

## 1-1 熱力學各項定律



## 重點提示

## 1. 第零定律 (Zeroth law of thermodynamics)

若物體A與物體B達成熱平衡，則當另一物體C與B達成熱平衡時，C亦與A達成熱平衡。

## 2. 第一定律 (First law of thermodynamics)

又稱能量守恆定律，即在一-isolated system中，其內能值為恆定，僅允許以功或熱之型式互換。

## 3. 第二定律 (Second law of thermodynamics)

通常有三種說法：

(1) 在一自發 (spontaneous) 過程中，isolated system或universe之熵值恆增加，即  $\Delta S_{(\text{univ.})} > 0$ 。

(2) 在卡諾循環 (Carnot cycle) 中，不可能將自高溫熱源吸收之熱量完全轉換為功，有些熱量會流失至低溫槽中 (Kelvin之heat engine理論)。

(3) 熱量不可能自發地由一較低溫處傳向另一較高溫處 (Clausius之cool engine理論)。

## 補充說明

因 isolated system 或 universe =  
system + surrounding,  $\Delta S_{(\text{univ.})} =$   
 $\Delta S_{(\text{sys.})} + \Delta S_{(\text{surr.})}$



## 4. 第三定律 (Third law of thermodynamics)

在絕對零度時，所有具完美晶體型式之純元素或物質，其熵值為零。

## 範例 1



Please illustrate the three principal laws of thermodynamics and also express them by equations. (90成大化學)

Sol:

(1) 1st Law——在一-isolated system中，其內能值為恆定，僅以功或熱之型式

#### 1-4 物理化學

互換。

表示式： $\Delta U = Q + W$

(2) 2nd Law——在一自發過程中，universe之熵值恆增加。

表示式：①  $\Delta S_{(\text{univ.})} = \Delta S_{(\text{sys.})} + \Delta S_{(\text{surr.})} > 0$

$$\textcircled{2} dS \geq \frac{dq}{T}$$

(3) 3rd Law——在絕對零度時，所有具完美晶體型式之純元素或物質，其熵值為零。

表示式：①  $\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = 0$

$$\textcircled{2} S(T) = S(0) + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$$

#### 範例 2



There are 4 laws in thermodynamics, ie, the zeroth, 1<sup>st</sup>, 2<sup>nd</sup> and 3<sup>rd</sup> thermodynamics laws, and the concepts of these laws are often used in our everyday lives. Try to associate the following sentences in the terms of the thermodynamics laws.

- (1) There is no use to cry over spilled milk.
- (2) Perfection requires constant effort to maintain.
- (3) Read the thermometer to know today's temperature.
- (4) When ice floats over water, the temperature of water is 0°C.
- (5) You cannot get something for nothing.
- (6) Time flies away and never returns.
- (7) Someone's loss is someone's gain.

(97中興化學)

**Sol :**

- (1) 覆水難收  $\Rightarrow$  此為不可逆，或由order變為disorder之亂度增大事件  $\Rightarrow$  與2<sup>nd</sup> Law有關。
- (2) 完美事物需持續維持  $\Rightarrow$  此和絕對零度之物質完美晶體狀態不易達到及維持類似  $\Rightarrow$  與3<sup>rd</sup> Law有關 (3<sup>rd</sup> Law之絕對零度，完美晶體狀態為unattained

situation)。

- (3) 讀溫度計知道今天的溫度  $\Rightarrow$  可想像成溫度計中偵測系統與環境達成熱平衡，偵測系統再與顯示系統達成熱平衡，得溫度計顯示系統與環境達成熱平衡，即可顯示環境之溫度  $\Rightarrow$  與zeroth Law有關。
- (4) 冰浮於水上，故水之溫度為 $0^{\circ}\text{C}$   $\Rightarrow$  即冰與水達成熱平衡，水溫即冰之溫度  $\Rightarrow$  與zeroth Law有關。
- (5) 沒有不勞而獲  $\Rightarrow$  此和要對外作功，必定要消耗內能類似  $\Rightarrow$  與 $\Delta U = Q + W$ 之1<sup>st</sup> Law有關。
- (6) 時光飛逝，一去不復返  $\Rightarrow$  此為時間之不可逆，自發現象  $\Rightarrow$  與2<sup>nd</sup> Law有關。
- (7) 要怎麼收穫，先要怎麼栽  $\Rightarrow$  和(5)理論相同  $\Rightarrow$  與1<sup>st</sup> Law有關。

## 1-2 熱力學名詞



### 重點提示

#### 1. 熱力學系統，可為三類

- (1) Isolated system：system與其surrounding間，沒有任何物質與能量之交換。
- (2) Closed system：system與其surrounding間，有能量的傳遞，但沒有物質之交換。
- (3) Open system：system與其surrounding間，有物質與能量之交換。

#### 2. 熱力學中物體的巨觀性質可概分為Extensive與Intensive property兩類

- (1) Extensive property——物體性質會隨其數量的改變而變化者稱之，例如：質量、體積、面積、莫耳數、力、能量及亂度等。
- (2) Intensive property——物體性質不隨其數量的改變而變化者稱之，例如：溫度、黏度及導電度等。
- (3) 任兩個extensive property比值所成之性質為intensive property，例如：密度、壓力及濃度等。

**補充說明**

無論由van der Waals eqn.或Dieterici eqn.改寫成數列型式，均得

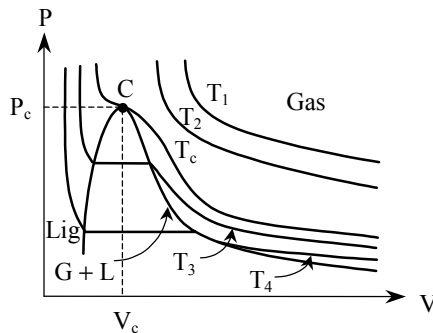
$$B = b - \frac{a}{RT}$$

(1)  $B > 0 \Rightarrow Z > 1 \Rightarrow b > \frac{a}{RT}$ ，即真實氣體以體積修正項或斥力為主。

(2)  $B < 0 \Rightarrow Z < 1 \Rightarrow b < \frac{a}{RT}$ ，即真實氣體以作用力修正項或引力為主。

**1-7 臨界性質****重點提示**

源於臨界點為數學圖形上之反曲點關係，即在各真實氣體之P vs. V作圖中，考量 $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c}$ 及 $\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c}$ 等於0，來求得各類臨界性質。



由此圖形可得知，當真實氣體低於臨界溫度（ $T_c$ ）時，含氣、液相共存，但當高於臨界溫度（ $T_c$ ）時，真實氣體僅為一氣相，無論如何加壓，均不再有液相產生。

1. van der Waals gas 
$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$$