溫度：

1. 表示的種類：攝氏、華氏、經驗式、理想氣體溫標。
2. 測量：氣體溫度計、液體溫度計、電阻溫度計、熱偶溫度計、光熱溫度。

【註】

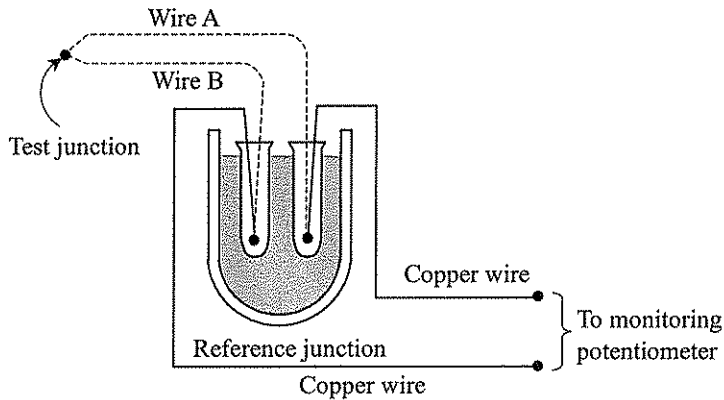
國際溫標刻度所訂溫度校正標準如下：（注意溫度範圍）

範圍	溫度計
13.81~903.89 K	Pt電阻
903.89~1337.58 K	Pt vs. 90%Pt+10%
	Rh熱電偶
> 1337.58K	Optical pyrometer

3. 討論：

- (1)熱偶溫度計的原理：熱電子擴散速率不同，引發電動勢（塞貝克效應）。（實驗題）
- (2)電動勢大小：

$$\Delta\varepsilon = a + bt + ct^2 + dt^3 (\sim 40 \mu\text{v})$$



- (3)type：K、J等type。

## 1-4 觀念式物理化學

### • 1-1 •

列舉5種常見的熱力學系統。

【解答】

(1)  $PV = nRT$

(2)  $\left(P + \frac{n^2a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$

(3) real gas  $a = f = \gamma P$

(4) solution  $a = \gamma m$

(5) thermodynamic system

### • 1-2 •

boundary的實例。

【解答】

(1) 半透膜。

(2) 隔板。

### • 1-3 •

(1) Intensive property : ①與量無關 ; ②specific property ; ③partial extensive property

(2) Extensive property : 與質量成正比。

【解答】

(1) ①  $T, P, f, a, \bar{\epsilon}, \bar{H}$

②  $G, H, U, S, L, V$

③ partial molar property :  $\bar{V}_A, \bar{V}_B, \bar{H}_A, \bar{H}_B$

(2) ①  $U, S, V, m, A, L, \bar{P}, \bar{M}$

### • 1-4 •

$G, P, H, S, U, V, F, T$ , 何者為intensive?

【解答】  $P, T$

## • 1-5 •

說明Thermocouple測量溫度的原理。

(台大、清大材料)

## 【解答】

一種Thermoelectric現象，稱之Seebeck effect，由於不同metal的電子密度不同，產生電子擴散現象造成電流或電動勢，可藉此作成thermometer稱之thermocouple。

## • 1-6 •

列舉常見熱力學過程。

(各校常考)

(1)可逆；(2)不可逆；(3)絕熱；(4)等溫；(5)等壓；(6)等容；(7)等熵；(8)等焓。

## 【解答】

(1)reversible；(2)irreversible；(3)adiabatic；(4)isothermal；(5)isobaric；(6)isochoric or isometric；(7)isoentropic；(8)isoenthalpic

## (七)偏微分及應用：

## 1. 性質：

$$(1) \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = \frac{1}{(\partial y / \partial x)_z}$$

$$(2) \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$$

$$(3) \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = - \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

## 2. 證明：

$$f = f(x, y, z)$$

$$dx = \left( \frac{\partial x}{\partial y} \right)_z dy + \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y dz$$

$$dy = \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z dx + \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)_x dz$$

dy代入上式，可得