

對於理想氣體：

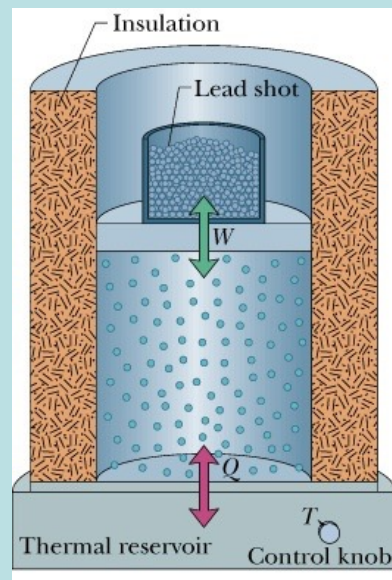
熱力學第零定律

$$T = \frac{PV}{nR}$$

熱力學第一定律

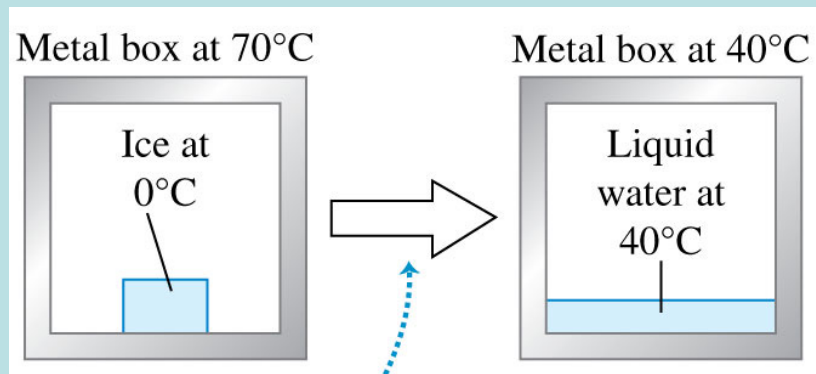
$$E_{\text{int}} = nc_V T$$

利用這兩個式子，即能判斷氣體與外界是否達到熱平衡，  
以及計算在達到熱平衡的熱過程中進行的、見不到的熱量交換 $Q$ 。





但好像還有一件事，我們尚未掌握！



熱量總是由高溫的地方流向低溫的地方。

逆向的流動從未出現過！

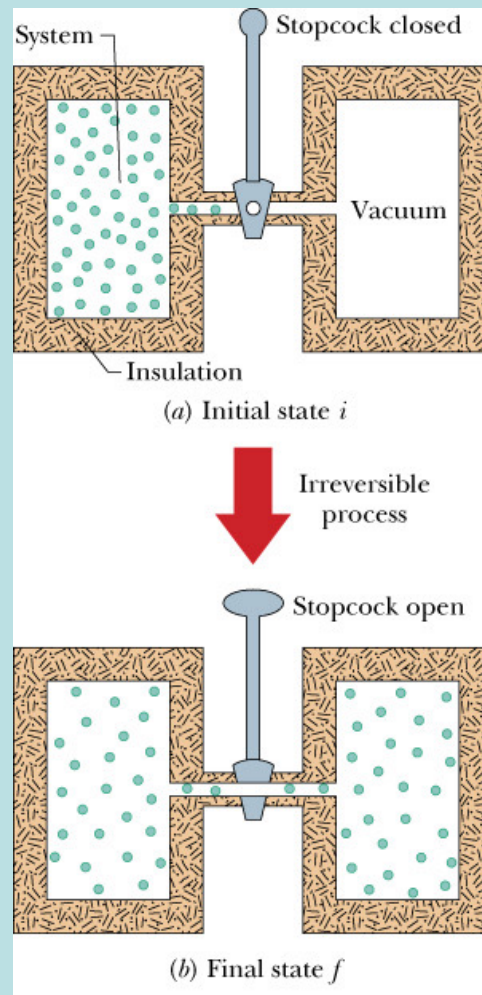
逆向的熱流動一樣滿足第零及第一定律！

熱傳導作用是不可逆的。

摩擦生熱也是不可逆的！



氣體自由擴散更是不可逆的過程



熱交互作用在時間上似乎是有方向性。

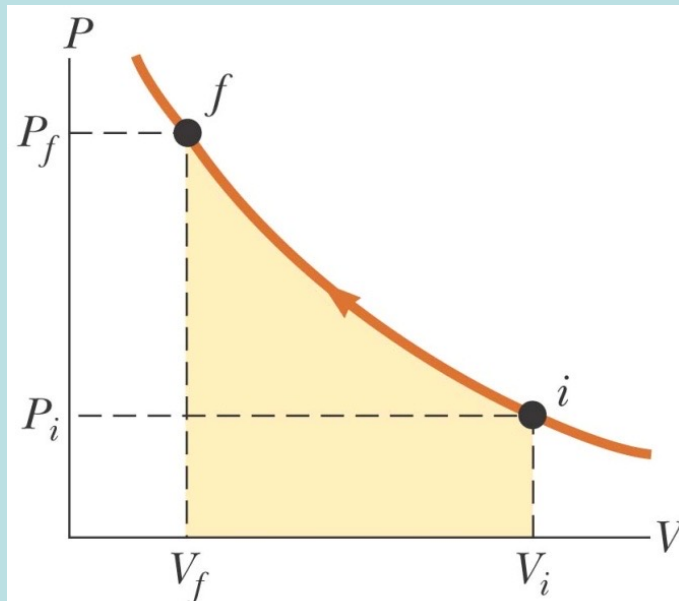


但也有熱作用是可逆的，例如下圖的等溫壓縮：

任何熱過程只要進行地夠慢，

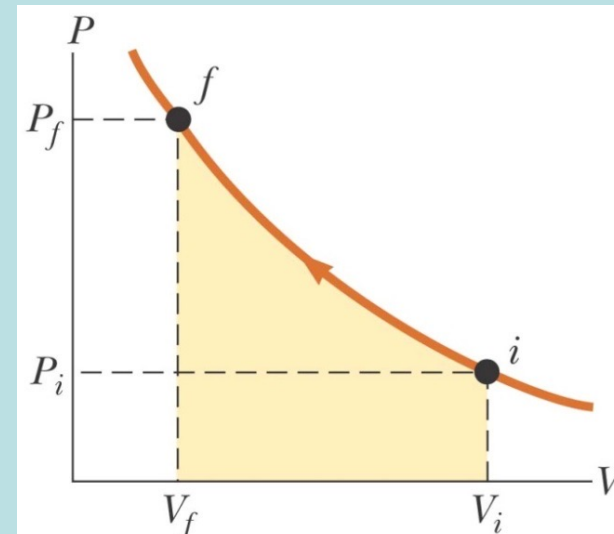
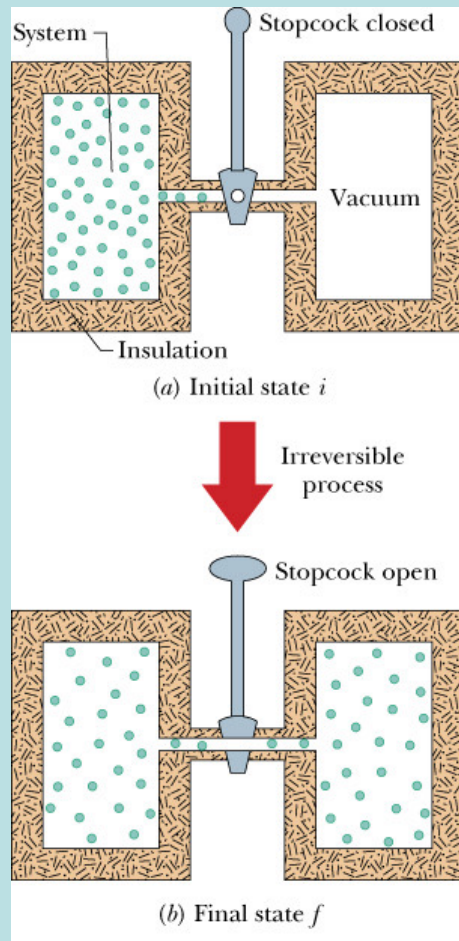
使每一刻系統都處於平衡態，它就是可逆過程。

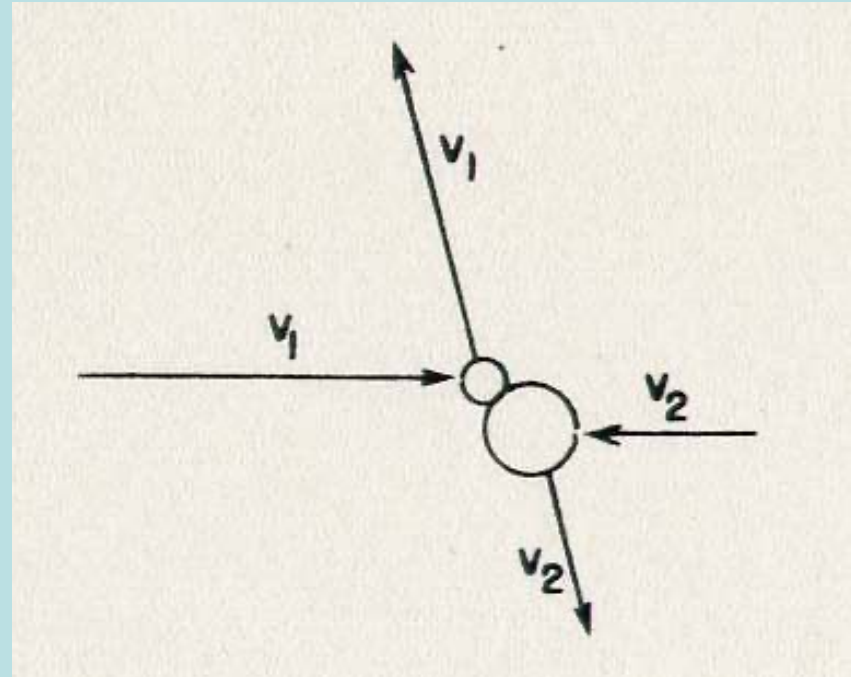
任何熱過程只要可以用  $PV$  上的一條線來描述，都是可逆過程。



如何判斷一個過程是否為可逆？

若不可逆，如何判斷進行的方向？這是我們還沒有回答的問題。



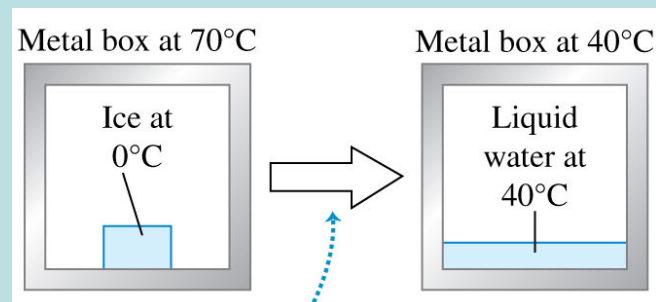


力學碰撞都是可逆。

熱交互作用卻可能是不可逆。

但微觀來說，熱作用就是力學碰撞。

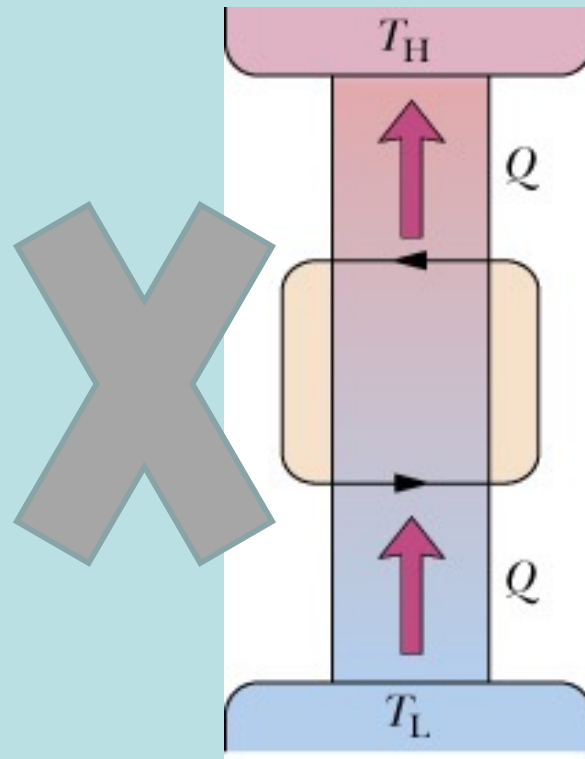
為什麼微觀是可逆的，到了巨觀就成了不可逆的？



自然界最常見的不可逆過程：熱量總是由高溫的地方傳導流向低溫的地方。  
逆向的流動從未出現過！



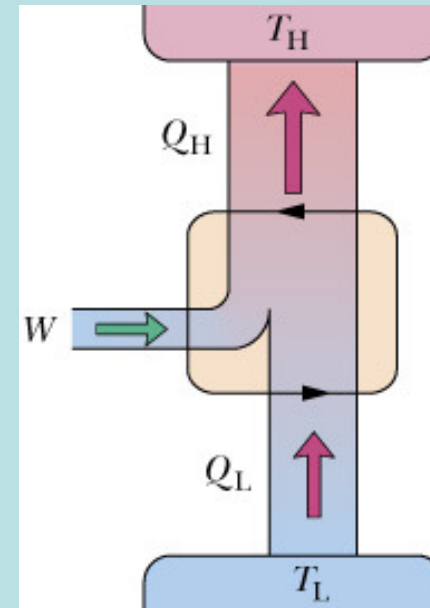
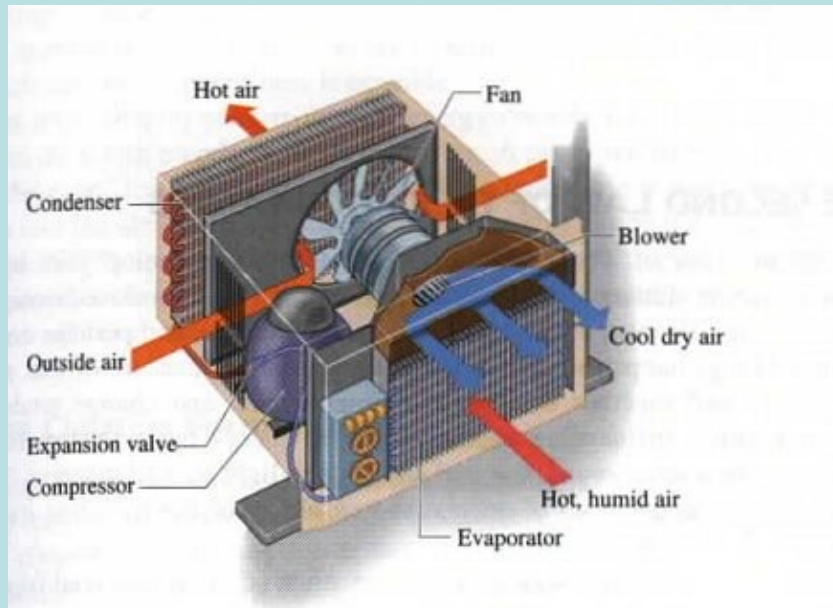
我們將這個事實提升為一個定律：規定以下的過程不可能發生。



**熱力學第二定律**：熱量不能由低溫的地方流到高溫的地方。

我們將發現這個定律將可以被改寫為適用範圍更廣的形式！

熱量當然可以由低溫的地方流到高溫的地方：冷凍機。

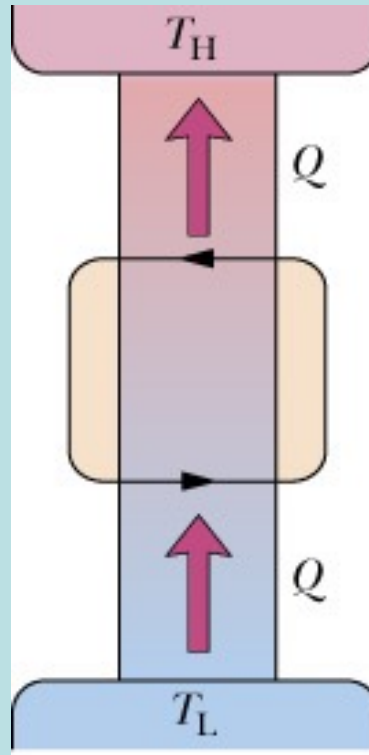


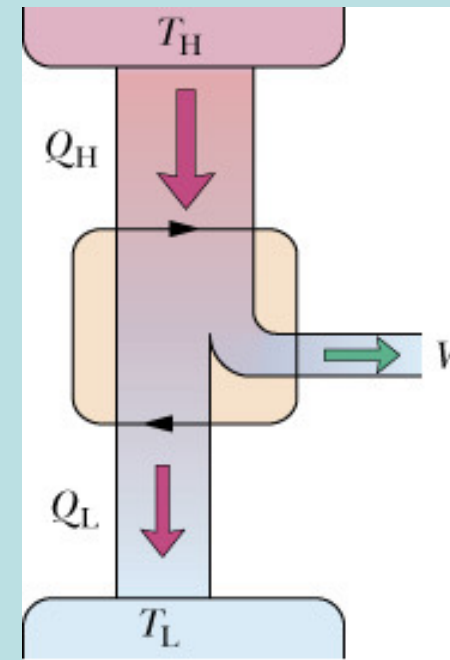
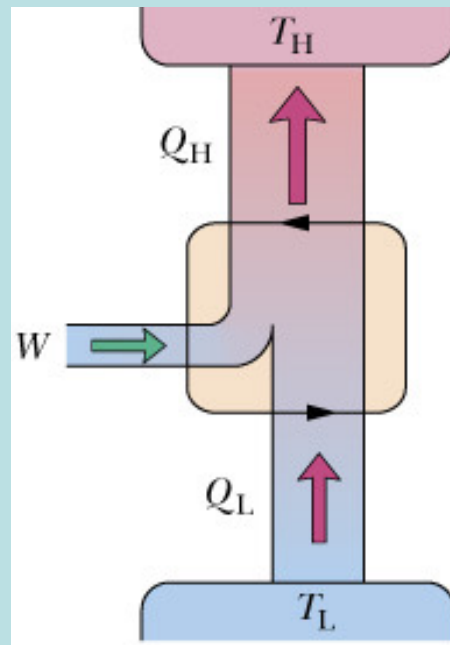
冷凍機必須有功的輸入才能將熱由冷處抽到熱處！

稍作修改：

熱力學第二定律：熱量不能自動地由低溫的地方流到高溫的地方。

不對它做功，熱量就自動地由低溫流到高溫，如此完美的冷凍機是不可能的





注意：冷凍機的逆行即是一個引擎

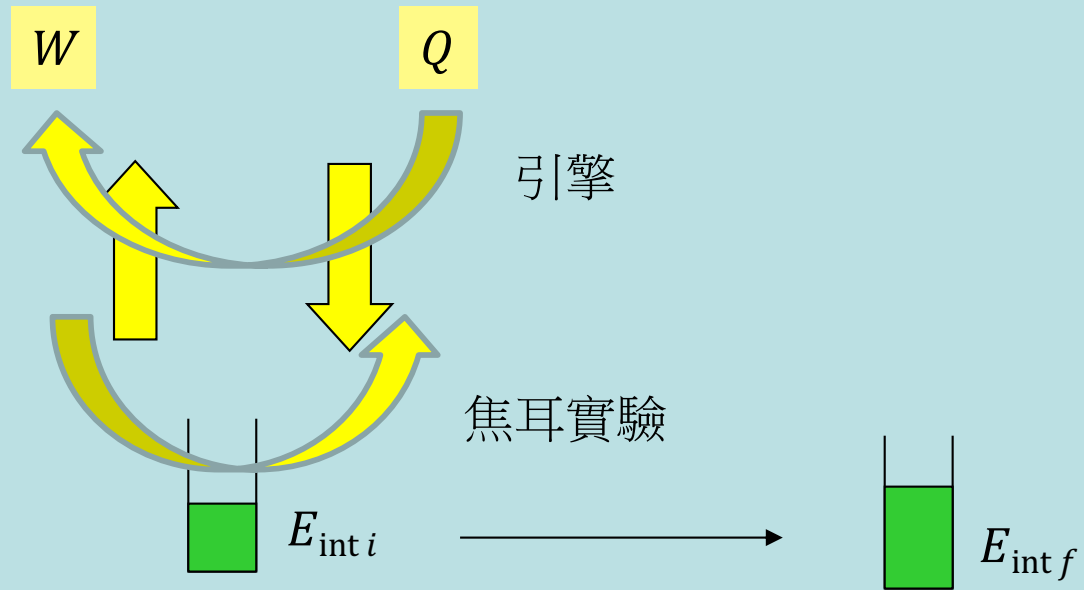


讓我們先來研究一下引擎 Engine



Copyright © 2008 Pearson Education, Inc., publishing as Pearson Addison-Wesley.

熱量是能量的一種形式。



$$\Delta E_{\text{int}} = Q - W$$

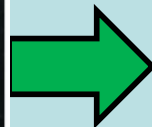
$$W \rightarrow Q$$

功可以產生熱！

$$Q \rightarrow W$$

熱亦可產生功！

$$Q \rightarrow W$$



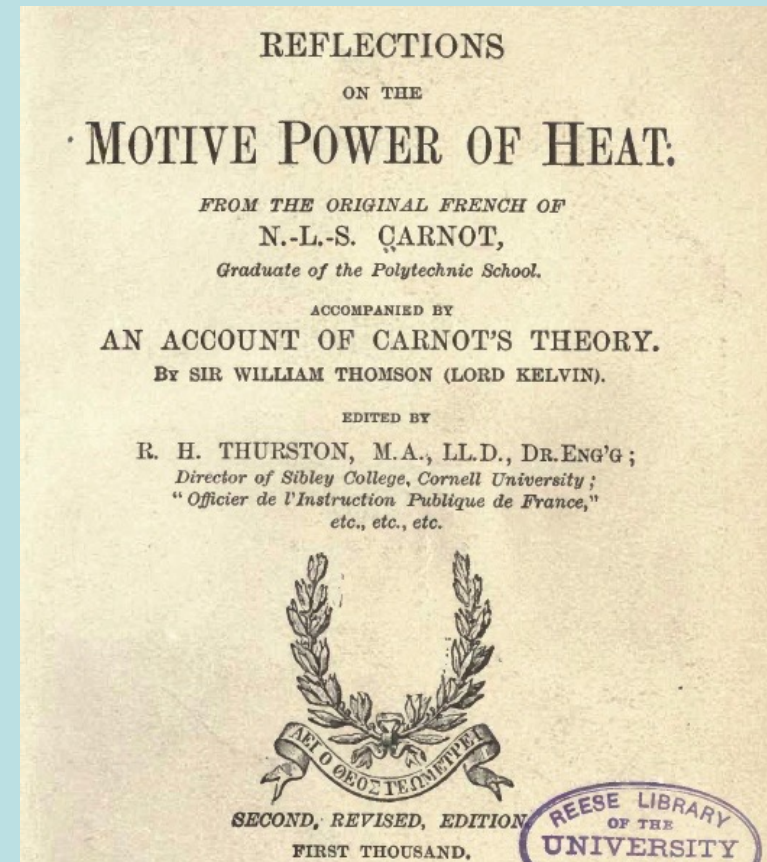
容易取得的熱可以轉化為有用的功！

這是人類文明的大發現！

蒸汽機，引擎 Engine！



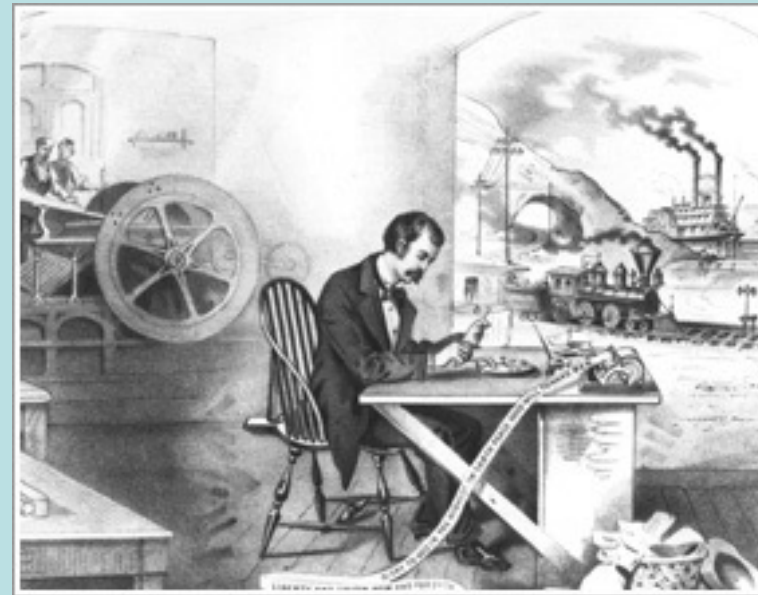
## Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832) 熱力學之父



所有人都知道，熱可以產生動力，特別在今天蒸氣引擎已為大家所熟知，沒有人能否認熱所擁有的龐大動力。



自然界提供了無數可燃的物質，也因此提供我們在任何時刻任何地點，產生巨大動力的方法！



引擎的研究有趣而且日益重要，用途持續增加，  
我相信未來必將對文明產生革命性的影響。

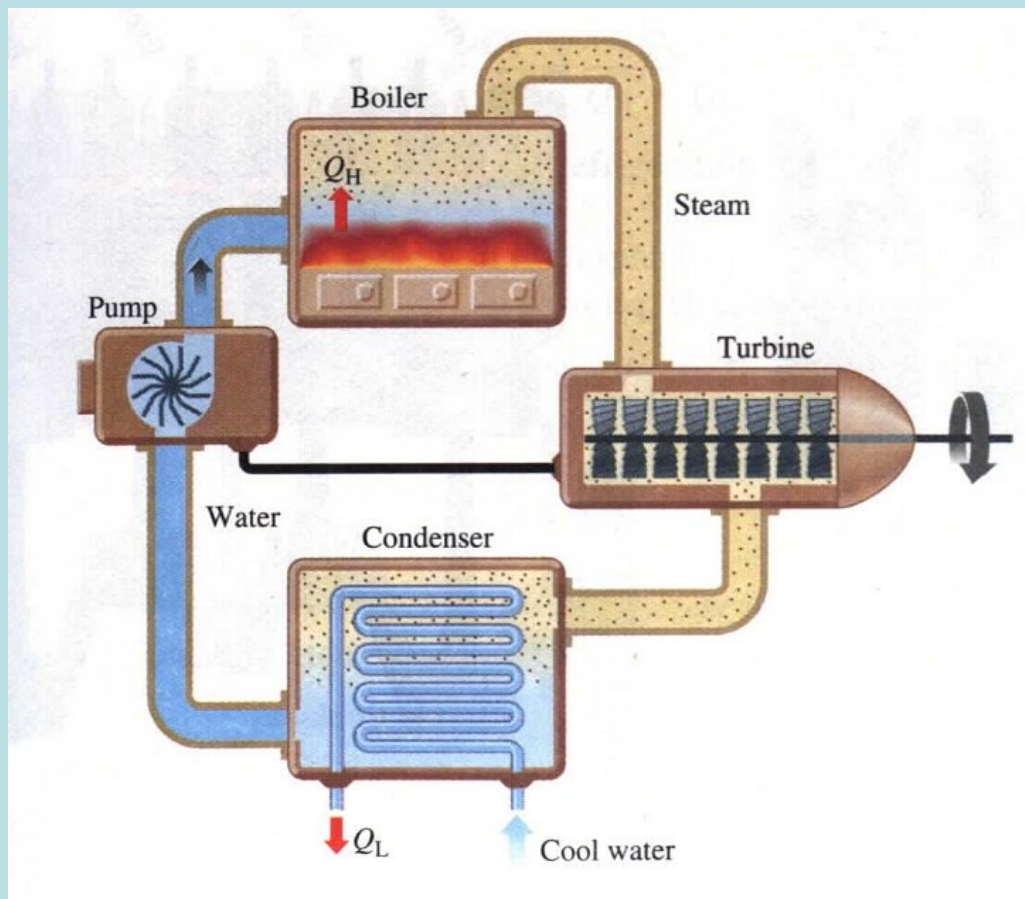
Carnot



Copyright © 2008 Pearson Education, Inc., publishing as Pearson Addison-Wesley.



火力發電機也是一個引擎

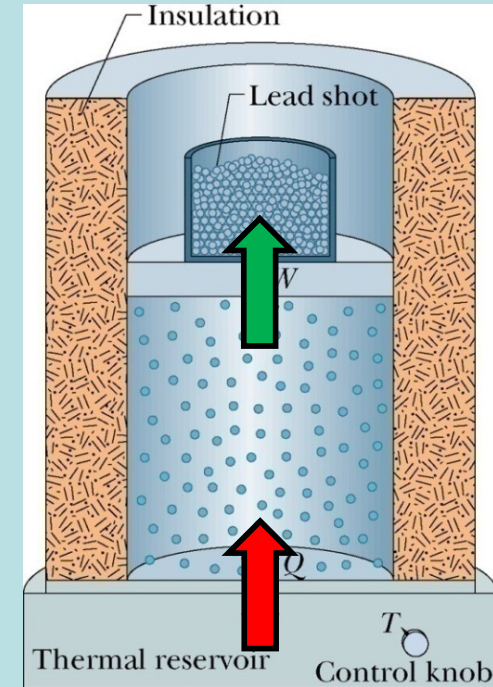
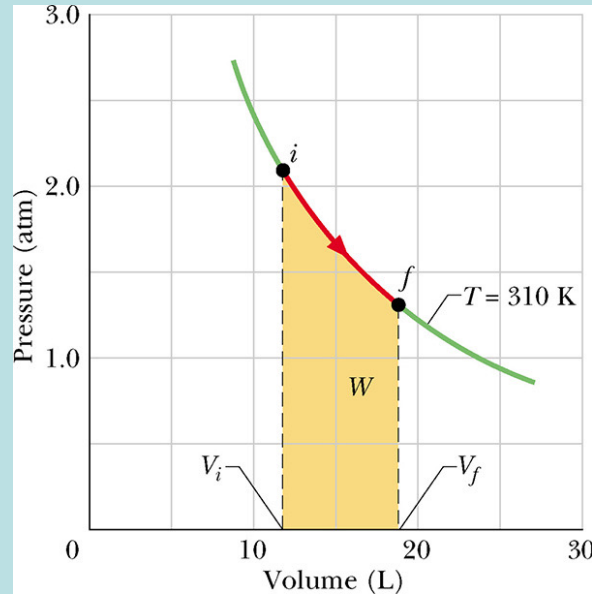


定溫膨脹過程好像就是引擎，氣體吸熱，對外界作功。

$$Q \rightarrow W$$

$T$  是常數內能不變。

$$\Delta E_{\text{int}} = nc_V \Delta T = 0$$



$$Q = W = \int_{V_i}^{V_f} P(V) \cdot dV = nRT \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right)$$

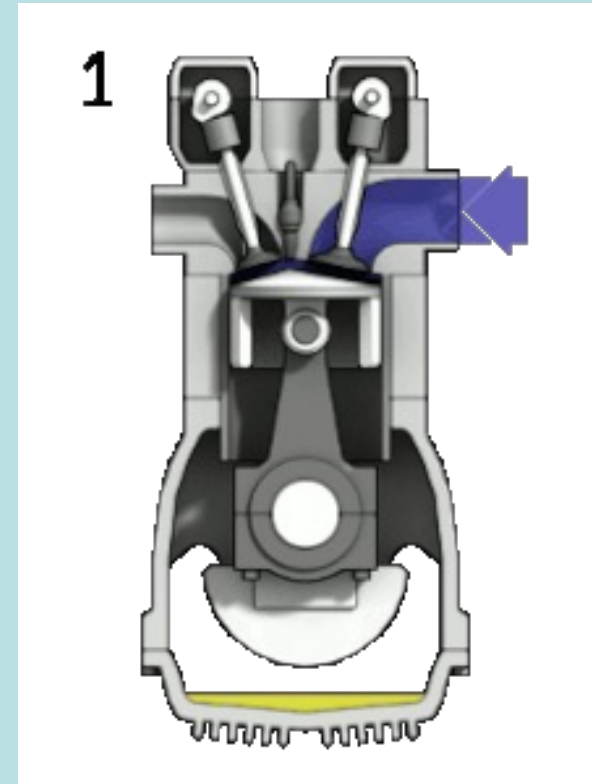
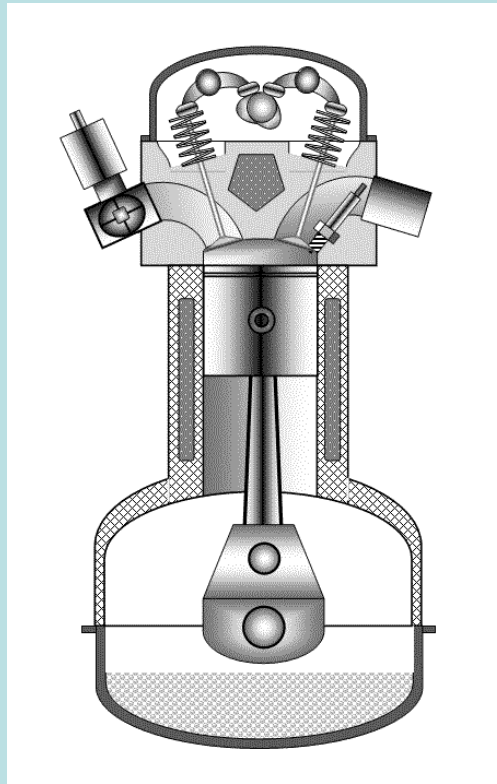
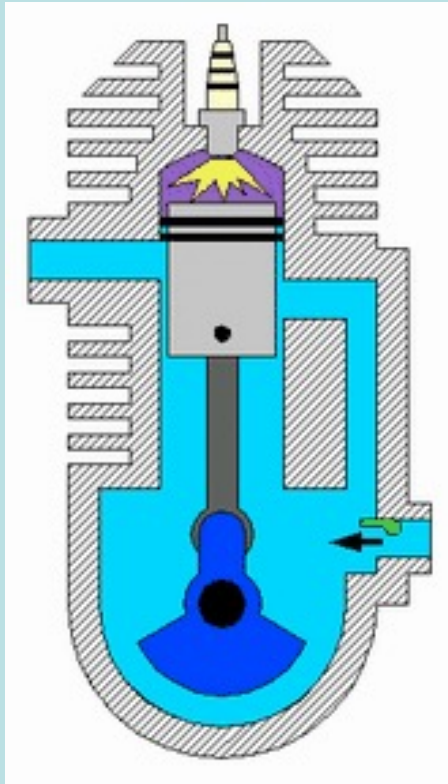
定溫過程可將吸收的熱變成功！

但一個實用的引擎必須重複輸出功，必須是一個循環！

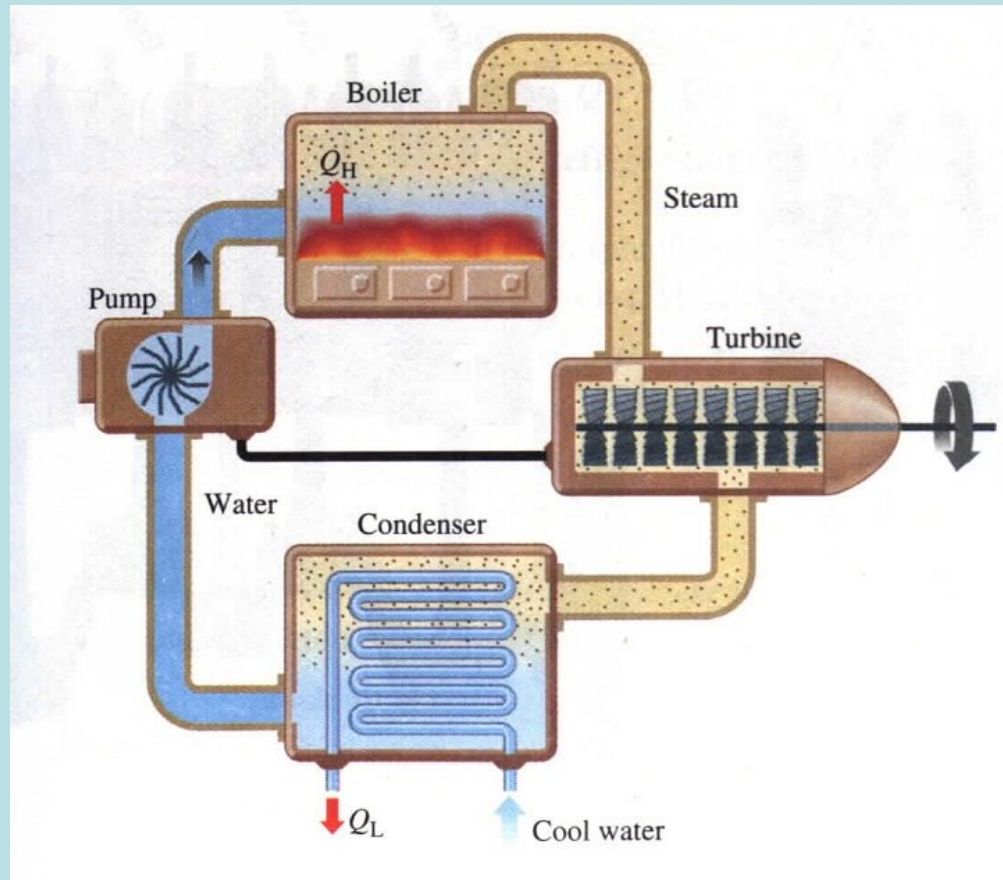
作完定溫膨脹後，得想辦法壓縮回原來的狀態。



## Crankcase scavenged 2-stroke engine

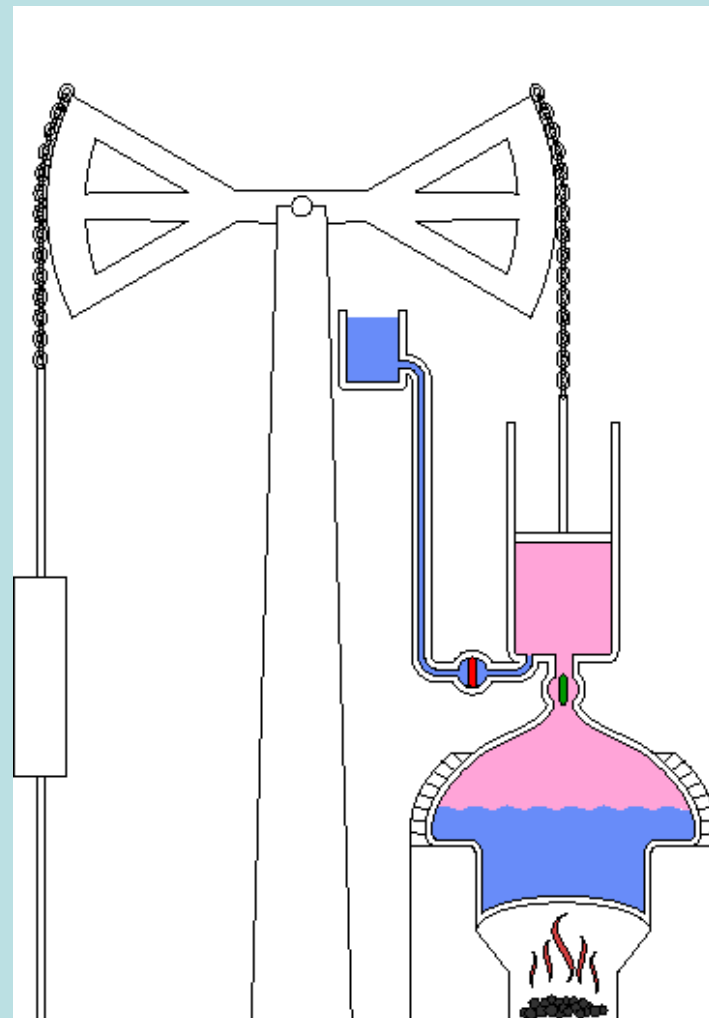
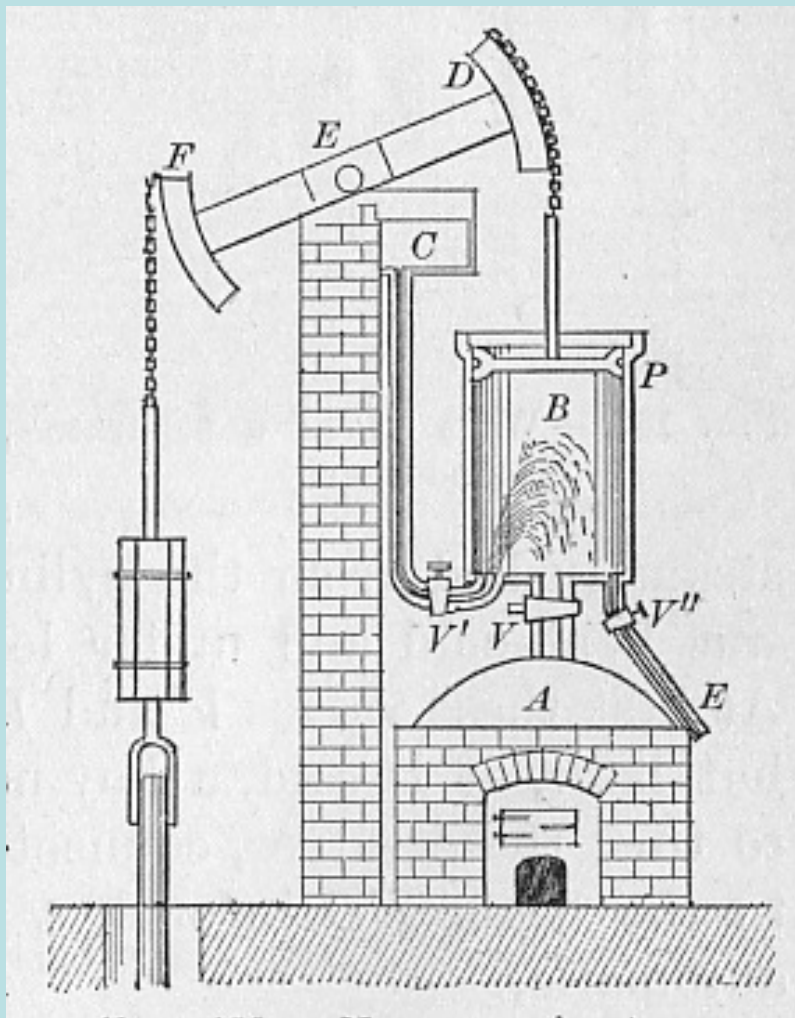


火力發電機就是一個循環  
加熱處水吸熱成為水蒸氣。



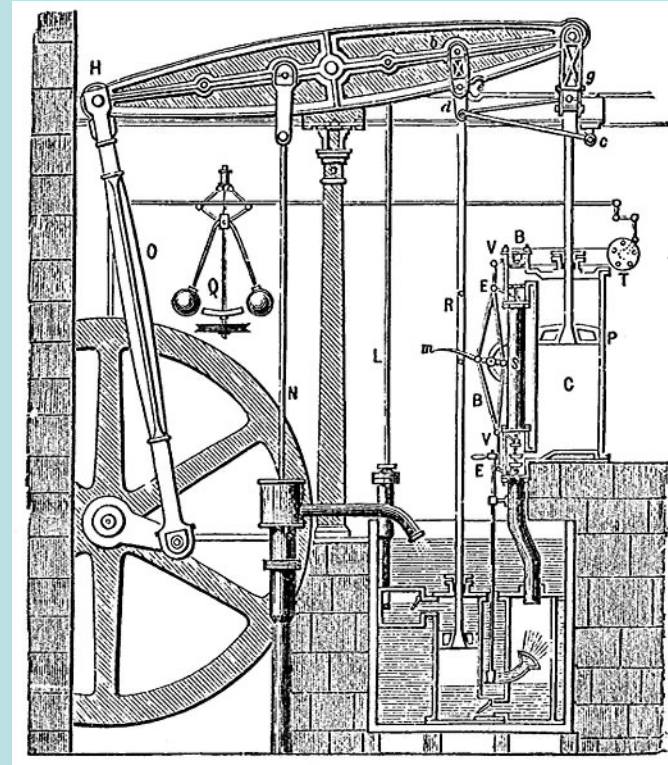
冷卻的過程會放出熱  
一個引擎的循環必須包含放出熱的過程。  
放熱的過程是消耗與浪費。如何降低放熱就是關鍵。

## Thomas Newcomen (1664-1729)

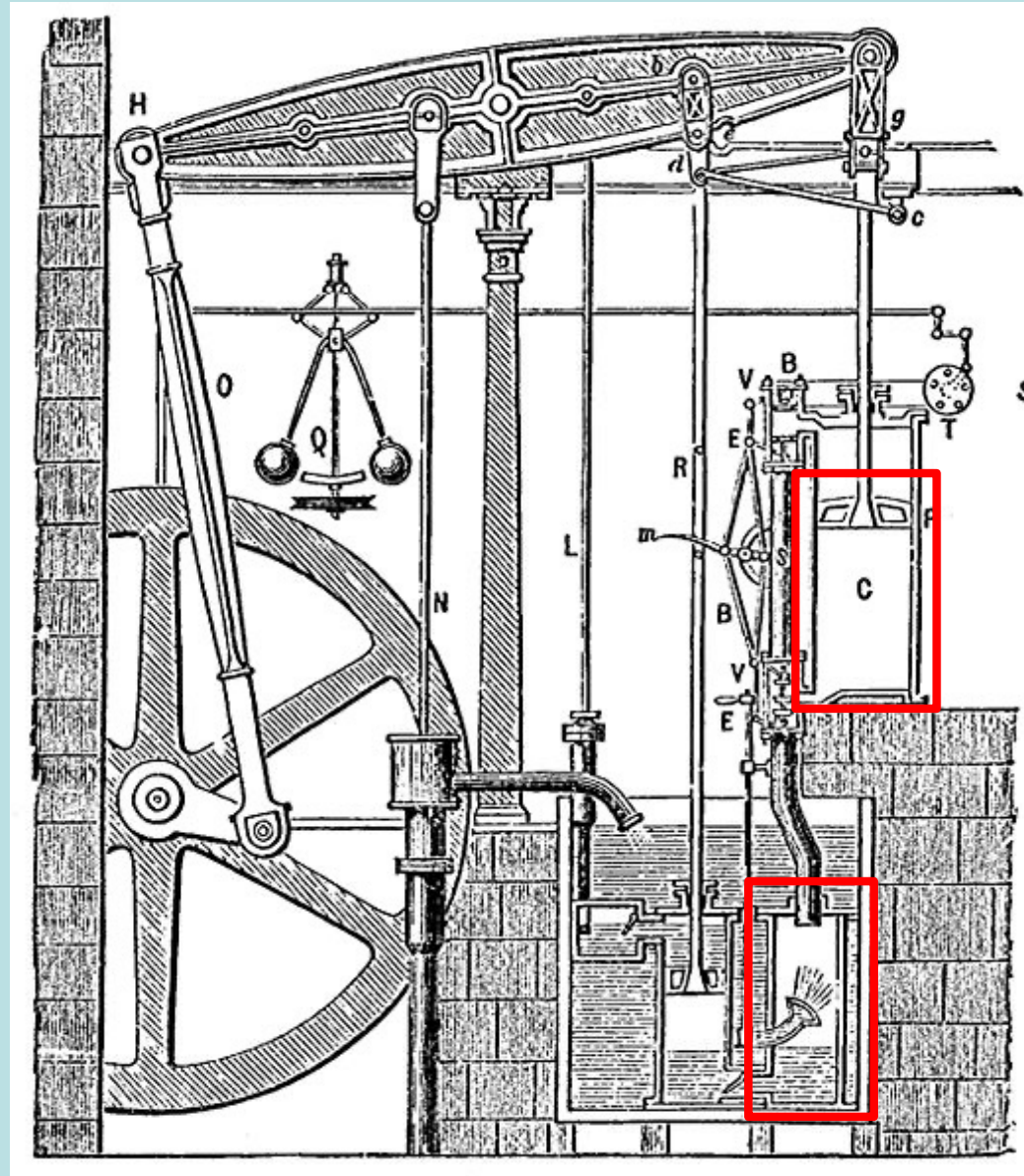


早期的蒸汽機，蒸氣凝結及膨脹在同一個空間，吸熱與放熱在同一空間。  
如果吸熱與放熱差不多，產生的功就很少了！

## James Watt (1736-1819)







蒸氣膨脹及凝結發生在分開的兩個空間，因此吸熱與放熱發生在分開的空間，兩個空間溫度不同。Watt發現這會增加引擎的效率。

## Carnot Engine 1824



Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832) 熱力學之父

卡諾的洞見由引擎的特例，開啟了熱力學第二定律的發現過程

相較於牛頓力學的定律，

熱力學第二定律在日常生活的常識中是沒有甚麼跡象的！

REFLECTIONS  
ON THE  
MOTIVE POWER OF HEAT.

FROM THE ORIGINAL FRENCH OF  
N.-L.-S. CARNOT,  
*Graduate of the Polytechnic School.*

ACCOMPANIED BY  
AN ACCOUNT OF CARNOT'S THEORY.  
By SIR WILLIAM THOMSON (LORD KELVIN).

EDITED BY  
R. H. THURSTON, M.A., LL.D., DR.ENG'G ;  
*Director of Sibley College, Cornell University ;*  
*"Officier de l'Instruction Publique de France,"*  
*etc., etc., etc.*



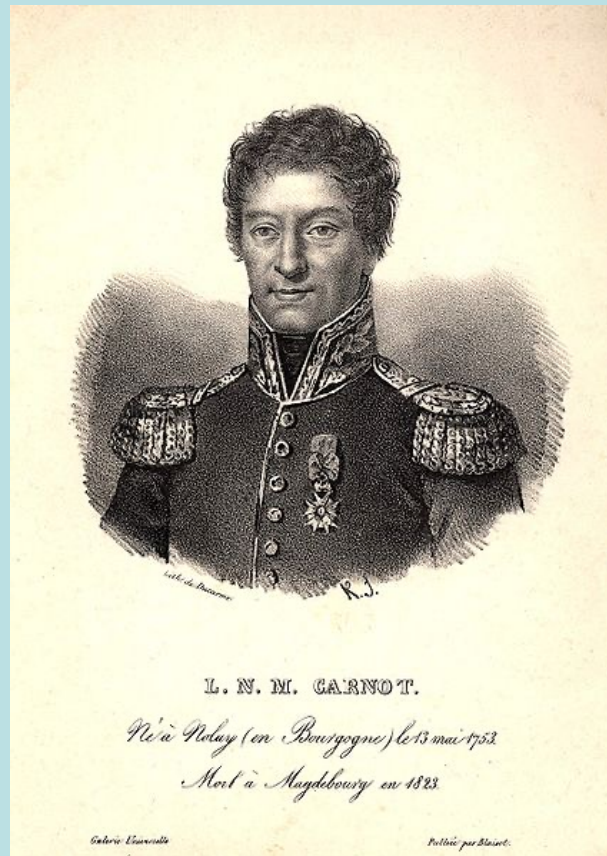
SECOND, REVISED, EDITION  
FIRST THOUSAND.



RÉFLEXIONS  
SUR LA  
PUISSANCE MOTRICE  
DU FEU  
ET  
SUR LES MACHINES  
PROPRES A DÉVELOPPER CETTE PUISSANCE.  
PAR S. CARNOT,  
ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE.  
A PARIS,  
CHEZ BACHELIER, LIBRAIRE,  
QUAI DES AUGUSTINS, N°. 55.  
1824.

Reflection on the motive power of fire (1824)

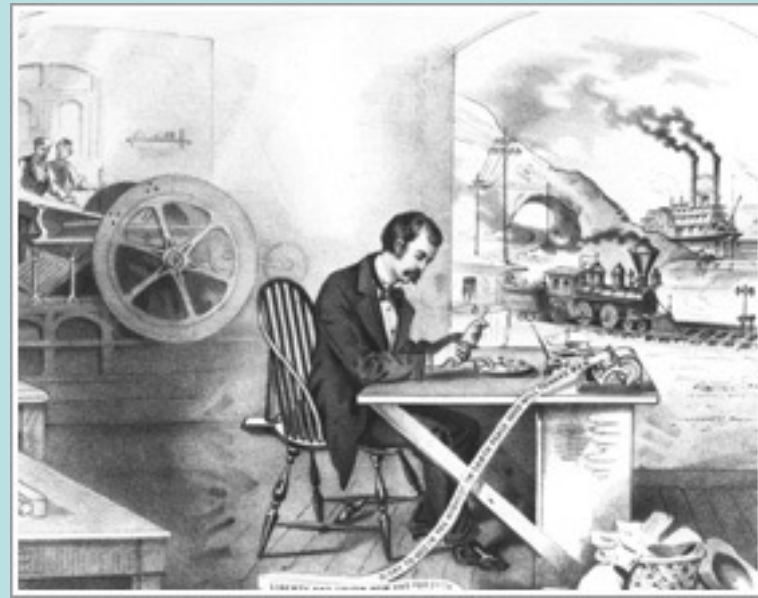
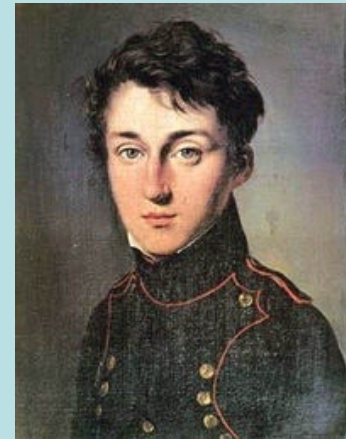




所有人都知道，熱能產生動力，特別在今天蒸氣引擎已為大家所熟知，沒有人能否認熱所擁有的龐大動力。



自然提供了無數可燃的物質，也因此提供了我們，  
在任何時刻任何地點，產生巨大動力的方法！



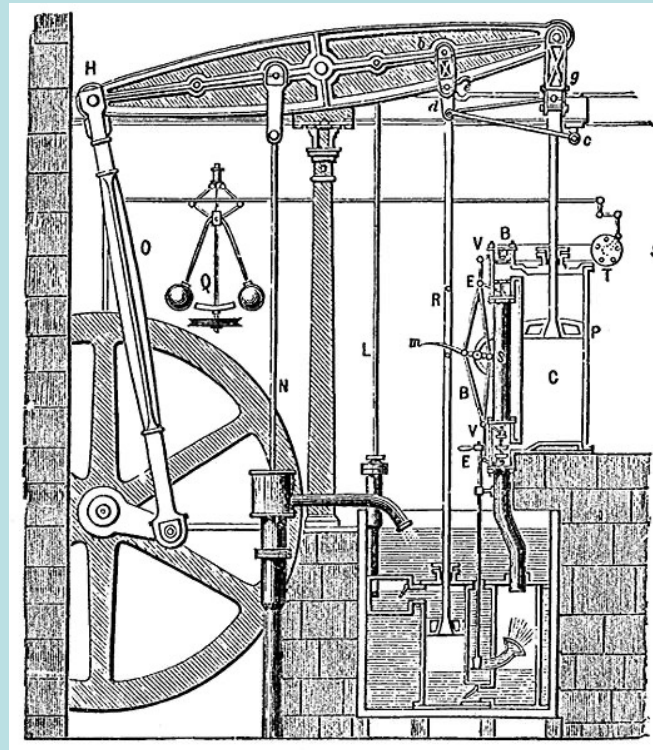
引擎的研究有趣而且日益重要，用途持續增加，  
我相信未來必將對文明產生革命性的影響。

Carnot

然而到現在為止，熱產生動力的現象並沒有以普遍的觀點來研究！

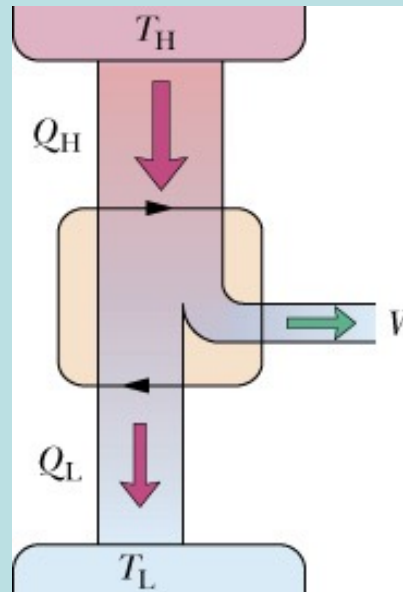
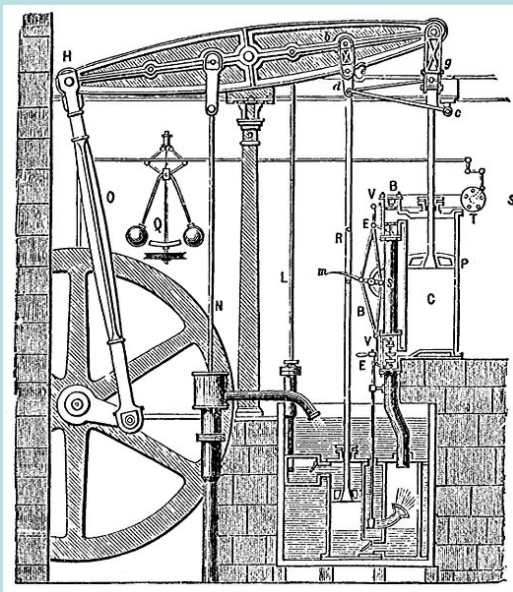
也就是，我們只是以特定機器為對象來研究！

因此我們很難找到其中的原則與定律！



由工程回到科學！

我們必須去尋找適用於不只是蒸汽機，而是適用於所有可以想像的引擎，  
無論其機制，無論其工作物質，都能適用的原則

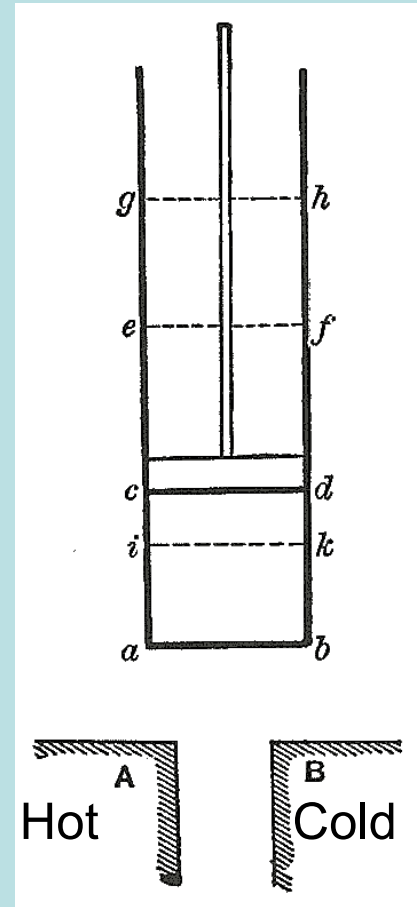
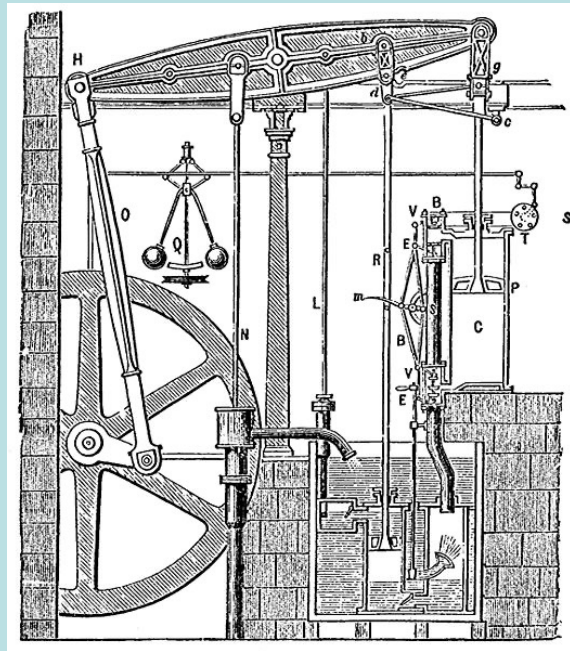


卡諾將瓦特的設計，抽繚出最基本的工作，抽象為一個簡單的原型！

那就是：由高溫處吸入熱，放熱至低溫處，兩者的差額對外作功。

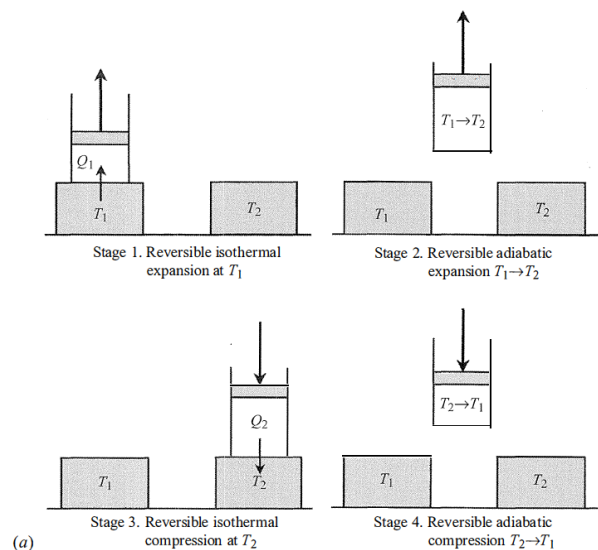
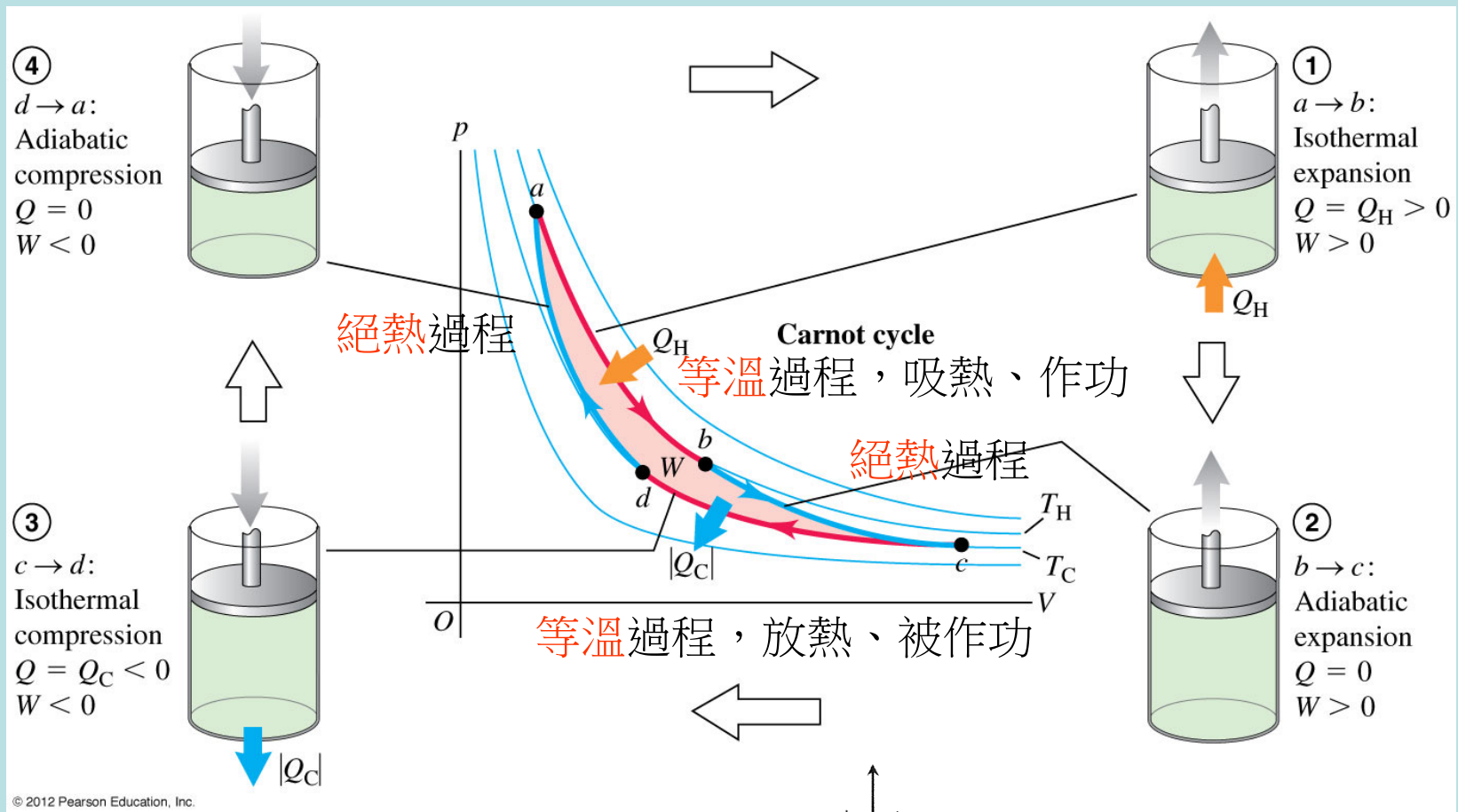


為了尋找引擎的基本原則，卡諾思考一個非常簡單的引擎！

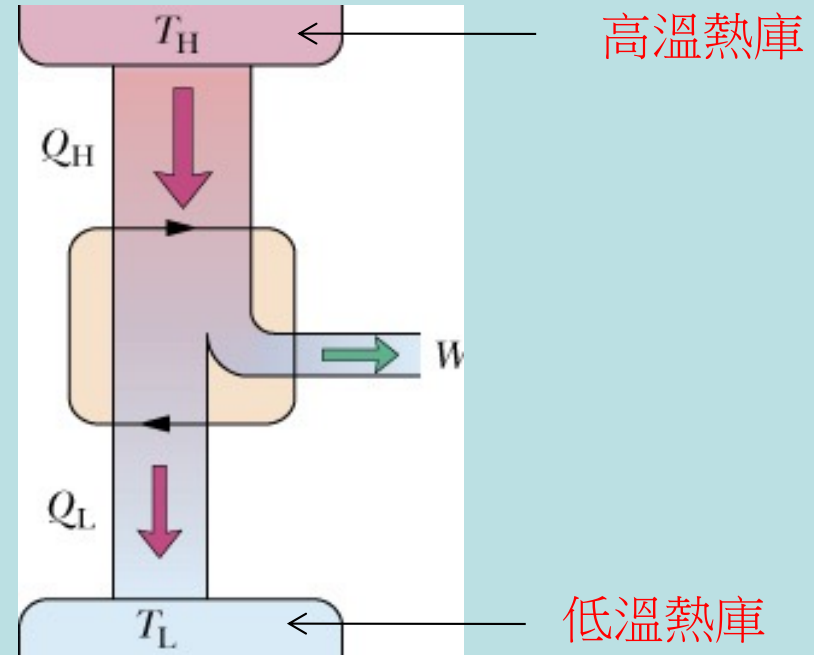
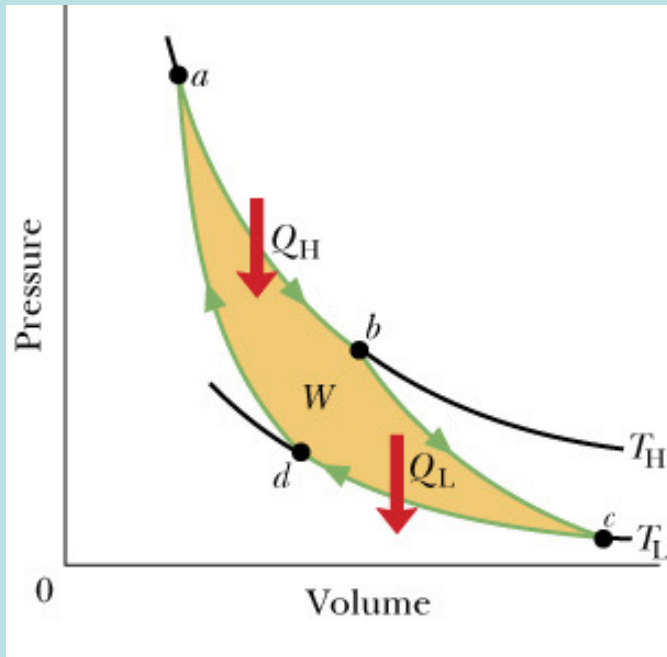


卡諾循環 Carnot Cycle





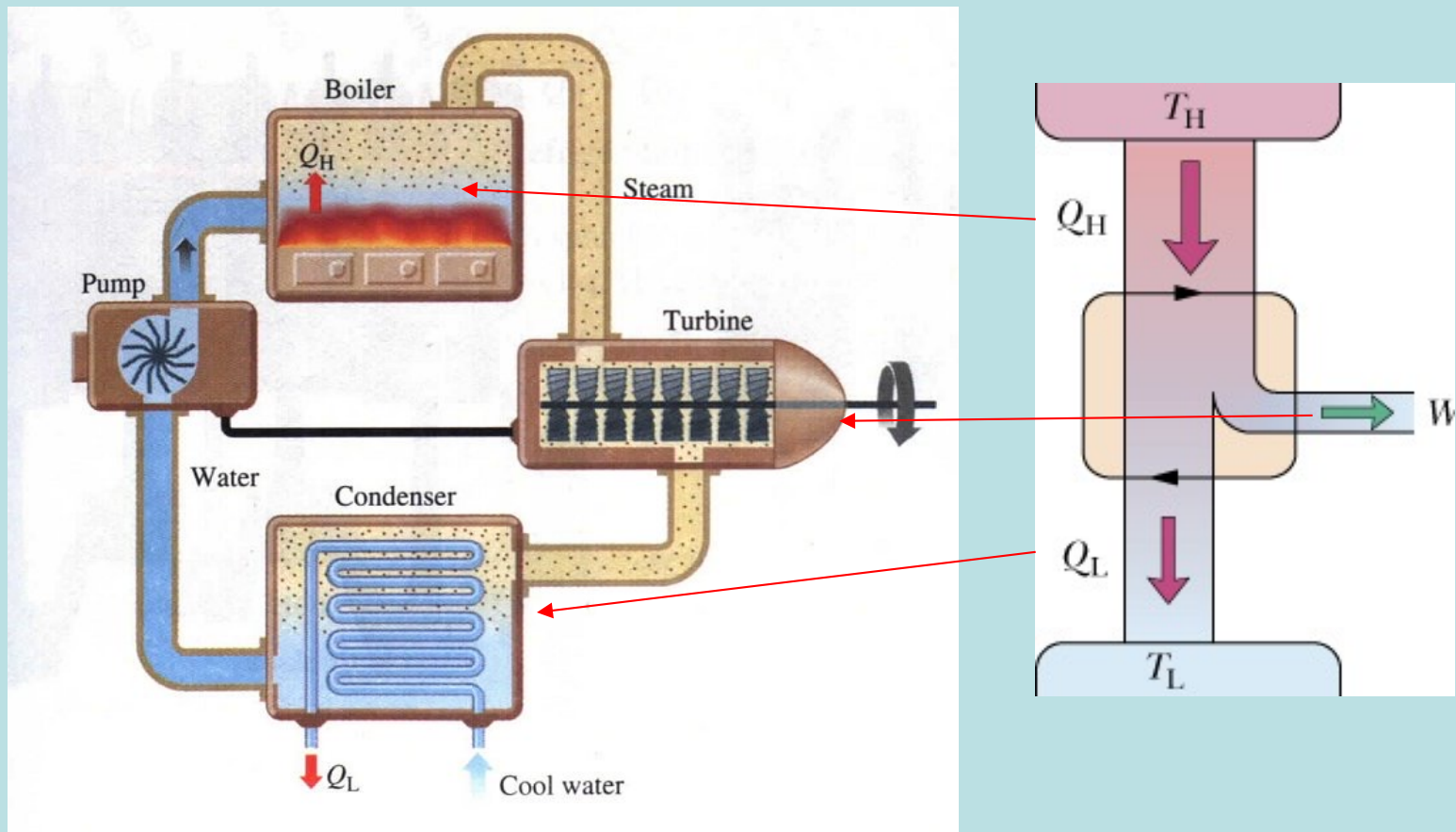
卡諾循環 Carnot Cycle 兩個等溫，兩個絕熱過程所構成的循環。



系統由比較熱的熱庫 $T_H$ 吸熱 $Q_H$ ，放熱 $Q_L$ 至較冷的熱庫 $T_L$ 。

根據能量守恆，兩者的差即是系統對外所作的功： $W = Q_H - Q_L$

火力發電機就是一個引擎！



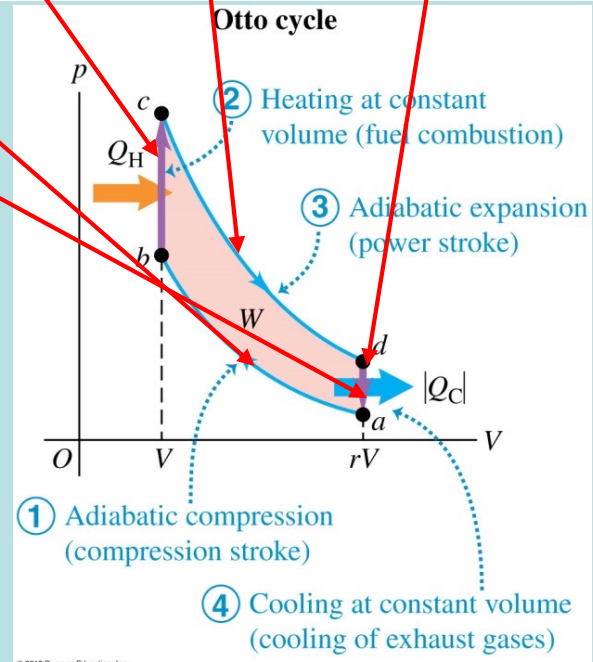
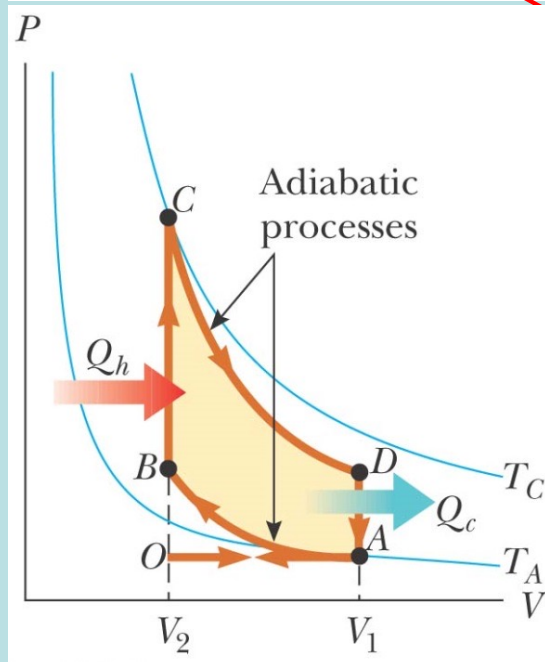
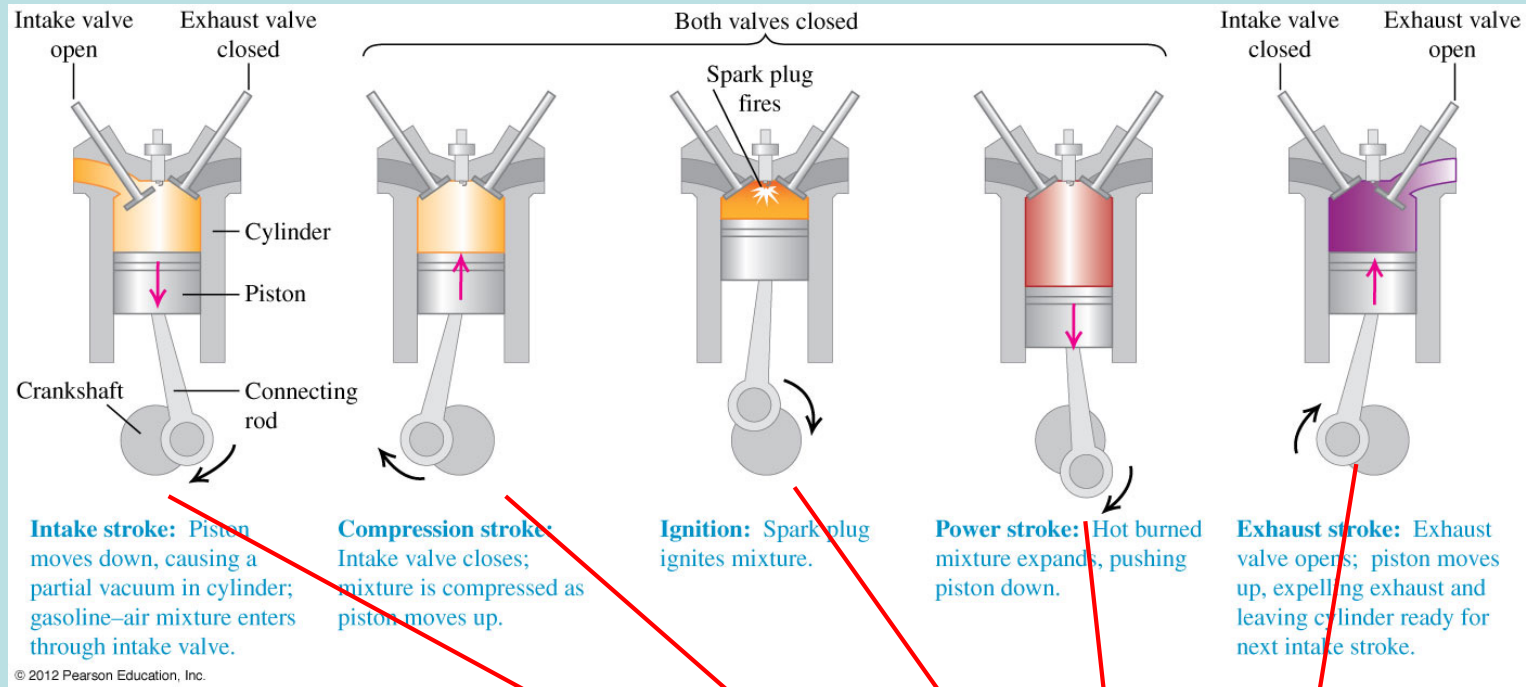
加熱處水吸熱成為水蒸氣就是 $Q_H$ 。火爐就是高溫熱庫。  
冷卻的過程會放出熱就是 $Q_L$ 。冷卻槽就是低溫熱庫。  
兩者的差就是產生的功 $W$ ，透過發電機產生電能。

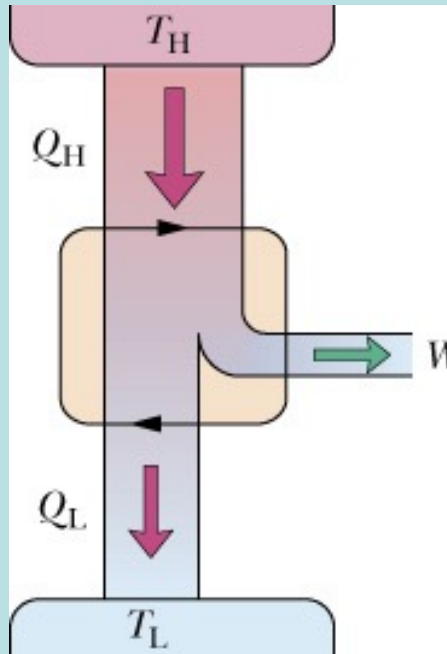
# Carnot Cycle





# 汽油引擎

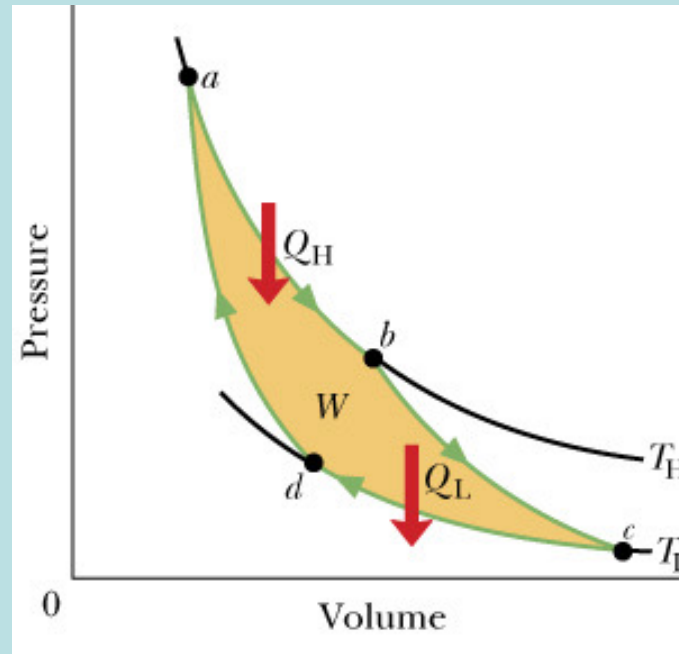




接著卡諾定義引擎的效率 Efficiency：

$$\varepsilon = \frac{W_{\text{out}}}{Q_H} = \frac{\text{所得}}{\text{付出}} = \frac{Q_H - Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{Q_L}{Q_H}$$

可以計算卡諾引擎的效率：



$b$ 與 $c$ 之間是一絕熱過程

$$T_H V_b^{\gamma-1} = T_L V_c^{\gamma-1}$$

$a$ 與 $d$ 之間是一絕熱過程

$$T_H V_a^{\gamma-1} = T_L V_d^{\gamma-1}$$

$$Q_H = W_H = nRT_H \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right)$$

$$Q_L = W_L = nRT_L \ln\left(\frac{V_c}{V_d}\right)$$

兩式相除，消去溫度！

$$\frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}$$

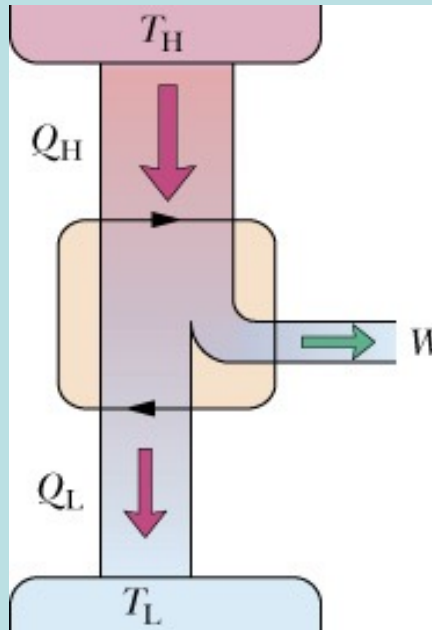
兩式相除，消去相等的對數！

$$\frac{Q_H}{Q_L} = \frac{T_H}{T_L}$$

$$\varepsilon_C = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$



## Carnot engine的效率



$$\varepsilon_C = 1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

Carnot Engine的效率只和熱庫的溫度比有關！

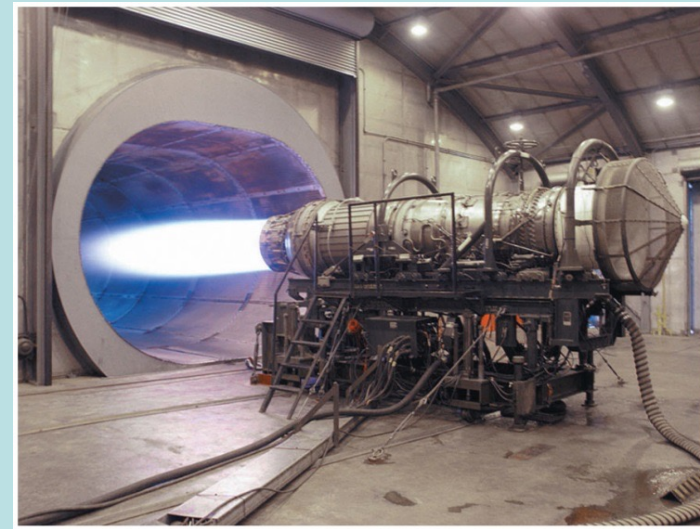
與引擎的大小 $V$ ，引擎中的氣體成分(只要是理想氣體)，完全無關！

要增加引擎效率，需增加吸熱的熱庫溫度，降低放熱熱庫溫度！

$$\varepsilon_C = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

$$\varepsilon \uparrow \Leftrightarrow T_L \uparrow T_H \downarrow$$

這是卡諾的書最重要的結論！



Watt引擎效率高，也就在吸熱與放熱發生在溫度懸殊的分開的空間。

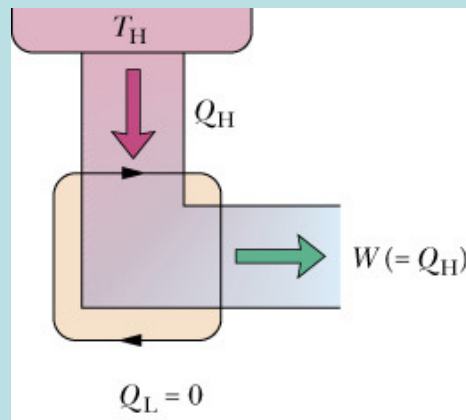
## Carnot engine的效率

$$\varepsilon_C = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

引擎的運作必須將一部分產生的熱輸出到較冷的熱庫之中！

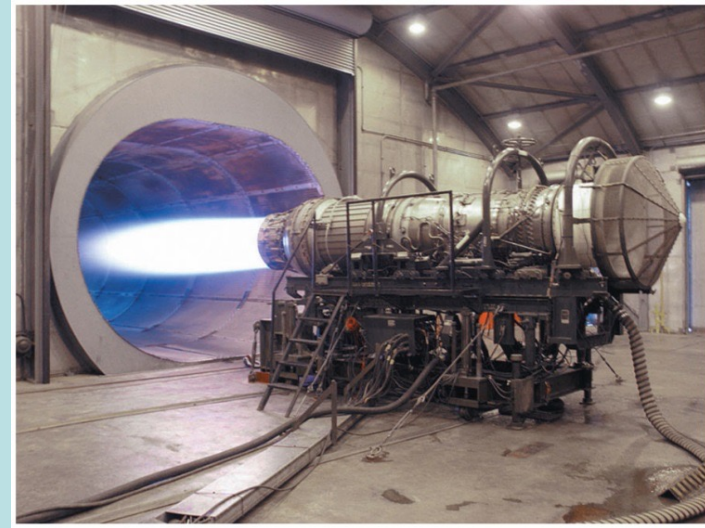
但氣體絕對溫度不能為零， $T_L \neq 0$ 。  $\varepsilon_C < 1$ 。

效率不能等於1，熱不能完全轉化為功！完美的卡諾引擎是不可能的！



這顯示熱與功雖然都是能量，卻不是彼此相容的。

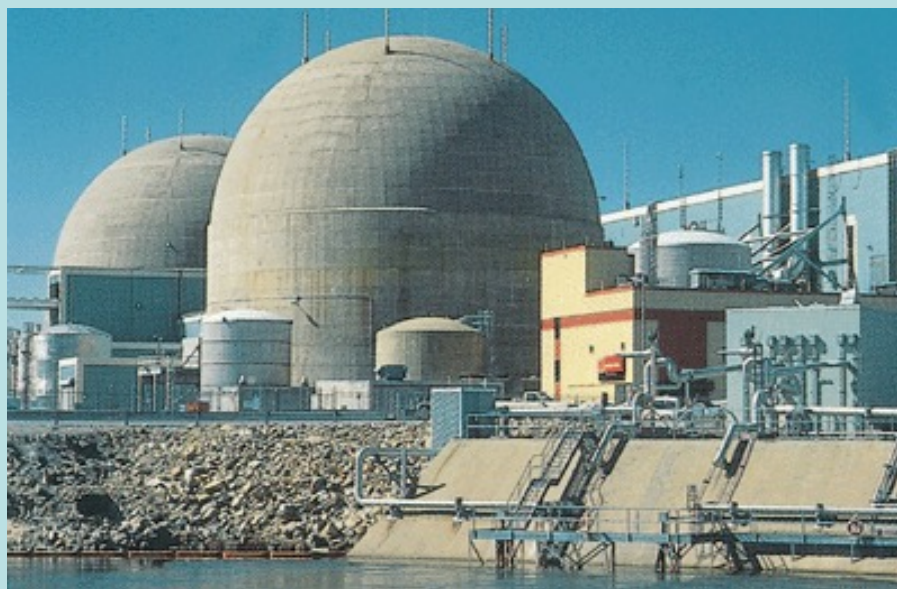




對汽車引擎而言，引擎溫度大約是沸點左右，排熱則是室外溫度  
生產的熱量的80%是排放到較冷的熱庫中而浪費掉的！

$$\varepsilon_C = 1 - \frac{T_L}{T_H} \sim 1 - \frac{300}{373} \sim 20\%$$

對於核能電廠：

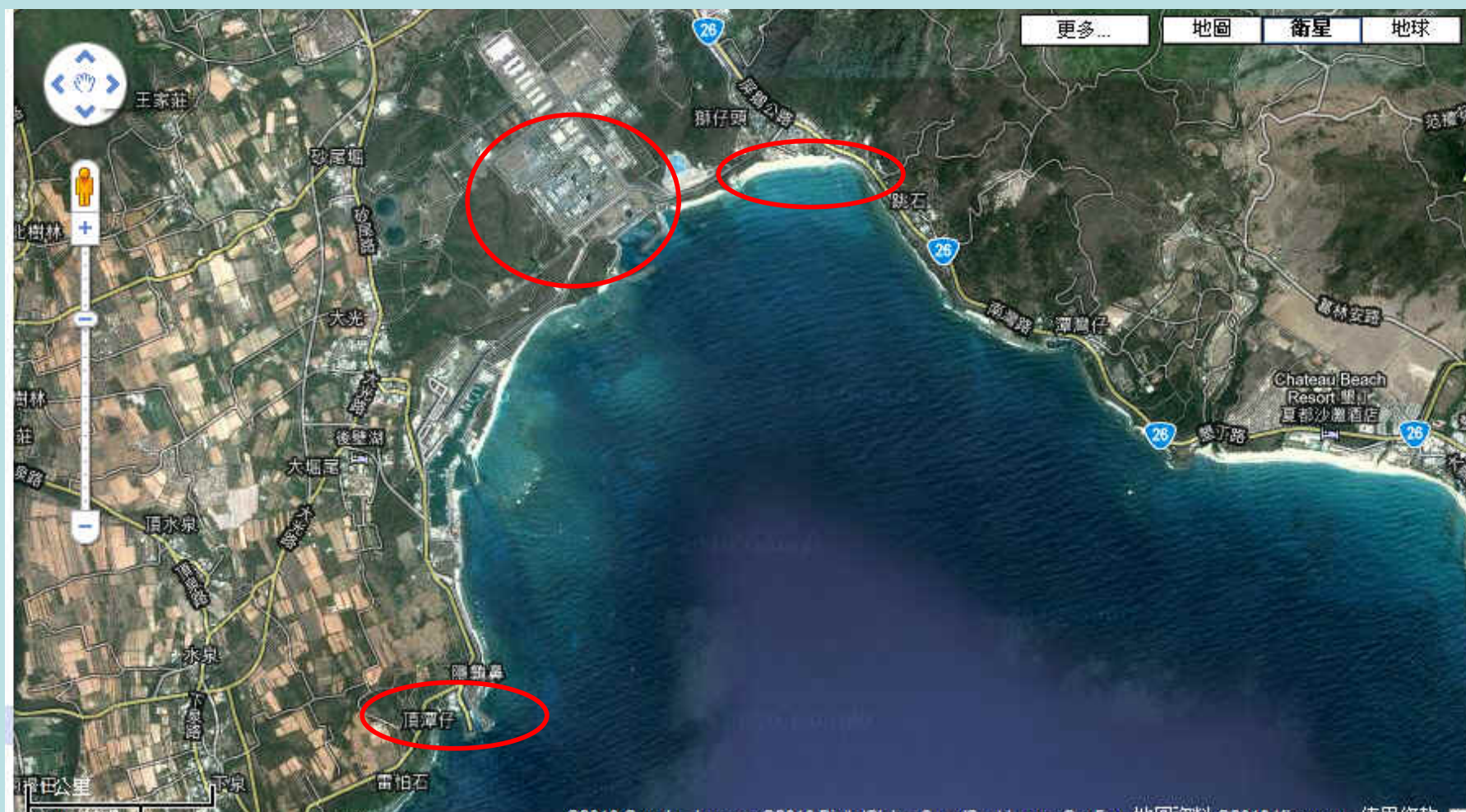


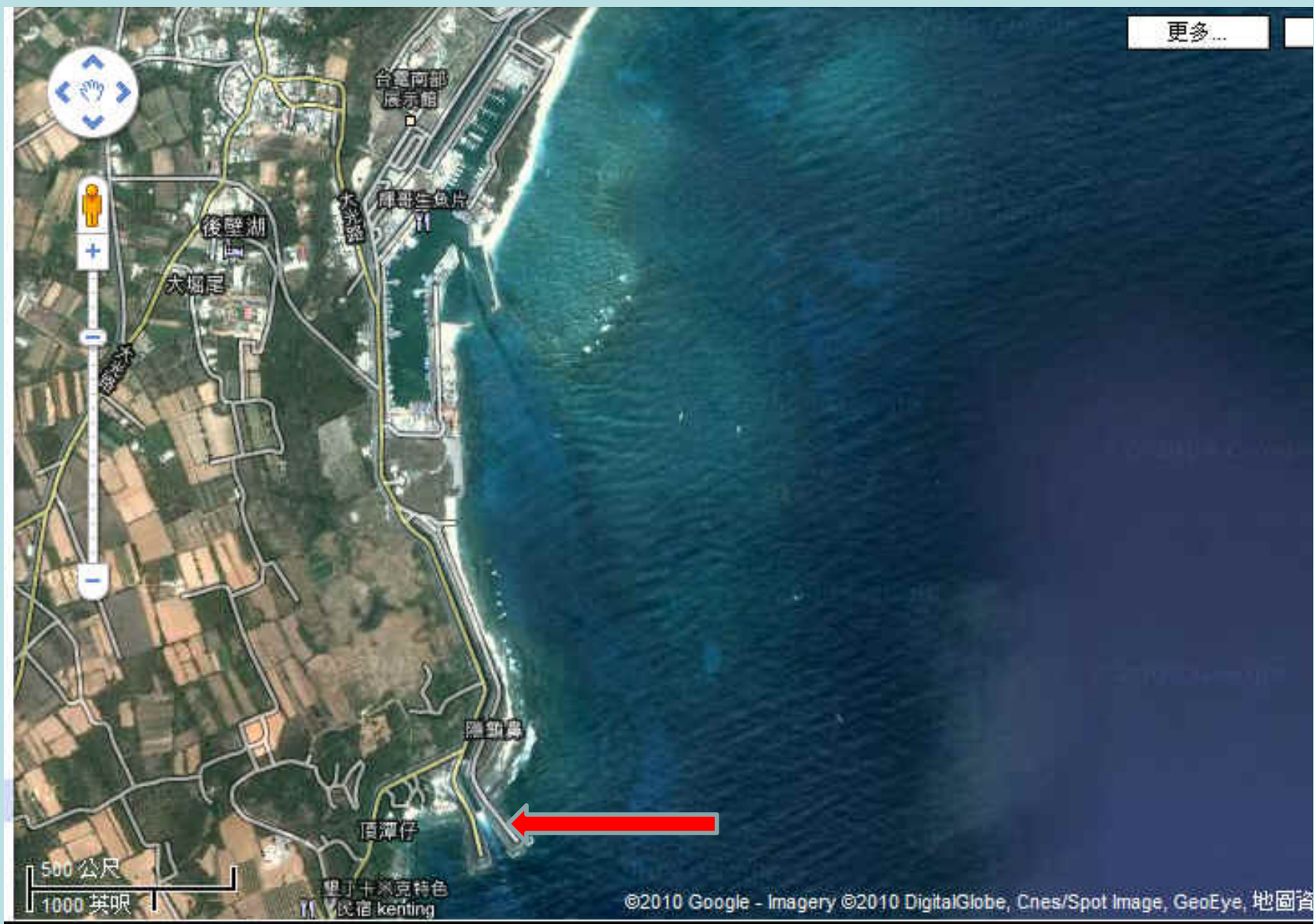
$W \sim 900 \text{ MW}$ ,  $Q_L \sim 2100 \text{ MW}$ ,  $\varepsilon \sim 30\%$



核能電廠的冷卻槽就是大海，將熱水排入大海，再抽取海水進入電廠加熱。

















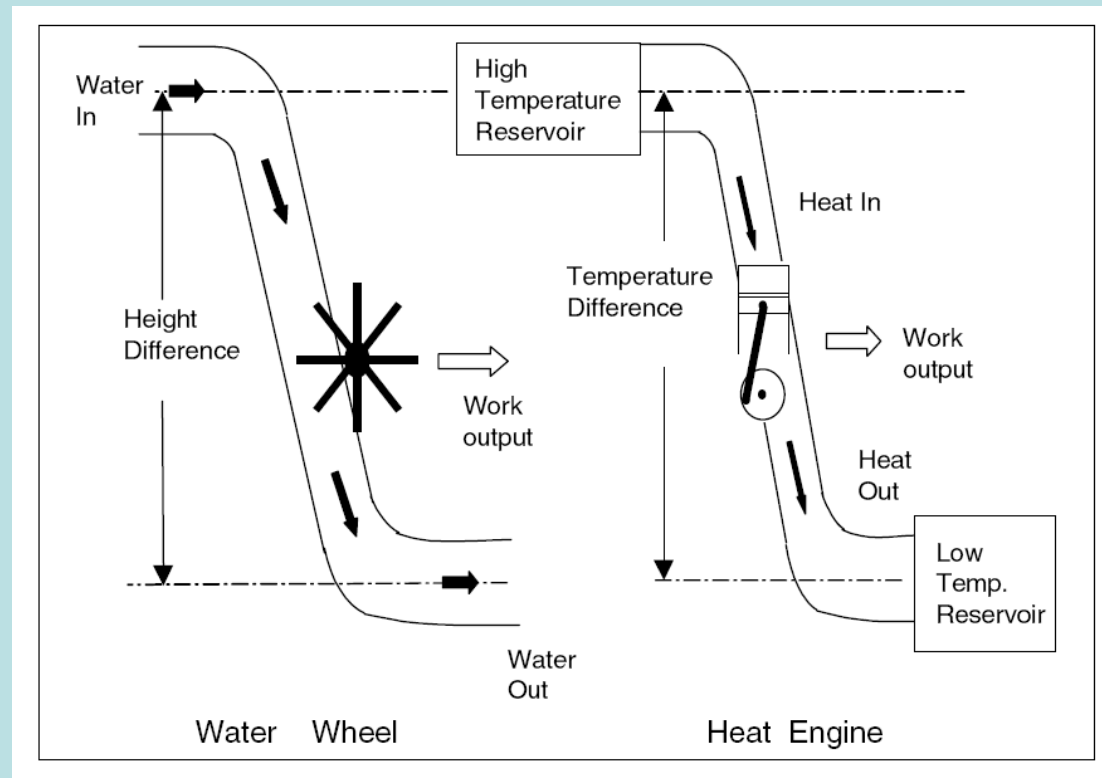




有趣的是卡諾當時還不知道熱是一種能量

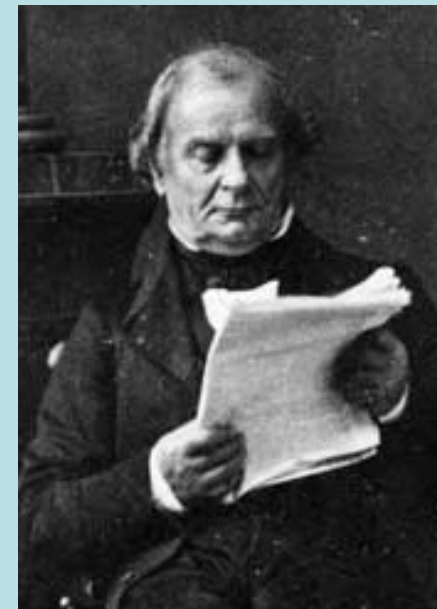
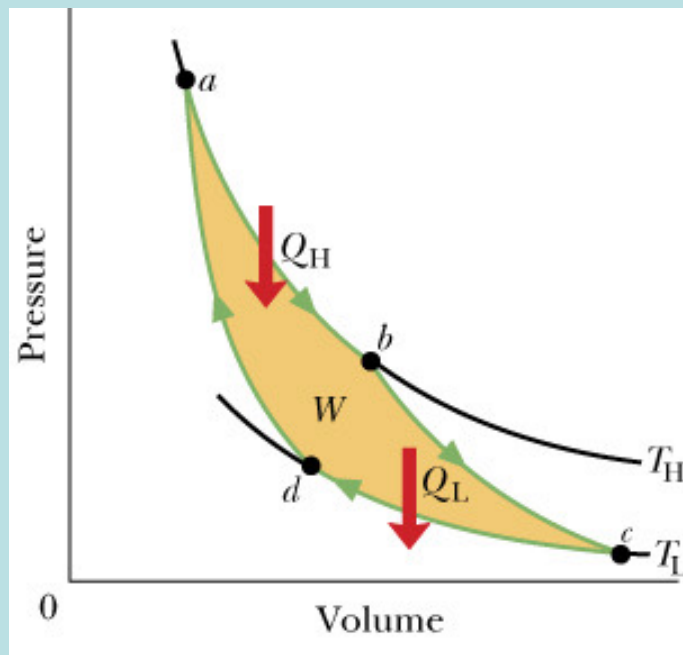
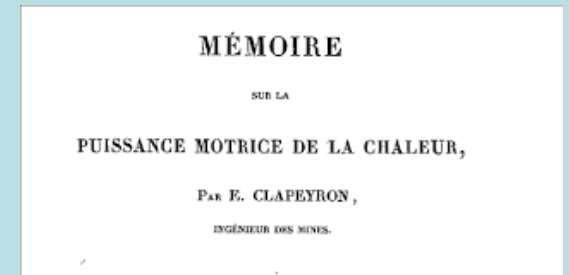
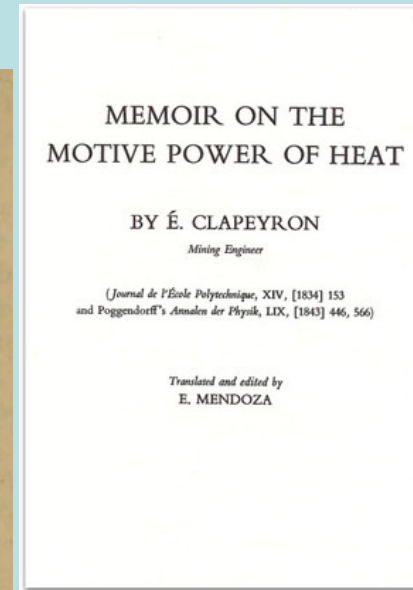
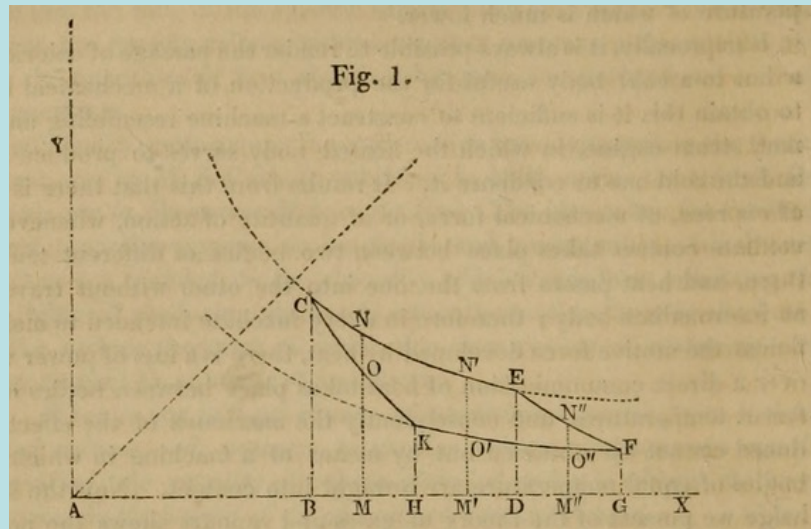
他認為功是引擎運轉時，當熱素由高溫處流到低溫處時所產生的，  
就像水由高處流向低處時帶動渦輪產生功一樣！

如同水流動時量是守恆的，熱素在引擎內也是守恆的！



在水流的情況，效率很顯然只和高低處的高度有關，

因此他直覺地推論引擎的效率只與高低溫處的溫度有關！

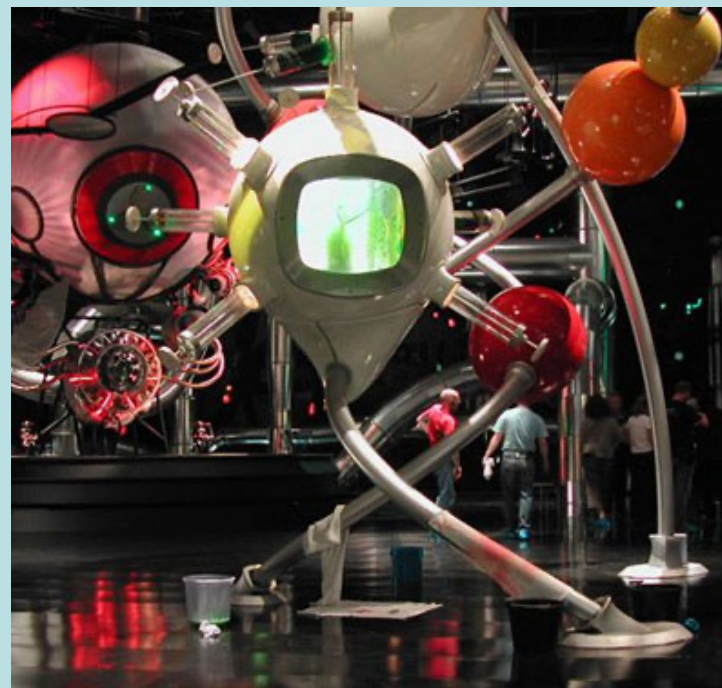


## Benoît Paul Émile Clapeyron 1799 –1864



效率不能等於1，熱不能完全轉化為功！完美的卡諾引擎是不可能的！

或許有其他比Carnot Engine更好的引擎！



熱力學第二定律：熱量不能自動地由低溫的地方流到高溫的地方。

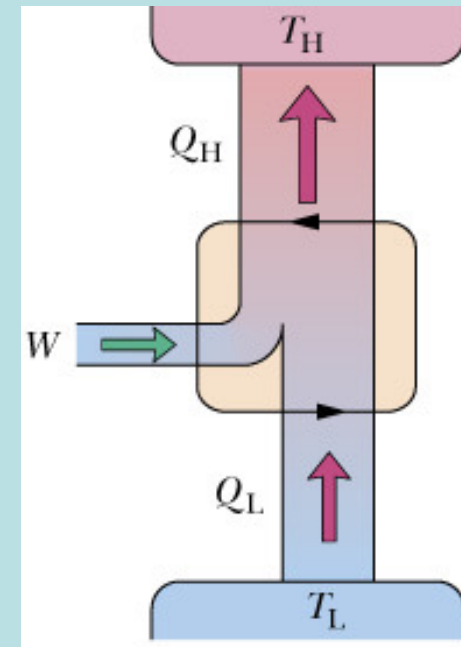
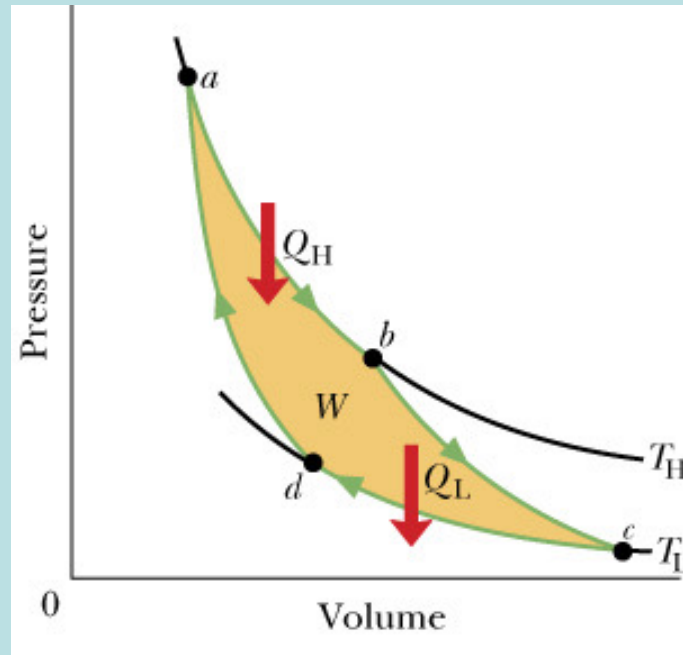
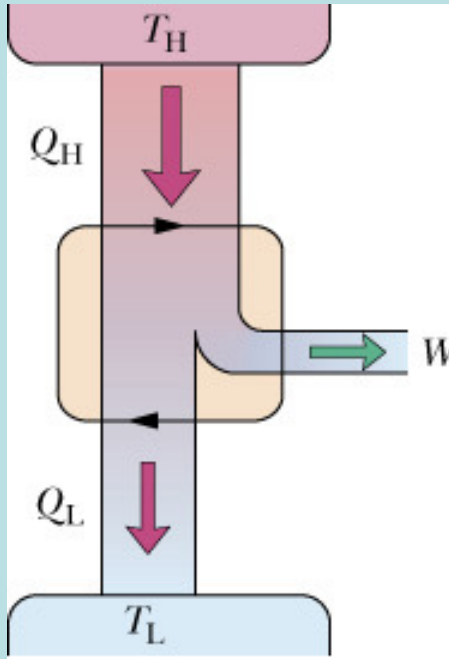
由以上的第二定律，可以推論得到：

任意一個引擎的效率一定小於或等於卡諾引擎。

$$\varepsilon \leq \varepsilon_{\text{carnot}}$$



卡諾循環是可逆的！



卡諾引擎

卡諾引擎的逆行即是一個卡諾冷凍機！

卡諾冷凍機

熱力學第二定律：熱量不能自動地由低溫的系統流到高溫的系統。

任意一個引擎的效率一定小於或等於卡諾引擎。

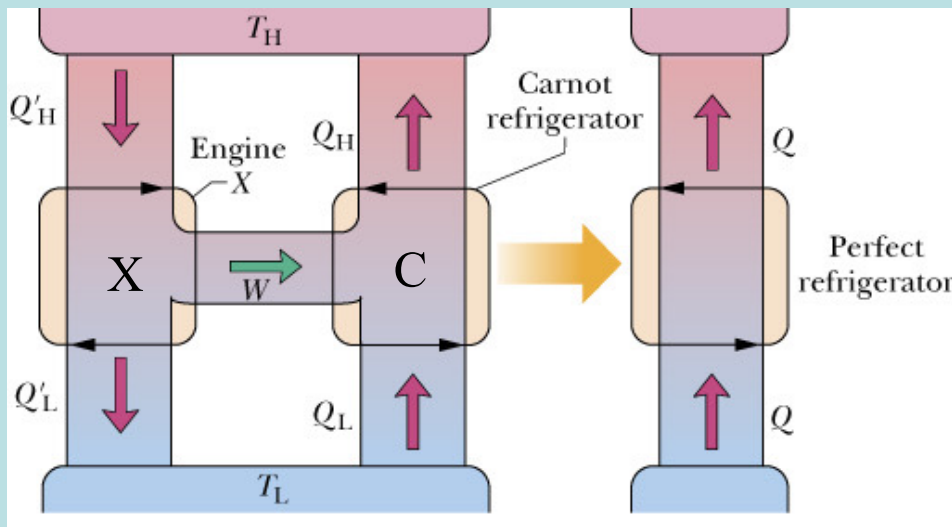
$$\varepsilon \leq \varepsilon_{\text{carnot}}$$

利用反證法，假設對某一引擎 X，所證為誤：

$$\varepsilon_X > \varepsilon_{\text{carnot}}$$

將 X 與一卡諾冷凍機組合，以 X 產出的功推動卡諾冷凍機。

此組合的淨功能就是在兩個熱庫之間交換熱量！



$$\varepsilon_X = \frac{W}{Q'_H} > \varepsilon_{\text{carnot}} = \frac{W}{Q_H}$$

$$Q'_H < Q_H$$

此組合機器自動將熱量自冷處輸送到熱處。

違反熱力學定律。故假設為誤，所證為真。

$$\varepsilon_X \leq \varepsilon_{\text{carnot}}$$

沒有比Carnot Engine更好的引擎！



以上對卡諾引擎的論證只用到卡諾引擎的可逆性，與細節完全無關。  
若引擎 X 為可逆，可將以上論證中的 X 與卡諾引擎的角色互換，推得

$$\varepsilon_{\text{carnot}} \leq \varepsilon_{X,\text{reversible}}$$

由前一頁已知

$$\varepsilon_{X,\text{reversible}} \leq \varepsilon_{\text{carnot}}$$

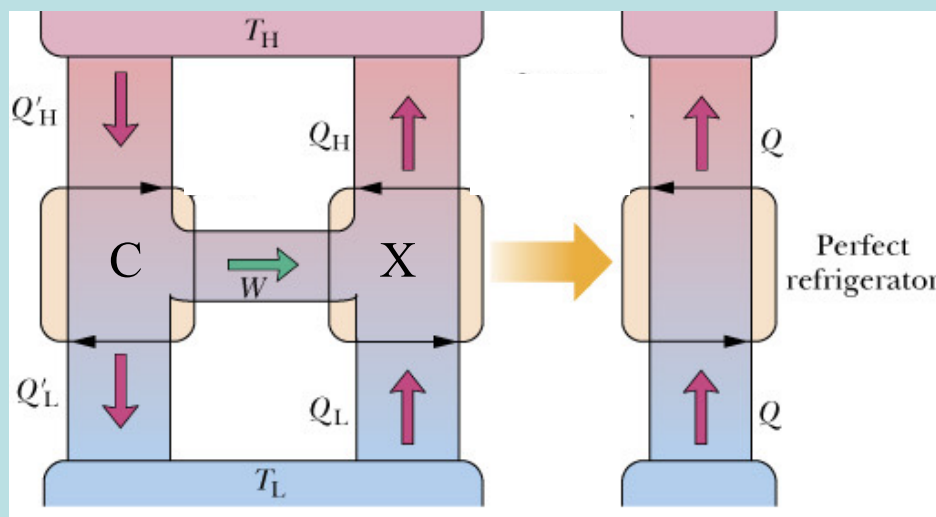
故對任一可逆引擎 X

$$\varepsilon_{X,\text{reversible}} = \varepsilon_{\text{carnot}} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

所有的可逆引擎的效率皆相等！

$$\varepsilon_{X,\text{irreversible}} < \varepsilon_{\text{carnot}} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

所有的不可逆引擎的效率皆小於可逆引擎的效率！



$$\varepsilon_X \leq \varepsilon_{\text{carnot}} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

因為溫度不能為零，效率必定小於 1。沒有完美引擎！

引擎的運作永遠無法避免必須將一部分產生的熱輸出到較冷的熱庫之中！



## 卡諾定律

$$\varepsilon_{X,\text{reversible}} = \varepsilon_{\text{carnot}} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

所有的可逆引擎的效率皆相等！

$$\varepsilon_{X,\text{irreversible}} < \varepsilon_{\text{carnot}} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

所有的不可逆引擎的效率皆小於可逆引擎的效率！

倒過來看：

如果一個熱循環的  $1 - \frac{Q_L}{Q_H}$  等於  $1 - \frac{T_L}{T_H}$ ，它一定是可逆的。

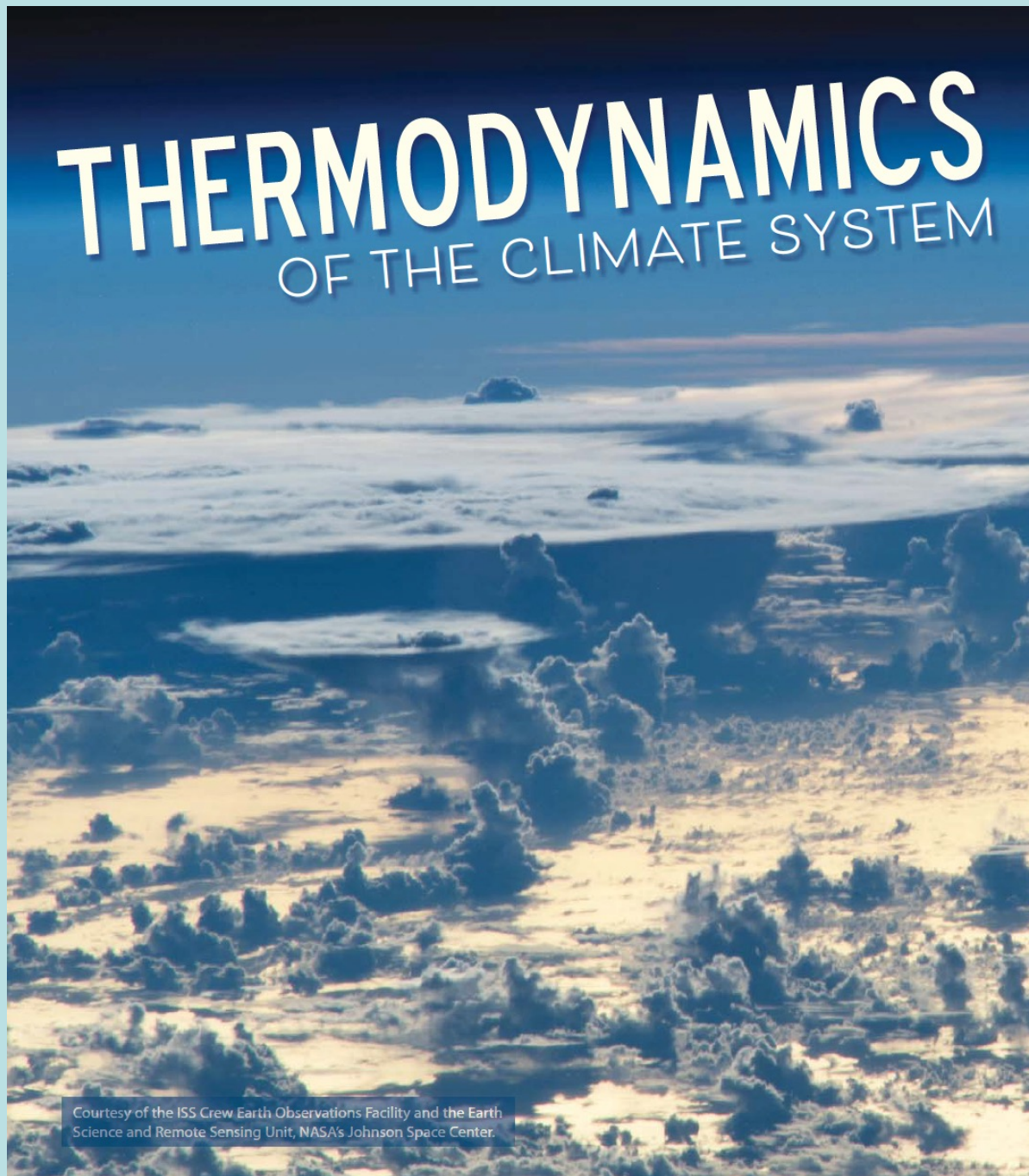
如果一個熱循環的  $1 - \frac{Q_L}{Q_H}$  小於  $1 - \frac{T_L}{T_H}$ ，它一定是不可逆的。

我們似乎找到了，判斷在「兩個熱庫間操作的熱循環」可逆與否的條件！

能不能將這個定律推廣到任何熱過程，而找到判斷可逆與否的普遍條件？

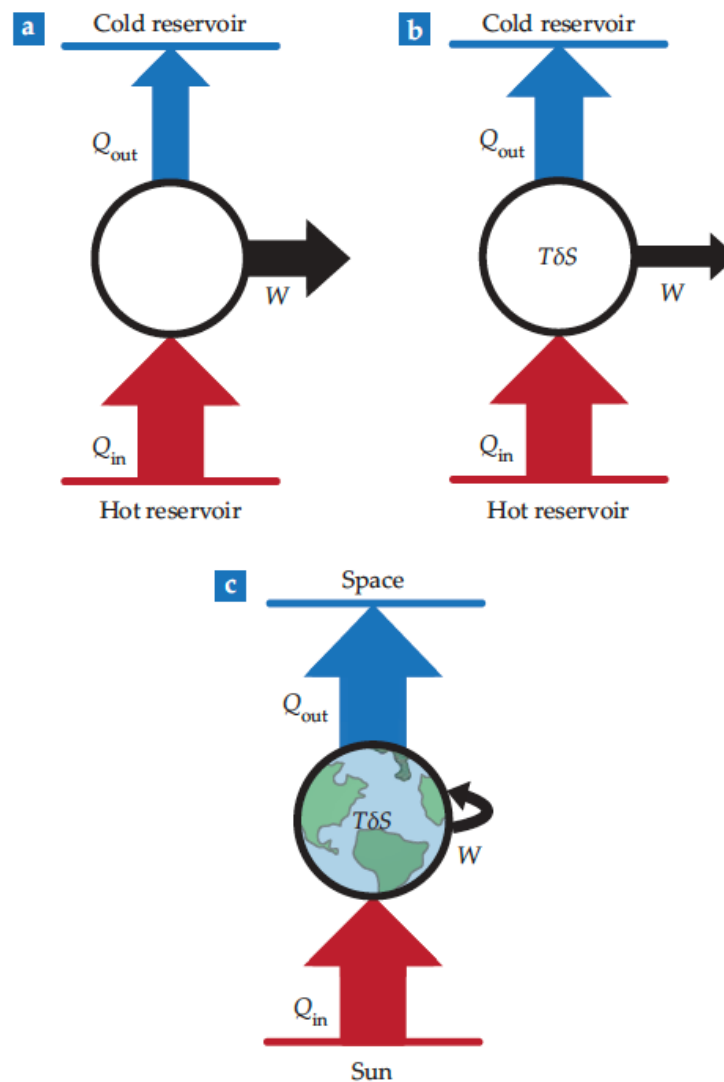


# THERMODYNAMICS OF THE CLIMATE SYSTEM



Courtesy of the ISS Crew Earth Observations Facility and the Earth Science and Remote Sensing Unit, NASA's Johnson Space Center.



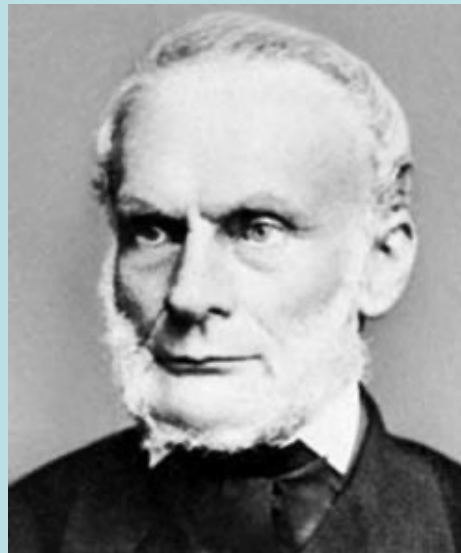


**FIGURE 1. CLIMATE AS HEAT ENGINE.** A heat engine produces mechanical energy in the form of work  $W$  by absorbing an amount of heat  $Q_{in}$  from a hot reservoir (the source) and depositing a smaller amount  $Q_{out}$  into a cold reservoir (the sink). **(a)** An ideal Carnot heat engine does the job with the maximum possible efficiency. **(b)** Real heat engines are irreversible, and some work is lost via irreversible entropy production  $T\delta S$ . **(c)** For the climate system, the ultimate source is the Sun, with outer space acting as the sink. The work is performed internally and produces winds and ocean currents. As a result,  $Q_{in} = Q_{out}$ .

一個普遍的熱力學第二定律

將由卡諾對引擎的研究結果產生！

正式登場 1850



**Rudolf Clausius** 克勞修斯

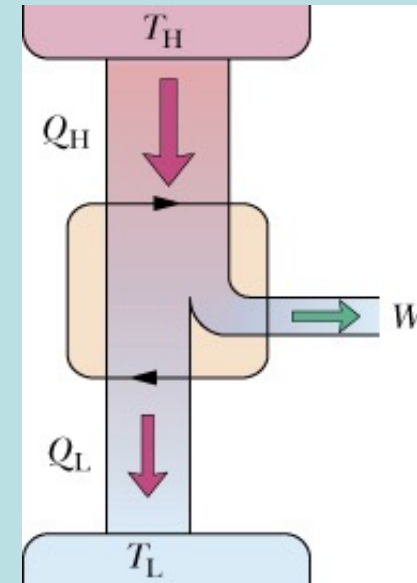
對所有可逆的「在兩個熱庫之間操作的雙行程熱循環」：

$$1 - \frac{Q_L}{Q_H} = 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

$$\frac{Q_L}{Q_H} = \frac{T_L}{T_H}$$

$$\frac{Q_L}{T_L} = \frac{Q_H}{T_H}$$

→ 注意：“ $Q_H$ 及 $-Q_L$ ”分別是氣體在兩個定溫過程所吸收的熱量 $Q$   
絕熱過程所吸收的熱量 $Q = 0$ 。



$$0 = \frac{-Q_L}{T_L} + \frac{Q_H}{T_H} = \sum_{\text{包含等溫及絕熱的整個過程}} \frac{Q_i}{T_i} = \sum_{\text{整個過程}} \frac{Q}{T}$$

$\sum_{\text{整個過程}} \frac{Q}{T} = 0$  可逆過程滿足的條件。 $\frac{Q}{T}$  是關鍵的物理量

對所有不可逆的「在兩個熱庫之間操作的雙行程熱循環」：

$$1 - \frac{Q_L}{Q_H} < 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

$$\frac{-Q_L}{T_L} + \frac{Q_H}{T_H} = \sum_{\text{整個過程}} \frac{Q}{T} < 0 \quad \text{不可逆過程的條件。}$$

不可逆引擎的 $Q_L$ ，比可逆引擎多一些。

不可逆引擎的 $Q_H$ ，比可逆引擎少一些。

可能來自摩擦生熱、或熱量流失等等

以上兩個條件能否推廣到任何一般的可逆與不可逆的過程呢？

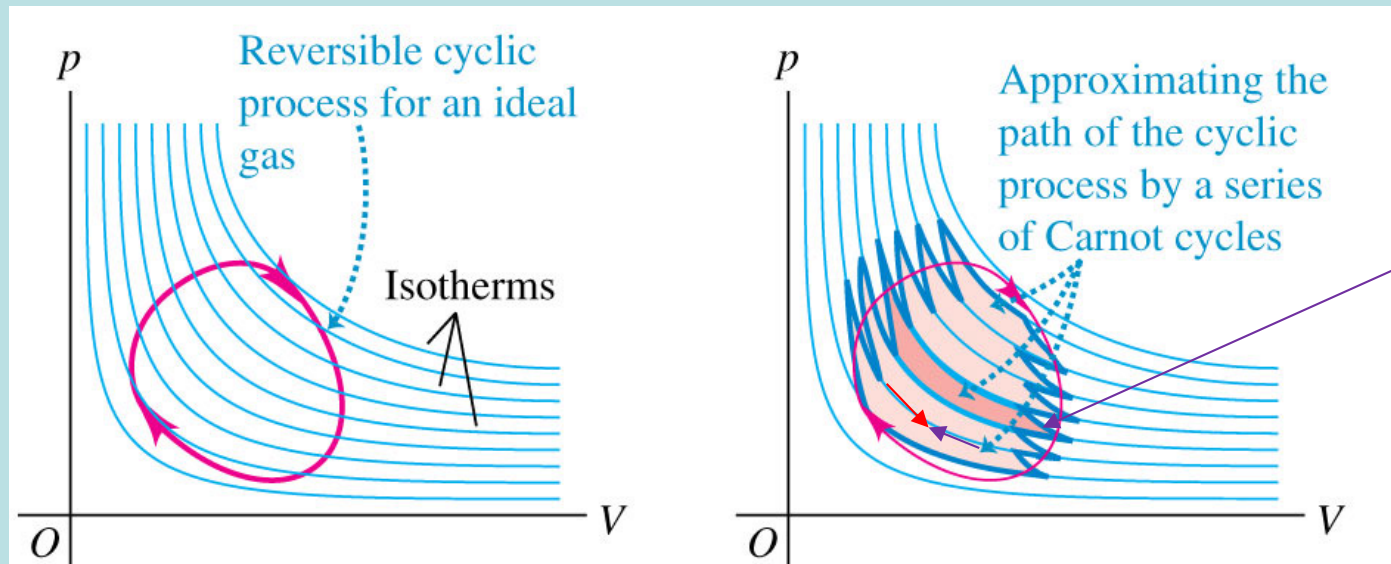


上述條件不止適用於在兩熱庫間操作的雙行程循環！也適用於任一個循環：

任一個循環都可以視為許多小卡諾引擎循環的組合！如下圖右：

注意組合的時候，中央重複的部分會因方向相反而抵消！只留下邊緣的鋸齒！

因此，由這些小卡諾循環組合得到的，就是對任一循環的一個鋸齒狀的近似。

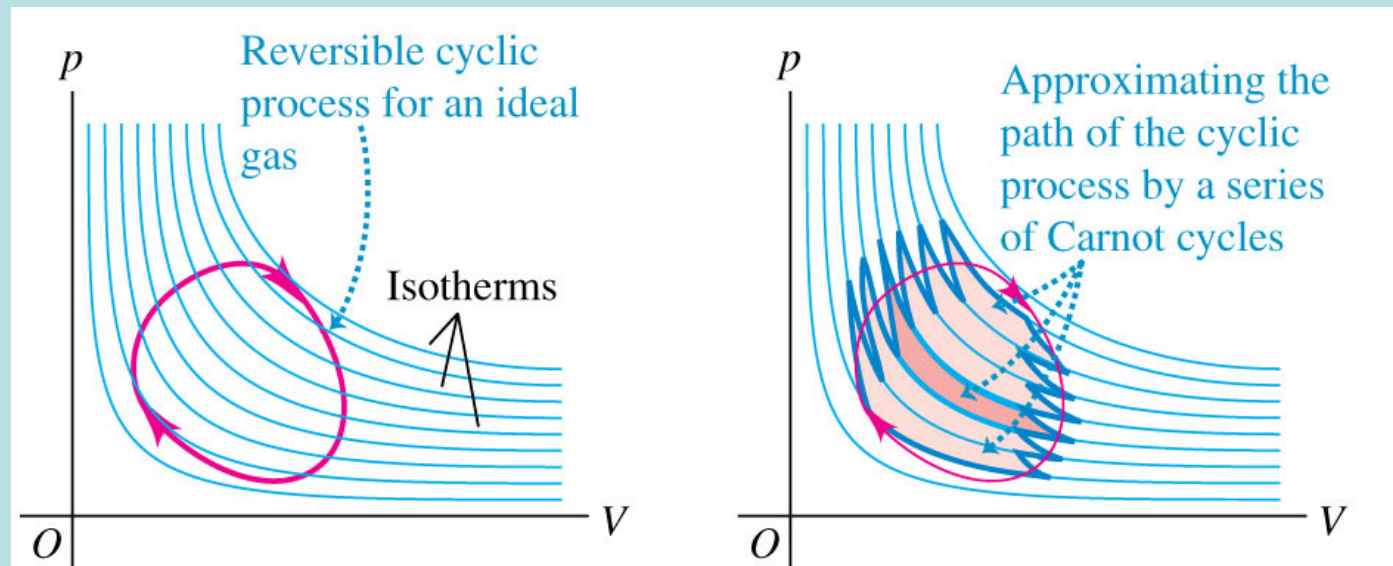


$\Delta Q_i$  : 第*i*段無限小過程的吸熱。

可逆小卡諾循環的組合：
$$\sum_{\text{carnot}} \frac{Q_i}{T_i} = 0 \quad \rightarrow \quad \sum_{\text{cycle}} \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0$$
重複的部分 $\frac{Q}{T}$ 會抵消！對循環的鋸齒狀的近似。

鋸齒近似趨近無限細，和就變成對平滑曲線的線積分。
$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

此式對所有的可逆循環都對。



對在兩個熱庫之間操作的不可逆循環：

$$\sum_{\text{carnot}} \frac{Q_i}{T_i} < 0$$



$$\sum_{\text{cycle}} \frac{\Delta Q_i}{T_i} < 0$$

對所有的不可逆循環：

$$\sum_{\text{cycle}} \frac{\Delta Q_i}{T_i} < 0$$

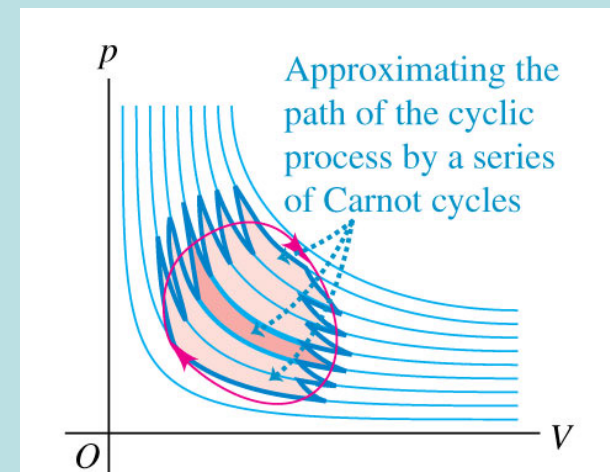
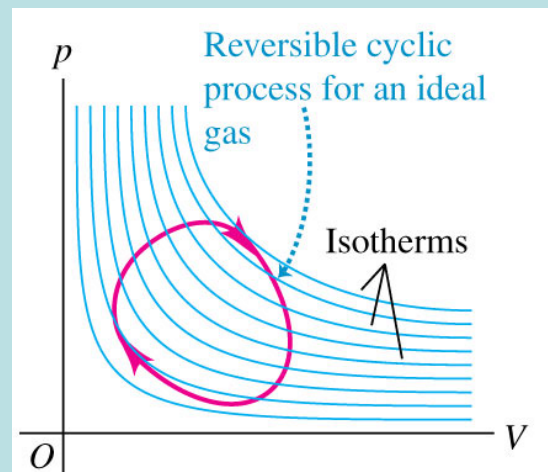


$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

對任何循環：

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

**Clausius 定律**



對所有的可逆循環：

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\sum_{\text{cycle}} \frac{\Delta Q_i}{T_i} = 0$$

對所有不可逆循環：

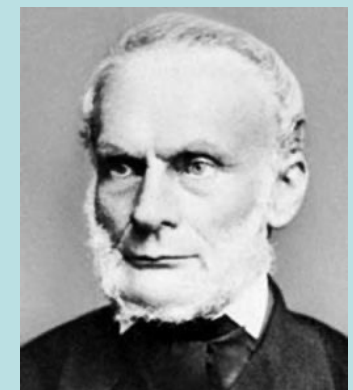
$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

$$\sum_{\text{cycle}} \frac{\Delta Q_i}{T_i} < 0$$

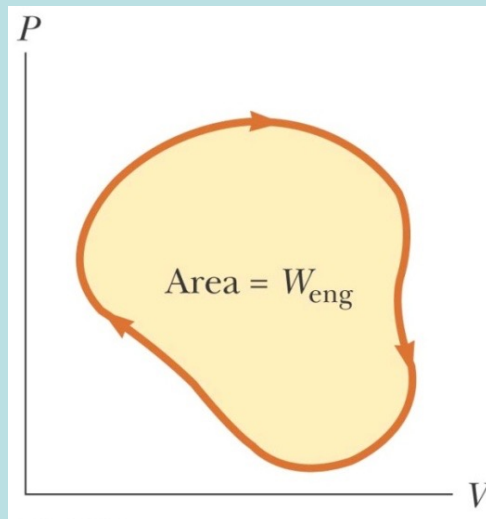
對任何循環：

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

**Clausius** 定律

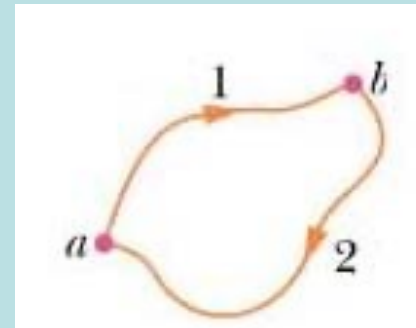


這個結果有一個意想不到的延伸：



所有的可逆循環：

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$



若是位能定義要唯一

這個結果與保守力的條件相似！

$$\oint dW = \oint \vec{F} \cdot d\vec{s} = 0 \quad \text{保守力}$$

因此我們可以定義一個類似位能的狀態函數  $S$       滿足此條件就能定義位能！

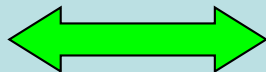
位能由位置座標決定， $S$ 就由熱座標決定！

$S$ 差等於 $\frac{\Delta Q}{T}$ ！

位能差等於功！

$\Delta Q$ 是無限小的吸熱

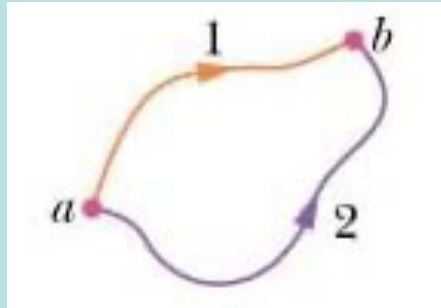
$$\Delta S \equiv \frac{\Delta Q}{T}$$



$$\Delta U = -\vec{F} \cdot \Delta\vec{s}$$

除了內能之外，物理系統竟然還有一個像位能般的狀態物理量！





$$U = - \int_{\vec{c}}^{\vec{r}} \vec{F} \cdot d\vec{s} ?$$

$$W_1 = \int_{a \text{ 1路徑}}^b \vec{F}(\vec{r}) \cdot d\vec{s}$$

$$W_2 = \int_{a \text{ 2路徑}}^b \vec{F}(\vec{r}) \cdot d\vec{s}$$

$$W = -\Delta U = -U(\vec{b}) + U(\vec{a}) \text{ 只和前後點位置有關}$$

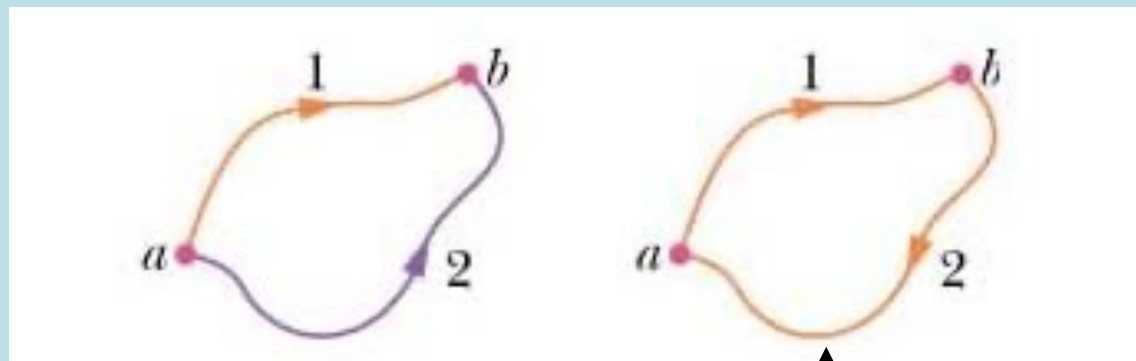
位能若只是一個空間位置的性質，位能差必須與路徑無關。

位能的定義要能夠成立，功必定與路徑無關！

對任意兩條路徑： $W_1 = W_2$  位能存在的必要條件

滿足此條件的力稱為保守力，可以以位能描述。

這個條件可以寫成另一個形式



若是位能定義要唯一



$$W_1 = W_2$$

對任意兩路徑

將倒行的路徑 2 與路徑 1 組成一封閉路徑！

$$W_1 - W_2 = 0 = \oint \vec{F} \cdot d\vec{s}$$

沿任一條封閉路徑，力所作的功必為零！

$$\oint \vec{F} \cdot d\vec{s} = 0$$

保守力條件

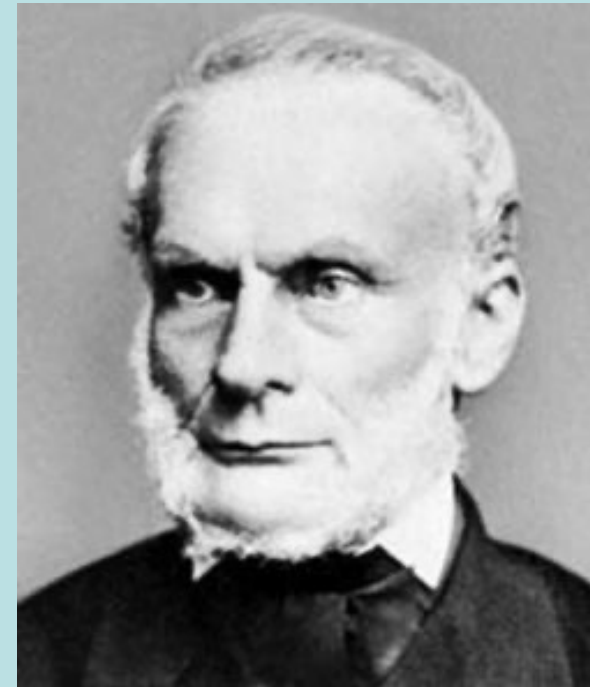
保守力才能定義位能！

Entropy, 1850 熵

對於一個無限小的過程，熵的變化

$$\Delta S \equiv \frac{Q}{T}$$

熵如同內能、溫度等，是系統一個狀態的性質，  
一個狀態對應一個熵值。

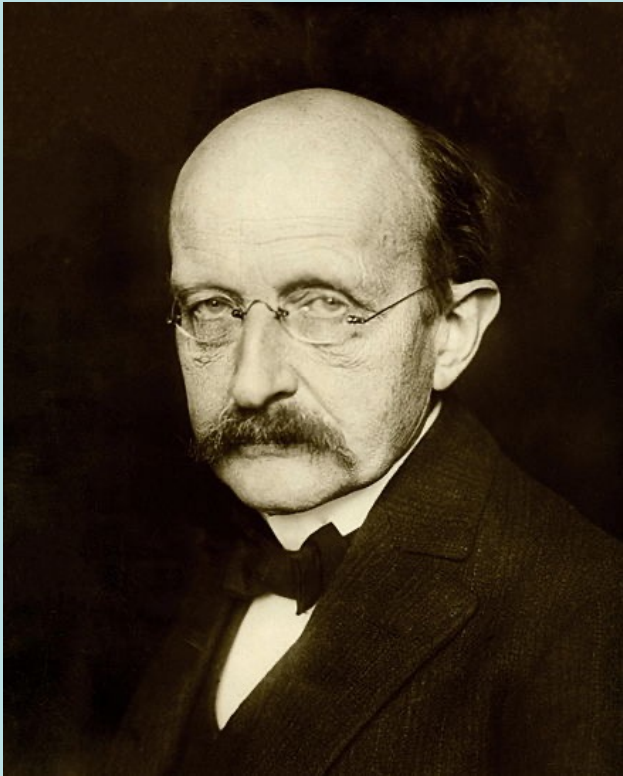


熱力學的創立者

Rudolf Clausius 1822–1888

I propose to name the quantity  $S$  the entropy of the system, after the Greek word [τροπή *tropē*], the **transformation**. I have deliberately chosen the word **entropy** to be as similar as possible to the word **energy**: the two quantities to be named by these words are so closely related in physical significance that a certain similarity in their names appears to be appropriate.

1923年，德國科學家普朗克到中國講學用到entropy這個詞，  
胡剛復教授翻譯時靈機一動，把「商」字加火旁來意譯  
「entropy」這個字，創造了「熵」字（音讀：商），因為熵  
是Q（熱量）除以T（溫度）的商數。





$S$ 為氣體狀態的性質，就像溫度與內能一樣，

因此也是壓力與溫度的函數！

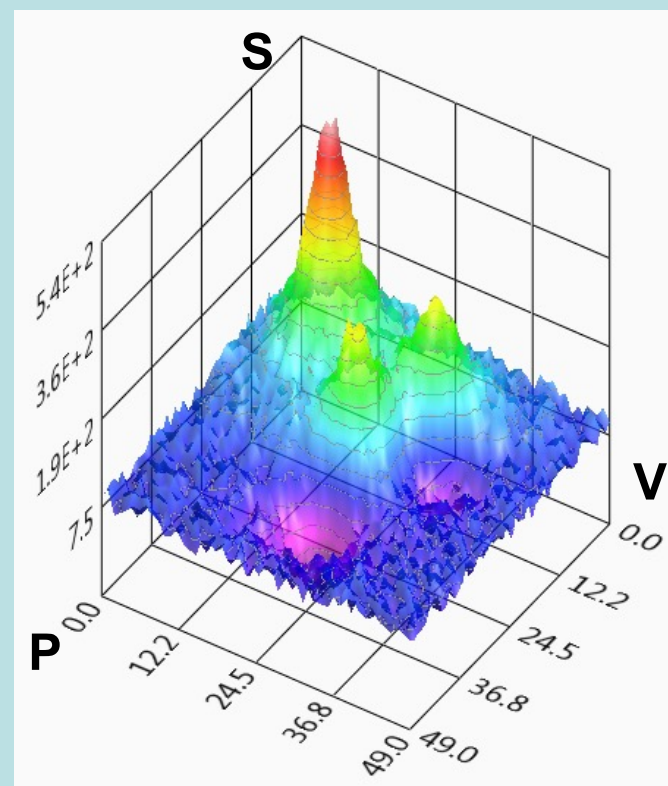
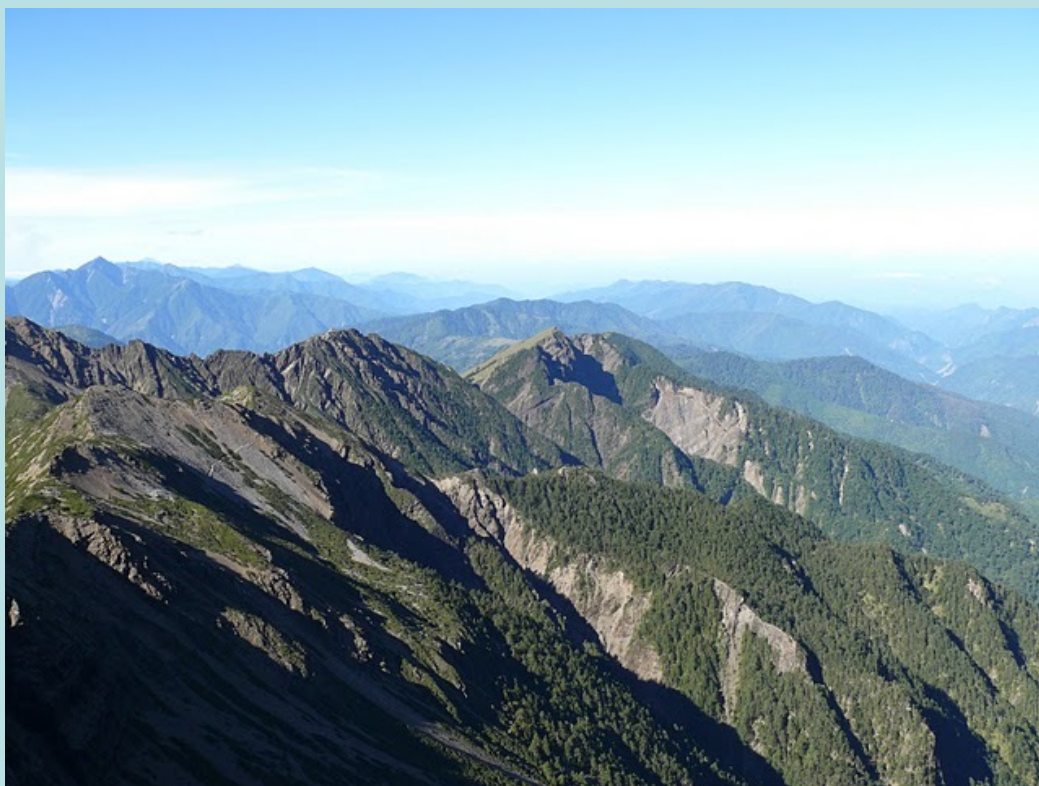
$S$ 也是固體的性質。

$$S = S(P, V)$$

$$S = S(P, T)$$

$$S = S(T)$$

$$S = S(L)$$



這個函數一找到，對同一個系統，就永久可重複使用！

**Table A-18 Properties of superheated refrigerant 134a (CF<sub>4</sub>H<sub>2</sub>)****(*T*, °C; *v*, m<sup>3</sup>/kg; *u*, kJ/kg; *h*, kJ/kg; *s*, kJ/kg·K)**

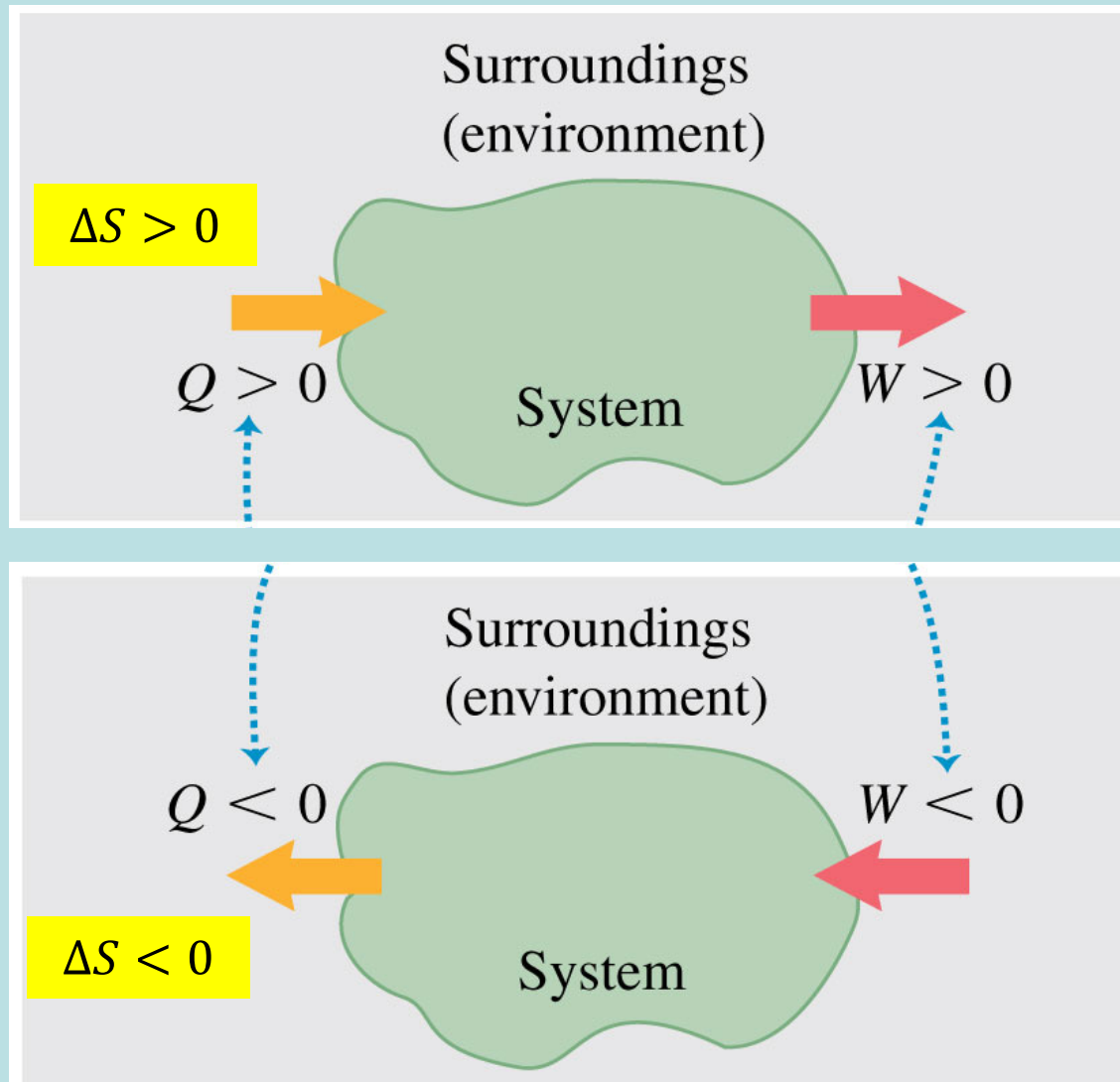
<i>T</i>	<i>v</i>	<i>u</i>	<i>h</i>	<i>s</i>	<i>v</i>	<i>u</i>	<i>h</i>
	<b>0.6 bar (0.060 MPa) (<i>T</i><sub>sat</sub> = −37.07°C)</b>				<b>1.0 bar (0.10 MPa) (<i>T</i><sub>sat</sub> =</b>		
Sat.	0.31003	206.12	224.72	0.9520	0.19170	212.18	231.3
−20	0.33536	217.86	237.98	1.0062	0.19770	216.77	236.5
−10	0.34992	224.97	245.96	1.0371	0.20686	224.01	244.7
0	0.36433	232.24	254.10	1.0675	0.21587	231.41	252.9
10	0.37861	239.69	262.41	1.0973	0.22473	238.96	261.4
20	0.39279	247.32	270.89	1.1267	0.23349	246.67	270.0
30	0.40688	255.12	279.53	1.1557	0.24216	254.54	278.7
40	0.42091	263.10	288.35	1.1844	0.25076	262.58	287.6
50	0.43487	271.25	297.34	1.2126	0.25930	270.79	296.7
60	0.44879	279.58	306.51	1.2405	0.26779	279.16	305.9
70	0.46266	288.08	315.84	1.2681	0.27623	287.70	315.3
80	0.47650	296.75	325.34	1.2954	0.28464	296.40	324.8
90	0.49031	305.58	335.00	1.3224	0.29302	305.27	334.5
	<b>1.4 bars (0.14 MPa) (<i>T</i><sub>sat</sub> = −18.80°C)</b>				<b>1.8 bars (0.18 MPa) (<i>T</i><sub>sat</sub> =</b>		
Sat.	0.13945	216.52	236.04	0.9322	0.10983	219.94	239.7
−10	0.14549	223.03	243.40	0.9606	0.11135	222.02	242.0
0	0.15219	230.55	251.86	0.9922	0.11678	229.67	250.6



$$\Delta S \equiv \frac{Q}{T}$$

吸熱時熵增加，放熱時熵減少。

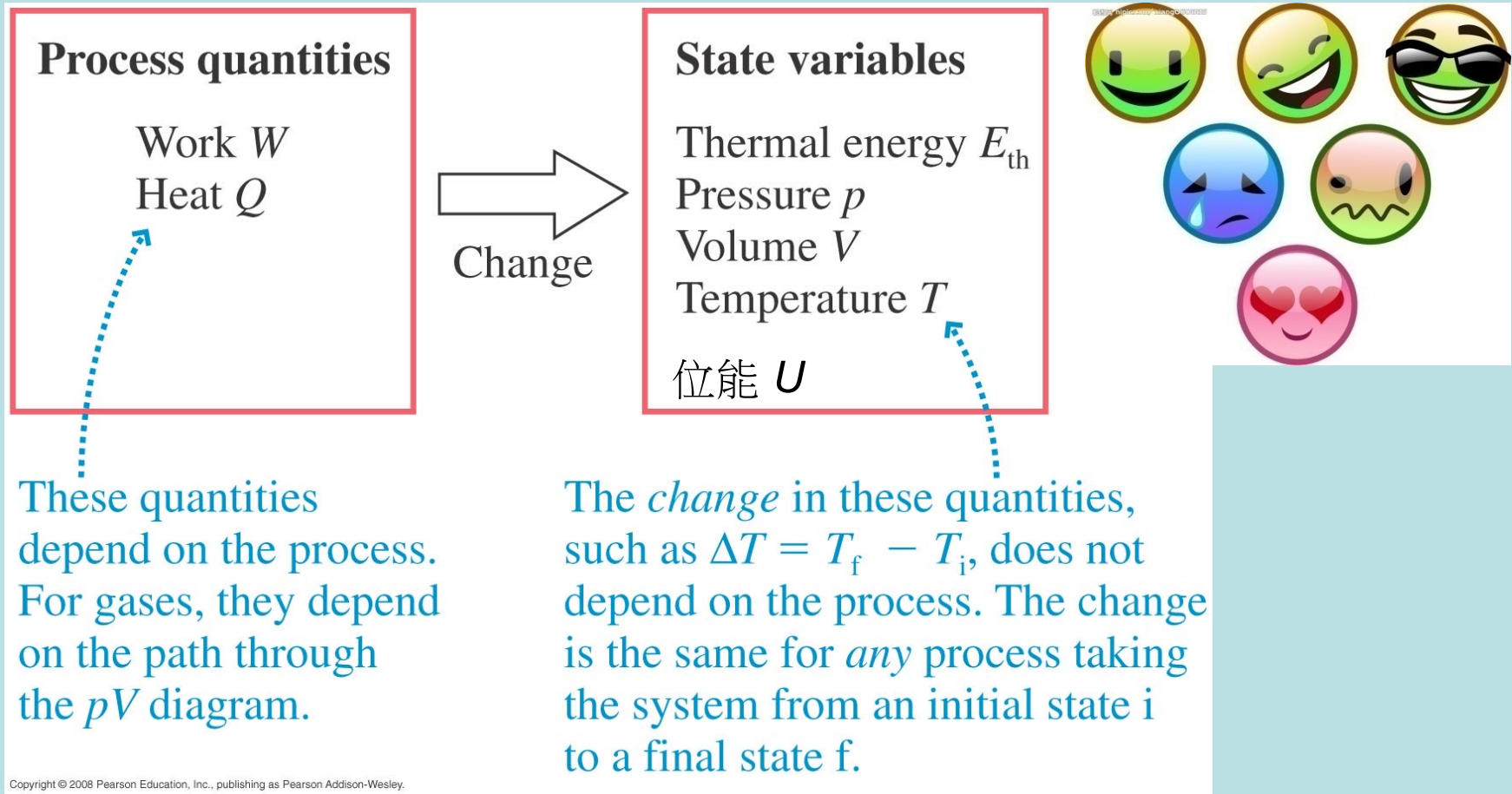
作功則對熵沒有影響。（作功會影響內能）



物理量可以分成兩種：

過程物理量

狀態物理量，稱為狀態函數！





$$\Delta E_{\text{int}} = Q - W$$

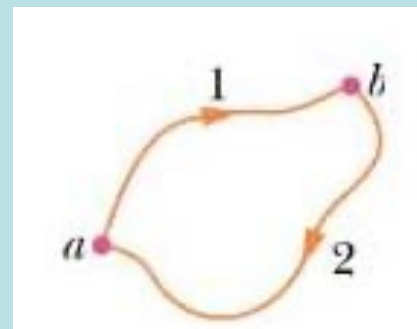
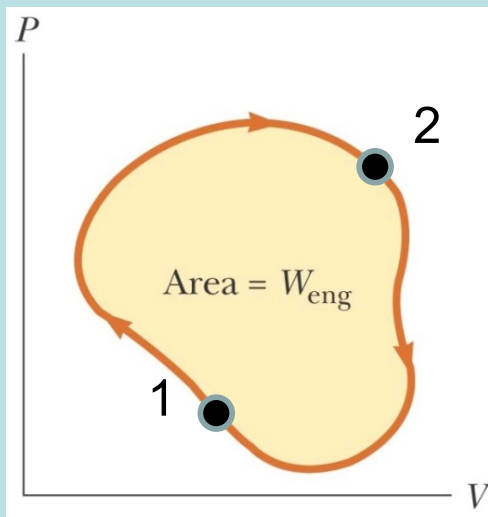
功與路徑有關，無法寫成一個狀態物理量的前後差！

熱也無法寫成一個狀態物理量的前後差！

但功加上熱卻可以寫成一個狀態物理量（內能）的前後差！

$$\Delta S \equiv \frac{Q}{T}$$

熱無法寫成一個狀態物理量的前後差！但除以溫度之後就可以！



若是位能定義要唯一

所有的可逆循環：

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$



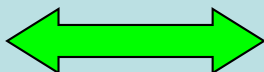
$$\oint \vec{F} \cdot d\vec{s} = 0$$

保守力

因此我們可以定義一個類似位能的狀態函數  $S$

保守力才能定義位能！

$$\Delta S \equiv \frac{Q}{T}$$



$$\Delta U = -\vec{F} \cdot \Delta\vec{s}$$

除了內能之外，物理系統竟然還有一個像位能般的狀態物理量！

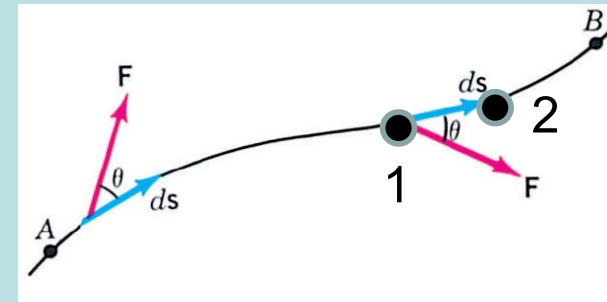
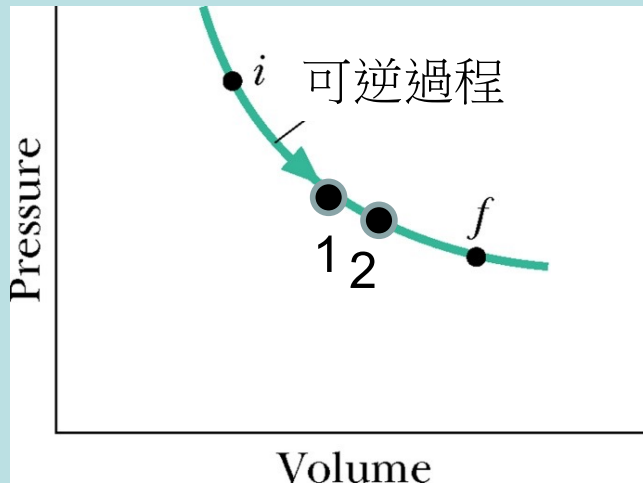
定義兩個無限接近狀態間的熵差為： 3D空間保守力的位能差等於功

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$

$$\Delta U = -\vec{F} \cdot \Delta \vec{s}$$

此式也適用於等溫的過程。

沿任一路徑



寫成微分的形式：

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

$$\bar{d}Q = TdS$$

$$dE_{\text{int}} = \bar{d}Q - \bar{d}W$$

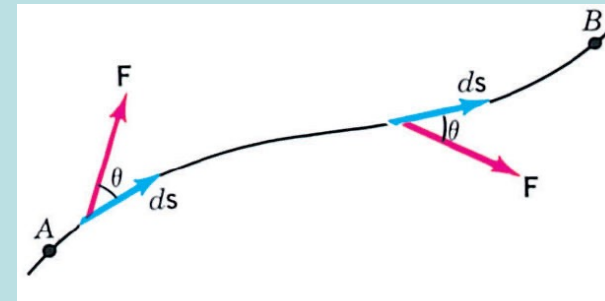
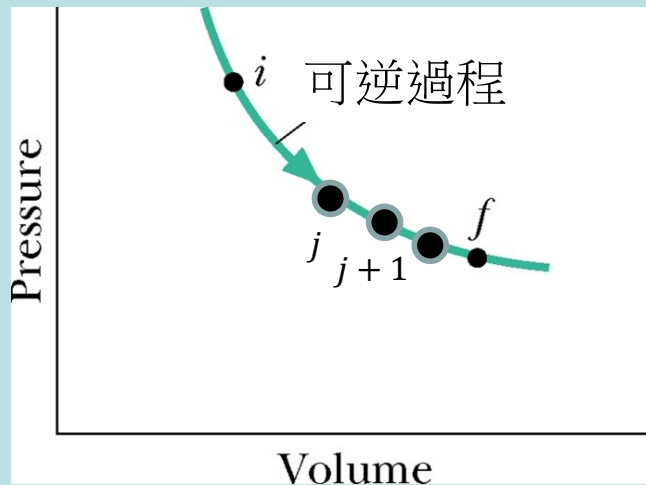
$$dE_{\text{int}} = TdS - PdV$$

這個關係，只包含狀態物理量與熱座標！  
一般就是氣體熱力學的起點！

對於任意的兩個狀態  $i \rightarrow f$ ，即可選任一可逆過程，切成無限小段的組合  
總熵差即是各段小熵差的和

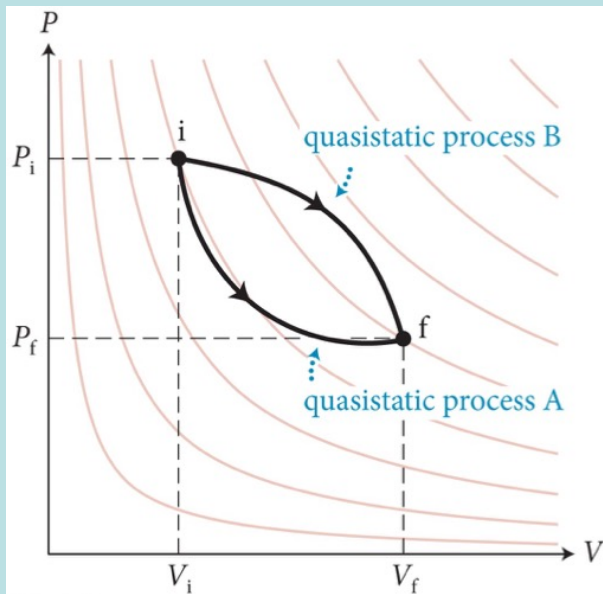
$$\Delta S = \sum_j \Delta S_j = \sum_j \frac{\Delta Q_j}{T_j} = \int_i^f \frac{1}{T} dQ$$

$$\Delta U = -W_{i \rightarrow f} = - \int_i^f \vec{F} \cdot d\vec{s}$$





但任意的兩個狀態  $i \rightarrow f$  之間，有無限多條可逆過程可以選擇：

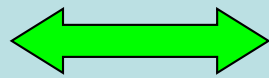


$$\Delta S_A = \int_i^f \frac{1}{T} dQ$$

$$\Delta S_B = \int_i^f \frac{1}{T} dQ$$

將過程B倒著走，再與過程A合起來，就形成一個循環：

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$



$$\Delta S_A + (-\Delta S_B) = 0$$

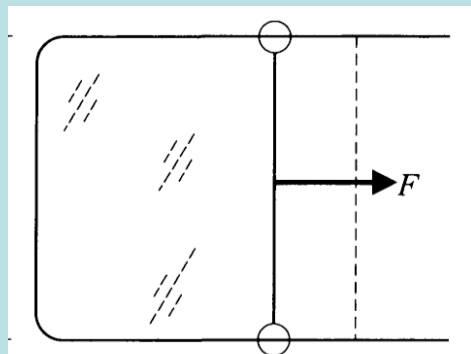
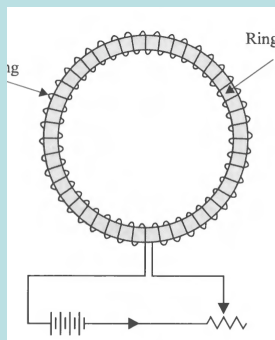
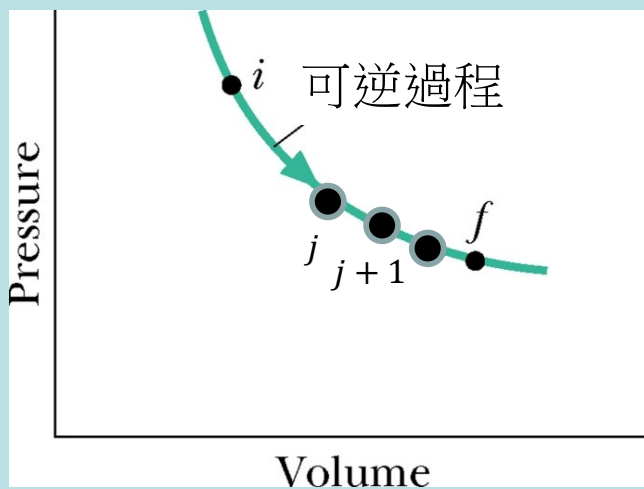
$$\Delta S_A = \Delta S_B$$

在相同前後狀態之間，任何可逆路徑的熵差相同！

熵的定義是唯一的！

這樣的定義適用於任何的熱系統！  
任何的熱系統的任一狀態都有熵！

$$\Delta S = \sum_j \Delta S_j = \sum_j \frac{\Delta Q_j}{T_j} = \int_i^f \frac{1}{T} dQ$$



熵究竟有什麼用？



我們已知道引擎可逆與否的條件，讓我們計算引擎的熵變化！

引擎是一個循環，經歷一個循環後，氣體的狀態不變。氣體的熵不變！  $\Delta S_{\text{gas}} = 0$

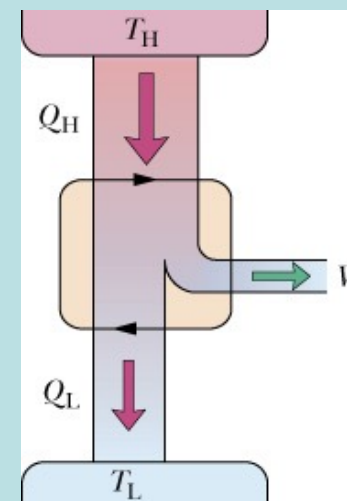
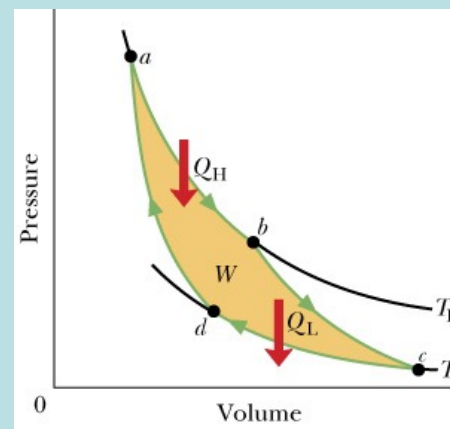
但熱庫卻有了熱量的交換，因此，狀態改變。熵改變。

較熱的熱庫  $S$  變化

$$\Delta S_H = \frac{-Q_H}{T_H}$$

較冷的熱庫  $S$  變化

$$\Delta S_L = \frac{Q_L}{T_L}$$



總熵的變化

$$\Delta S = \Delta S_{\text{gas}} + \Delta S_H + \Delta S_L = \frac{Q_L}{T_L} - \frac{Q_H}{T_H}$$

老朋友

可逆： $\Delta S = 0$

不可逆： $\Delta S > 0$

$$\text{可逆引擎：} \frac{Q_L}{T_L} - \frac{Q_H}{T_H} = 0$$

$$\text{不可逆引擎：} \frac{Q_L}{T_L} - \frac{Q_H}{T_H} > 0$$

這個結果暗示：封閉系統（熱庫加氣體）的性質熵決定了反應是否可逆。

熵有甚麼用處？

熵是決定一個過程可逆與否的物理量！

對於孤立系統：

所有的可逆過程：

$$\Delta S = 0$$

所有的不可逆過程：

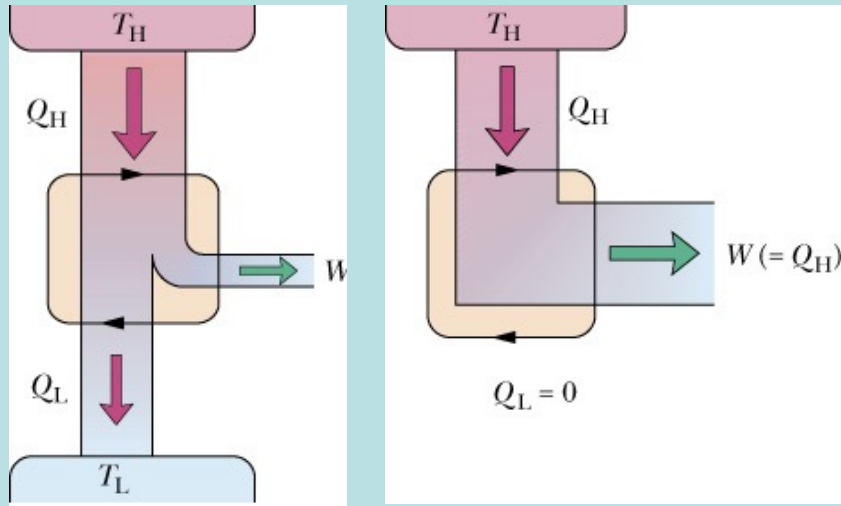
$$\Delta S > 0$$

熱力學第二定律





## 完美引擎



若有效率為1，無須放熱的完美引擎，

$$\Delta S = \frac{-Q_H}{T_H} < 0$$

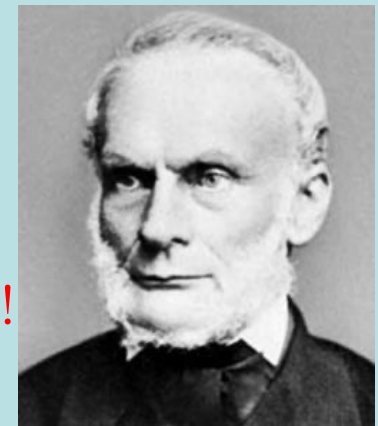
不可能！沒有完美引擎。

功所對應的能量是不帶熵的，

熱所對應的能量是帶著熵 $\Delta S = \frac{Q}{T}$ 。這是Clausius原始的想法！

這是功與熱最基本的分別。熱進行轉換時熵會有變化！功不會！

熱力學第二定律不容許熱被完全轉換為功（熵將被消滅）！



左圖可逆引擎熵必須守恆，吸收的 $Q_H$ ，必須與放出的 $Q_L$ ，對熱庫造成相等熵變。

$$\frac{Q_L}{T_L} = \frac{Q_H}{T_H}$$

這就是卡諾定理！

若要產生正功 $W$ ，必須 $Q_L < Q_H$ ，因此 $T_L < T_H$ ，低溫放熱，高溫吸熱！

熱量不能自動地由低溫的地方流到高溫的地方。

熱力學第二定律1.0



熱物理系統存在一個狀態物理量熵。

熱力學第二定律2.0

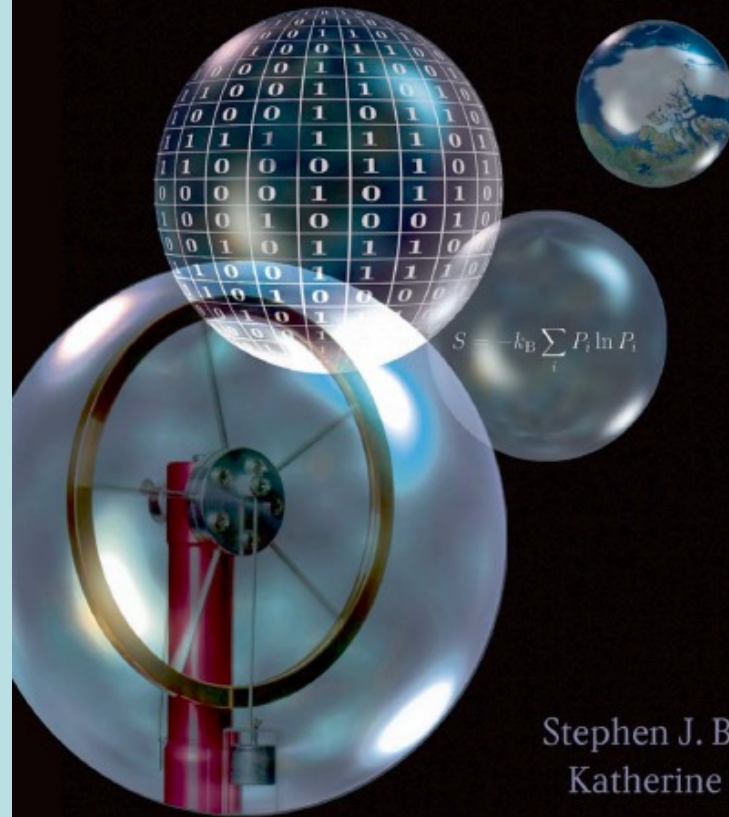
封閉系統的熵決定了反應是否可逆：

可逆： $\Delta S = 0$

不可逆： $\Delta S > 0$

# Concepts in Thermal Physics

Second edition



Stephen J. Blundell and  
Katherine M. Blundell

OXFORD

## 14.1 Definition of entropy

In this section, we introduce a thermodynamic definition of entropy. We begin by recalling from eqn 13.26 that  $\oint \mathrm{d}Q_{\text{rev}}/T = 0$ . This means that the integral

$$\int_A^B \frac{\mathrm{d}Q_{\text{rev}}}{T}$$

is path independent (see Appendix C.7). Therefore the quantity  $\mathrm{d}Q_{\text{rev}}/T$  is an exact differential and we can write down a new state function which we call entropy. We therefore *define* the **entropy**  $S$  by

$$\boxed{\mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q_{\text{rev}}}{T}}, \quad (14.1)$$

so that

$$S(B) - S(A) = \int_A^B \frac{\mathrm{d}Q_{\text{rev}}}{T}, \quad (14.2)$$

and  $S$  is a function of state. For an adiabatic process (a reversible adiathermal process) we have that

$$\mathrm{d}Q_{\text{rev}} = 0. \quad (14.3)$$

Hence an adiabatic process involves no change in entropy (the process is also called **isentropic**).

## 14.2 Irreversible change

Entropy  $S$  is defined in terms of reversible changes of heat. Since  $S$  is a state function, then the integral of  $S$  around a closed loop is zero, so that

$$\oint \frac{\mathrm{d}Q_{\text{rev}}}{T} = 0. \quad (14.4)$$



Let us now consider a loop which contains an irreversible section ( $A \rightarrow B$ ) and a reversible section ( $B \rightarrow A$ ), as shown in Fig. 14.1. The Clausius inequality (eqn 13.34) implies that, integrating around this loop, we have that

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0. \quad (14.5)$$

Writing out the left-hand side in detail, we have that

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} + \int_B^A \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \leq 0, \quad (14.6)$$

and hence rearranging gives

$$\int_A^B \frac{dQ}{T} \leq \int_A^B \frac{dQ_{\text{rev}}}{T}. \quad (14.7)$$

This is true however close A and B get to each other, so in general we can write that the change in entropy  $dS$  is given by

$$dS = \frac{dQ_{\text{rev}}}{T} \geq \frac{dQ}{T}. \quad (14.8)$$

The equality in this expression is only obtained (somewhat trivially) if the process on the right-hand side is actually reversible. Note that because  $S$  is a state function, the entropy change in going from A to B is independent of the route.

Consider a thermally isolated system. In such a system  $dQ = 0$  for any process, so that the above inequality becomes

$$dS \geq 0. \quad (14.9)$$

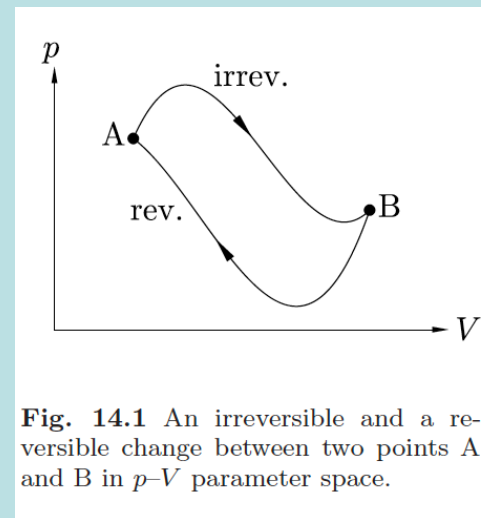
This is a very important equation and is, in fact, another statement of the second law of thermodynamics. It shows that any change for this thermally isolated system always results in the entropy either staying the same (for a reversible change)<sup>1</sup> or increasing (for an irreversible change). This gives us yet another statement of the second law, namely that: “the entropy of an isolated system tends to a maximum.” We can tentatively apply these ideas to the Universe as a whole, under the assumption that the Universe itself is a thermally isolated system:

#### Application to the Universe

Assuming that the Universe can be treated as an isolated system, the first two laws of thermodynamics become:

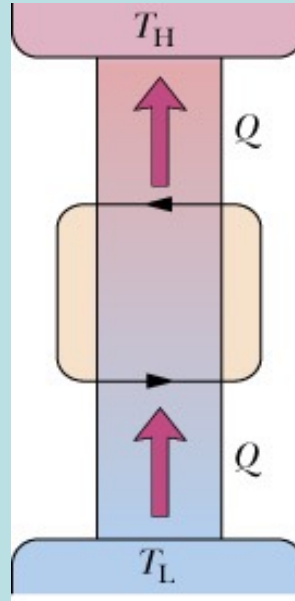
- (1)  $U_{\text{Universe}} = \text{constant}.$
- (2)  $S_{\text{Universe}}$  can only increase.

The following example illustrates how the entropy of a particular system and a reservoir, as well as that of the Universe (taken to be the system plus reservoir), changes in an irreversible process.



**Fig. 14.1** An irreversible and a reversible change between two points A and B in  $p$ - $V$  parameter space.

## 熱流動



若熱由低溫流向高溫

$$\Delta S = \frac{Q}{T_H} + \frac{-Q}{T_L} < 0$$

這是熱力學第二定律不允許的！

因此熱量總是由高溫系統流向低溫系統。

$$\Delta S > 0$$

根據熵的定義，溫度高低唯一決定了熱的流向。

熱力學第二定律2.0：導出熱力學第二定律1.0！

熱量不能自動地由低溫的地方流到高溫的地方。

熱力學第二定律1.0



熱物理系統存在一個狀態物理量熵。

熱力學第二定律2.0

封閉系統的熵決定了反應是否可逆：

可逆： $\Delta S = 0$

不可逆： $\Delta S > 0$



熱不能被完全轉換為功！完美引擎不存在！

以上三個熱力學第二定律的形式是等價的。

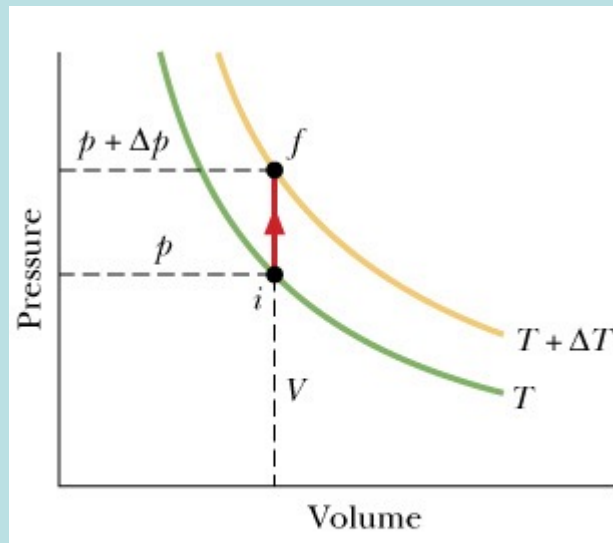
## 摩擦生熱

$$W \rightarrow Q_{\text{摩擦}}$$

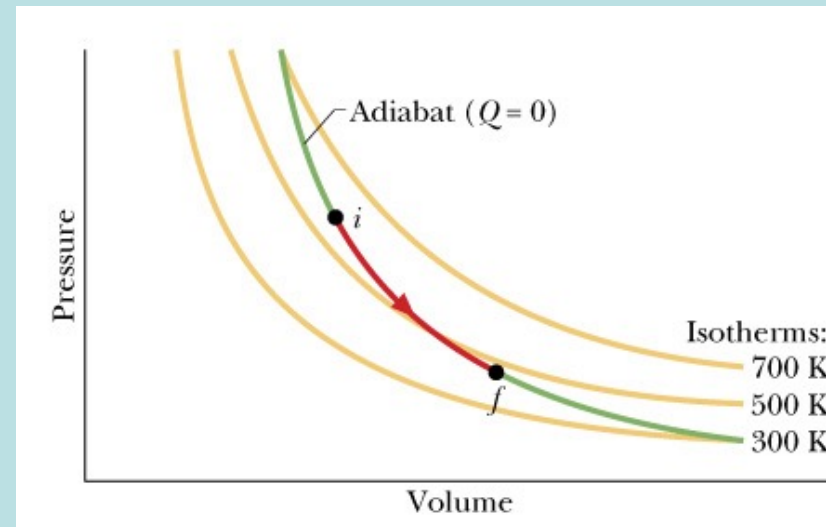
$$\Delta S = \frac{Q_{\text{摩擦}}}{T} > 0$$







定容過程不作功但交換熱量，熵改變



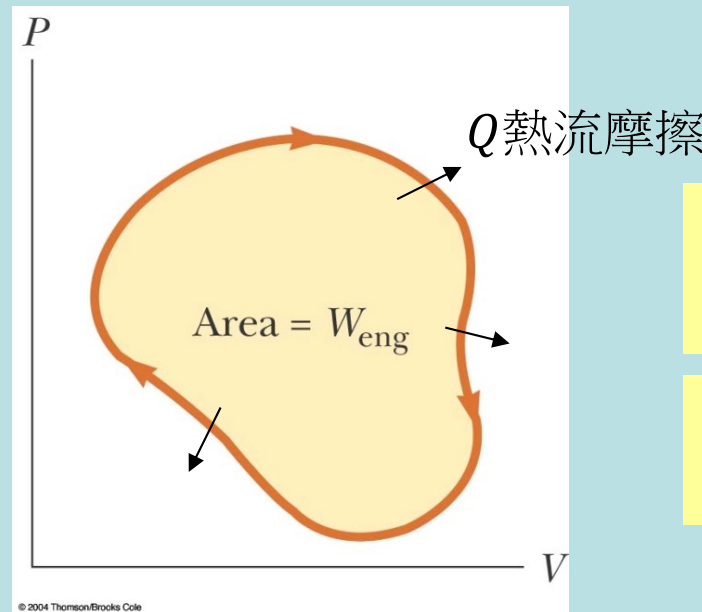
絕熱過程只有作功沒有熱量交換，熵不變。

絕熱過程又稱為定熵過程。

宇宙膨脹就是一個定熵過程。

## 不可逆的引擎

通常有摩擦，及絕熱不完全而熱量流動，



$$\sum \Delta S_{\text{gas}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{環境}} = \frac{Q_{\text{摩擦}}}{T} > 0$$

環境會吸收熱！因此熵會增加！

熱力學第二定律：

封閉系統（熱庫加氣體）的性質熵決定了反應是否可逆

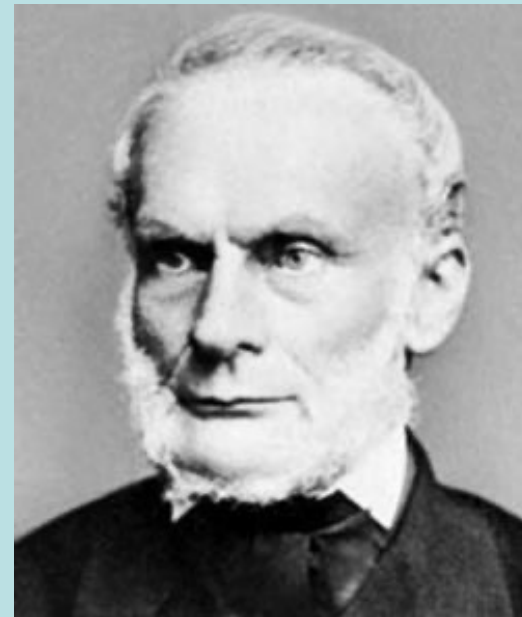
可逆： $\Delta S = 0$

不可逆： $\Delta S > 0$

我們可以由熵的變化找到不可逆的方向

不可逆熱反應的方向必須使熵增加

這個定律的陳述可以取代原來的形式



**Rudolf Julius Emanuel Clausius**  
(1822 – 1888)

# JOURNAL OF SCIENCE.

[FOURTH SERIES.]

JULY 1851.

- I. *On the Moving Force of Heat, and the Laws regarding the Nature of Heat itself which are deducible therefrom.* By R. CLAUSIUS\*.

THE steam-engine having furnished us with a means of converting heat into a motive power, and our thoughts being thereby led to regard a certain quantity of work as an equivalent for the amount of heat expended in its production, the idea of establishing theoretically some fixed relation between a quantity of heat and the quantity of work which it can possibly produce, from which relation conclusions regarding the nature of heat itself might be deduced, naturally presents itself. Already, indeed, have many instructive experiments been made with this view; I believe, however, that they have not exhausted the subject, but that, on the contrary, it merits the continued attention of physicists; partly because weighty objections lie in the way of the conclusions already drawn, and partly because other con-

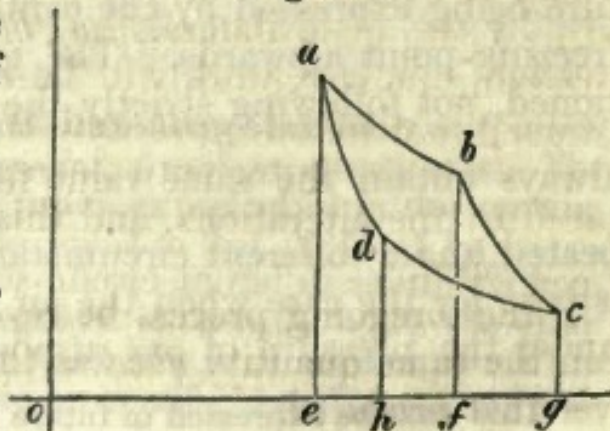
Clausius 將熱力學兩大定律寫成正確的形式



rendered necessary by our maxim.

In the annexed figure let  $oe$  represent the volume, and  $ea$  the pressure of the unit weight of gas when its temperature is  $t$ ; let us suppose the gas to be contained in an expansible bag, with which, however, no exchange of heat is possible. If the gas be permitted to expand, no new heat being added, the temperature will fall. To avoid

Fig. 1.

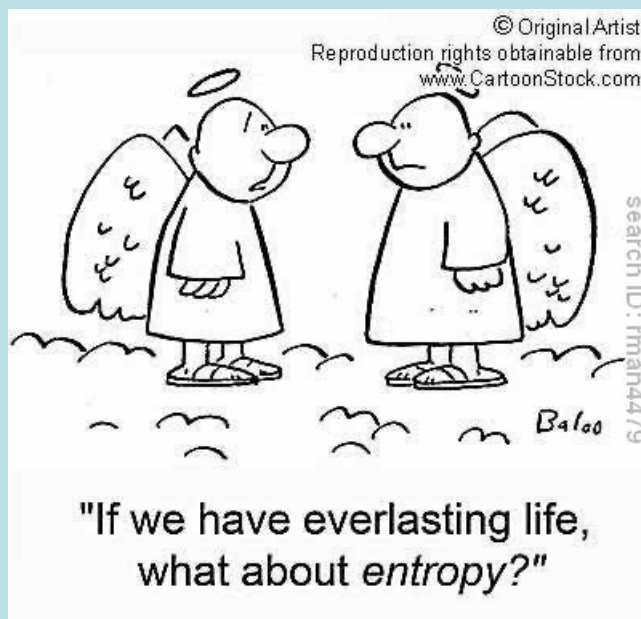


熱力學第二定律：

可逆： $\Delta S = 0$

熵不會減少！宇宙的熵一直增加！

不可逆： $\Delta S > 0$



Plotkin's Entropy

## 熵 Entropy 的定義與計算

對於非常接近的兩個狀態  $1 \rightarrow 2$

( $\Delta Q$  是由一可逆過程自  $1 \rightarrow 2$  所吸收的小熱量，溫度極接近)

或是兩個等溫的狀態：

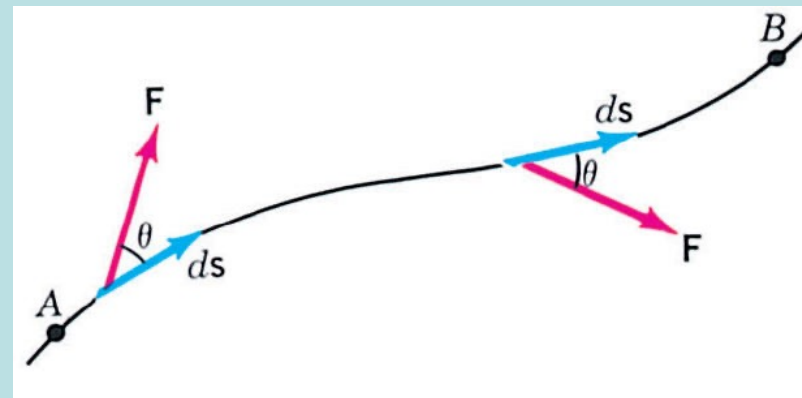
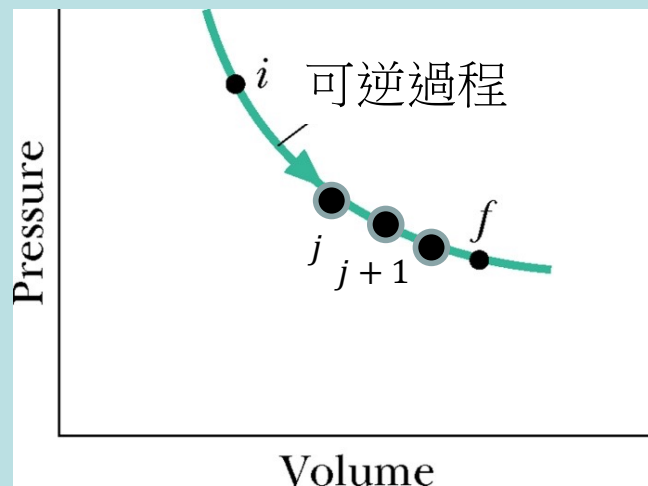
$$\Delta S = S_2 - S_1 \equiv \frac{Q}{T}$$

$$\Delta U = -\vec{F} \cdot \Delta \vec{s}$$

對於任意的兩個狀態  $i \rightarrow f$ ，即可選任一可逆過程，切成無限小段的組合  
總熵差即是各段小熵差的和

$$\Delta S = \sum_j \Delta S_j = \sum_j \frac{\Delta Q_j}{T_j} = \int_i^f \frac{1}{T} dQ$$

$$\Delta U = - \int_i^f \vec{F} \cdot d\vec{s}$$







captured with HyperSnap-DX  
 e temporary license at  
 ww.hyperionics.com

## 普物下期中考

Apr. 2010

1. 這次冰島 Eyjafjallajokull 火山的爆發之所以造成空運的停擺，其中一個重要的原因是火山上方原來堆積著厚重的冰河，爆發後大量的冰，被高熱的熔岩，溶解後更汽化為水蒸氣，而熔岩在此激烈過程中形成細密的火山灰，在較輕的水蒸氣分子攜帶下，衝上了較原來更高的高空，而被氣流吹到更廣的區域。假設熔岩的溫度大約是  $1000^{\circ}\text{C}$ ，而且在地心供熱下，大致並未因接觸冰河而改變溫度。假設冰河的冰原來溫度是  $0^{\circ}\text{C}$ 。
  - A. 考慮 1.0 公噸的冰被熔岩融化為  $0^{\circ}\text{C}$  水的過程中，熔岩的熵變化是多少 J/K？冰溶為水後熵的變化是多少 J/K？冰的溶解熱是  $333 \text{ kJ/kg}$ 。(10)
  - B. 承上題，該 1.0 公噸的水繼續被熔岩加溫置沸點  $100^{\circ}\text{C}$ ，在此過程中水的熵變化是多少 J/K？水的比熱以  $4.18 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$  來近似。(10)



1. 這次冰島 Eyjafjallajokull 火山的爆發之所以造成空運的停擺，其中一個重要的原因是火山上方原來堆積著厚重的冰河，爆發後大量的冰，被高熱的熔岩，溶解後更汽化為水蒸氣，而熔岩在此激烈過程中形成細密的火山灰，在較輕的水蒸氣分子攜帶下，衝上了較原來更高的高空，而被氣流吹到更廣的區域。假設熔岩的溫度大約是  $1000^{\circ}\text{C}$ ，而且在地心供熱下，大致並未因接觸冰河而改變溫度。假設冰河的冰原來溫度是  $0^{\circ}\text{C}$ 。

A. 考慮 1.0 公噸的冰被熔岩融化為  $0^{\circ}\text{C}$  水的過程中，熔岩的熵變化是多少 J/K？冰溶為水後熵的變化是多少 J/K？冰的溶解熱是  $333 \text{ kJ/kg}$ 。(10)

解答

$$1. \text{ A. } \Delta S = \frac{Q}{T}, \text{ 對岩漿: } \Delta S = \frac{-333 \times 1000 \times 1000}{1273} = -2.61 \times 10^6 \text{ J/K}。 \text{ 對冰水: } \\ \Delta S = \frac{333 \times 1000 \times 1000}{273} = 1.22 \times 10^7 \text{ J/K}。$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 \equiv \frac{Q}{T}$$

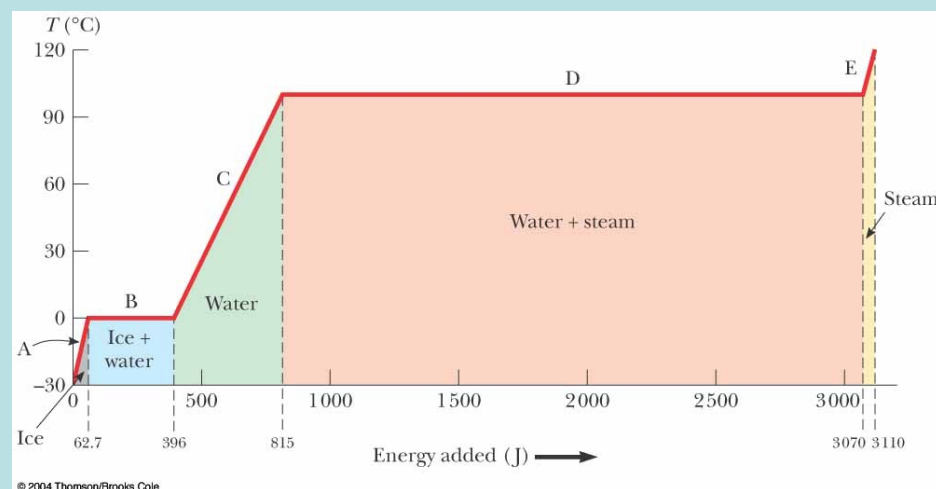
兩個等溫的狀態：



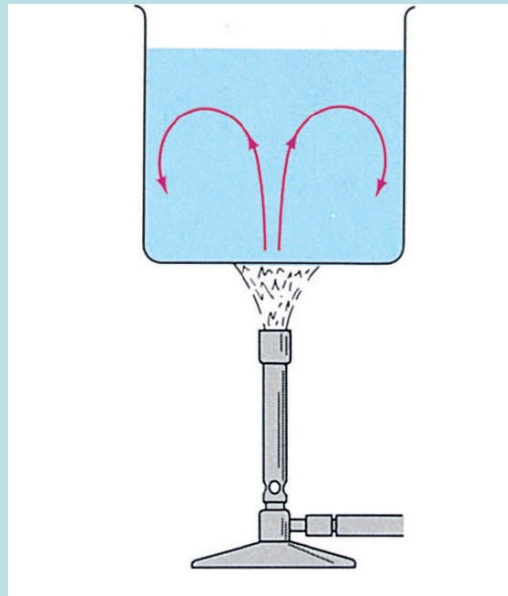
1. 這次冰島 Eyjafjallajokull 火山的爆發之所以造成空運的停擺，其中一個重要的原因是火山上方原來堆積著厚重的冰河，爆發後大量的冰，被高熱的熔岩，溶解後更汽化為水蒸氣，而熔岩在此激烈過程中形成細密的火山灰，在較輕的水蒸氣分子攜帶下，衝上了較原來更高的高空，而被氣流吹到更廣的區域。假設熔岩的溫度大約是  $1000^{\circ}\text{C}$ ，而且在地心供熱下，大致並未因接觸冰河而改變溫度。假設冰河的冰原來溫度是  $0^{\circ}\text{C}$ 。
- A. 考慮 1.0 公噸的冰被熔岩融化為  $0^{\circ}\text{C}$  水的過程中，熔岩的熵變化是多少 J/K？冰溶為水後熵的變化是多少 J/K？冰的溶解熱是  $333 \text{ kJ/kg}$ 。(10)
- B. 承上題，該 1.0 公噸的水繼續被熔岩加溫置沸點  $100^{\circ}\text{C}$ ，在此過程中水的熵變化是多少 J/K？水的比熱以  $4.18 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$  來近似。(10)

B. 溫度不固定時：

$$\Delta S = \sum \frac{\Delta Q}{T} = \sum \frac{mc\Delta T}{T} \rightarrow \int \frac{mcdT}{T} = mc \ln \frac{T_f}{T_i} = 1000 \times 4180 \times \ln \frac{373}{273} = 1.3 \times 10^6 \text{ J/K}$$



類似結果亦適用於具有固定比熱的固體或液體



$$\Delta S = \sum_j \frac{\Delta Q_j}{T_j} = \sum_j \frac{mc\Delta T_j}{T_j} \xrightarrow{\Delta T \rightarrow 0} \int \frac{mc(T)dT}{T} \rightarrow mc \int \frac{dT}{T} = mc \ln T \Big|_{T_i}^{T_f} = mc \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right)$$

$c$  若是常數

熵有甚麼用處？

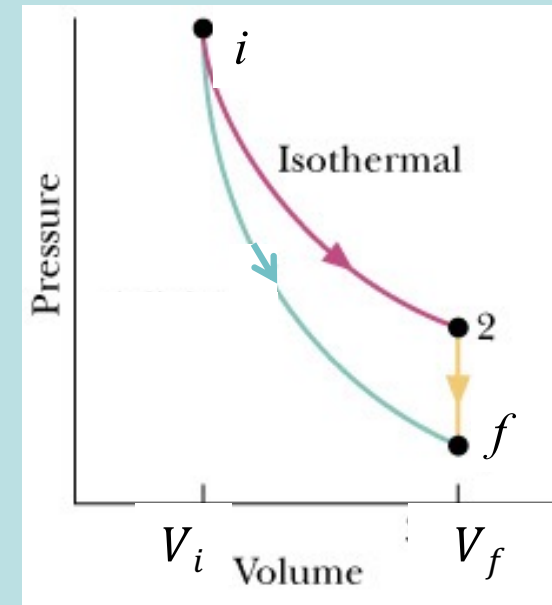
熵似乎與熱過程的可逆性有關。



## 理想氣體任意兩態之間的熵差

在起始與終點之間選任一可逆過程。

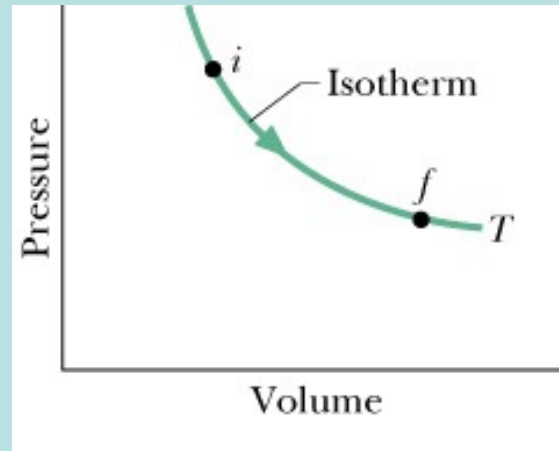
選擇一個等溫加上一個定容過程。



如此選擇所計算得到的結果，與任何其它選擇都一樣！



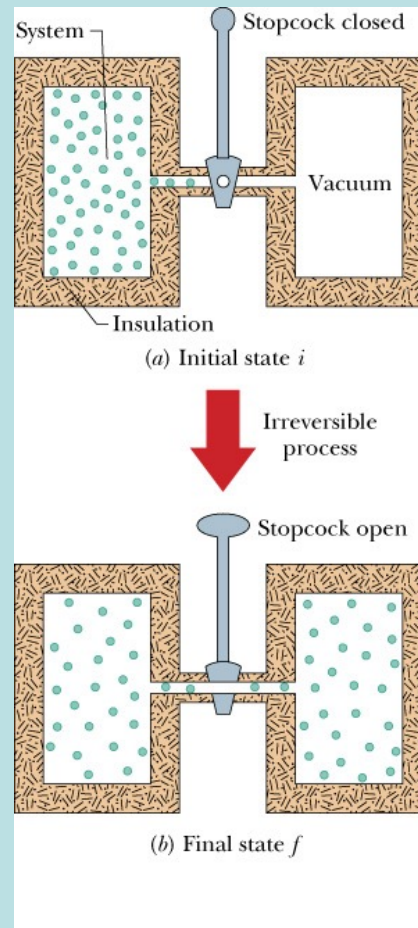
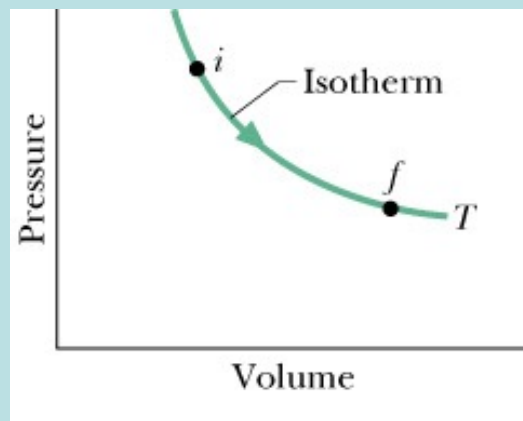
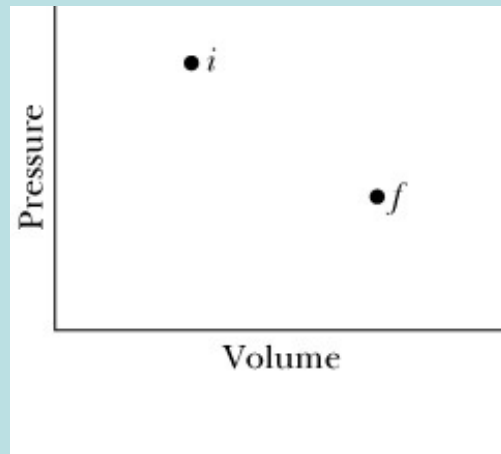
兩等溫態之間的熵差，以一個可逆等溫過程連接



$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{W}{T} = \frac{nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)}{T} = nR \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

此結果是兩個態之間的熵差，一體適用，與中間的過程無關！

## 自由擴散



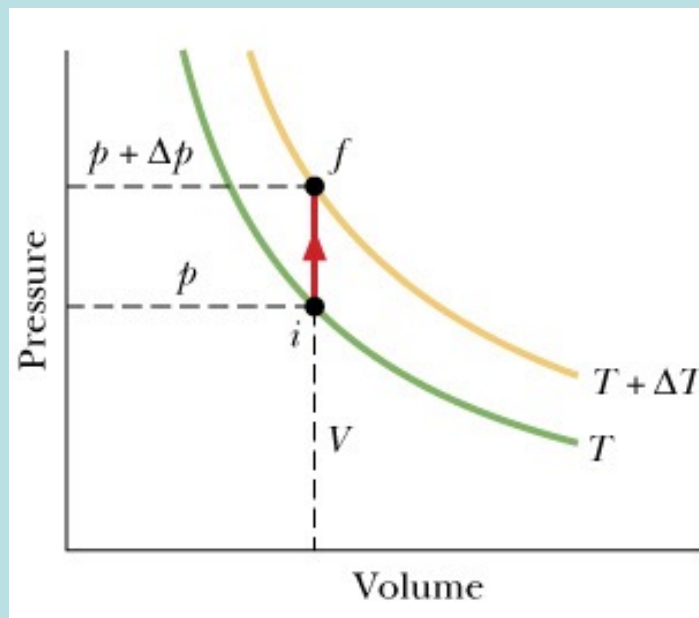
$$\Delta S = nR \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) > 0$$

因此自由擴散會自發發生，且不可逆。

自由擴散前後狀態位於同一等溫線上

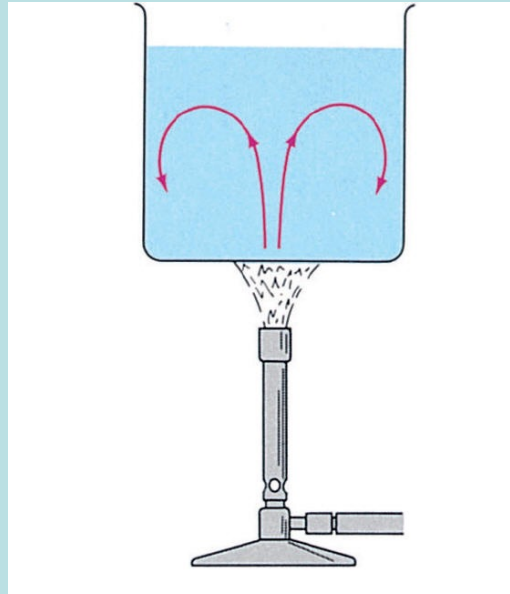
前後熵差即可透過想像的等溫可逆過程所計算出來。

理想氣體兩等體積態之間的熵差



$$\Delta S = \sum_j \frac{\Delta Q_j}{T_j} = \sum_j \frac{nc_V \Delta T_j}{T_j} \xrightarrow{\Delta T \rightarrow 0} \int \frac{nc_V dT}{T} = nc_V \ln T \Big|_{T_i}^{T_f} = nc_V \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right)$$

類似結果亦適用於具有固定比熱的固體或液體



$$\Delta S = \sum_j \frac{\Delta Q_j}{T_j} = \sum_j \frac{mc\Delta T_j}{T_j} \xrightarrow{\Delta T \rightarrow 0} \int \frac{mc(T)dT}{T} \rightarrow mc \int \frac{dT}{T} = mc \ln T \Big|_{T_i}^{T_f} = mc \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right)$$

$c$  若是常數



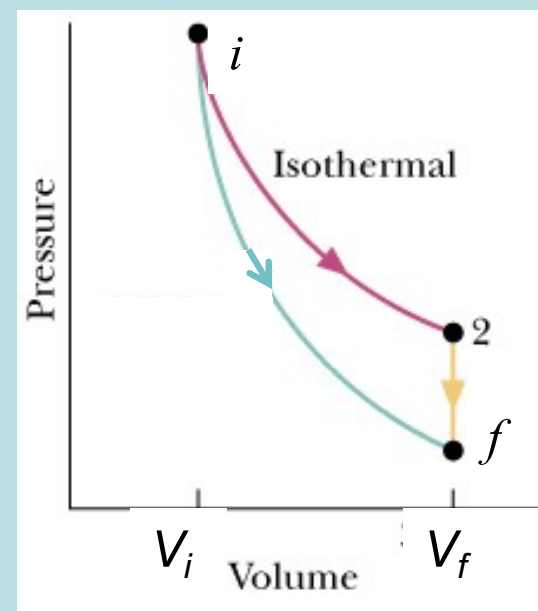
## 理想氣體任意兩態之間的熵差

$$\Delta S_{i \rightarrow 2} = nR \ln \left( \frac{V_2}{V_i} \right) \quad \text{定溫}$$

$$\Delta S_{2 \rightarrow f} = nc_V \ln \left( \frac{T_f}{T_2} \right) \quad \text{定容}$$

$$\Delta S = nR \ln \left( \frac{V_2}{V_i} \right) + nc_V \ln \left( \frac{T_f}{T_2} \right)$$

$$\Delta S = nR \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) + nc_V \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right)$$



$$\Delta S = nR \ln \left( \frac{V_f}{V_i} \right) + nc_V \ln \left( \frac{T_f}{T_i} \right)$$

如同位能，只有熵的差能夠確定 可選一基準態

$$S = S_i + nR \ln V - nR \ln V_i + nc_V \ln T - nc_V \ln T_i$$



$$S = S_0 + nR \ln V + nc_V \ln T$$

物理反應  $n$  固定

$V \uparrow, T, E \uparrow \rightarrow S \uparrow$

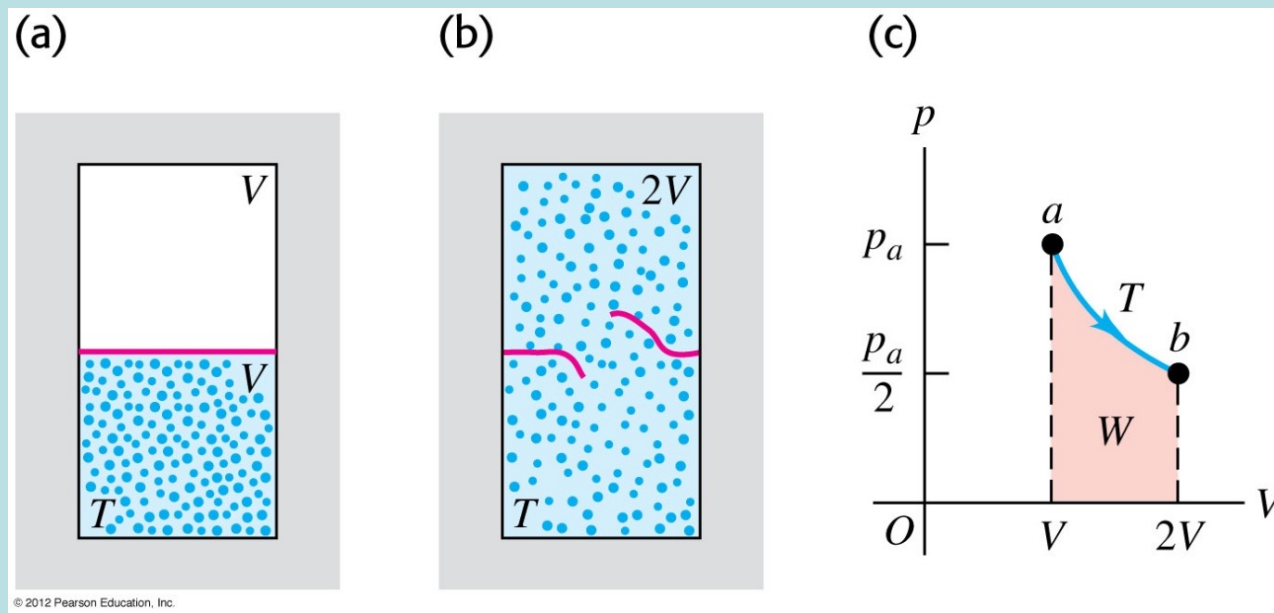


$$S = S_0 + nR \ln \frac{nRT}{P} + nc_V \ln T = S'_0 - nR \ln P + n(c_V + R) \ln T$$

$$S = S'_0 - nR \ln P + nc_P \ln T$$

化學反應  $T, P$  固定

$n \uparrow \rightarrow S \uparrow$

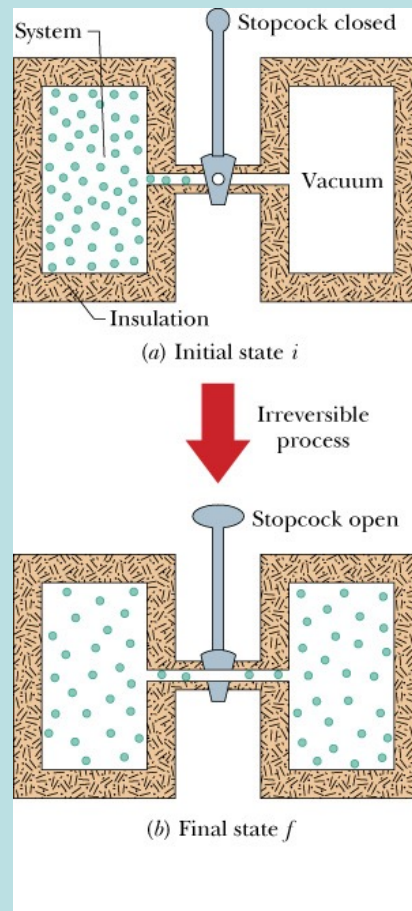


如果考慮一個體積增加 $\Delta V$ 很小的自由擴散。

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{W}{T} = \frac{nRT \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)}{T} = nR \ln\left(\frac{V + \Delta V}{V}\right) = nR \ln\left(1 + \frac{\Delta V}{V}\right) \sim nR \frac{\Delta V}{V}$$

熵的變化正比於體積的增加率。

空間增加，容許粒子較大的自由度，即無序度，或亂度！

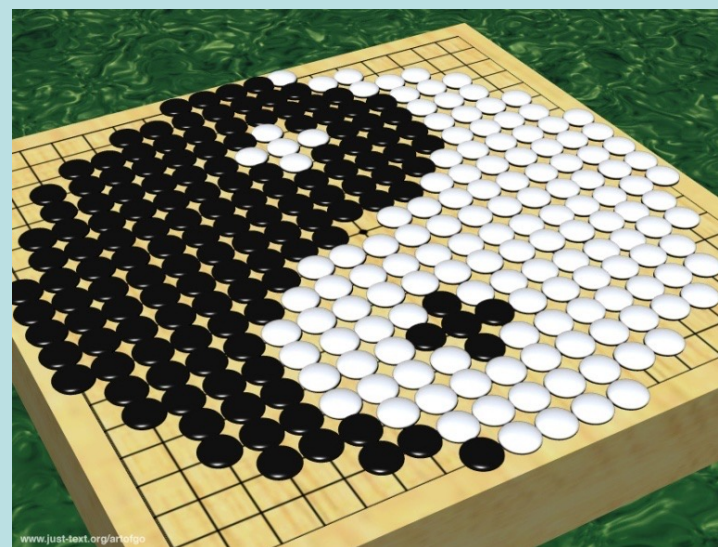
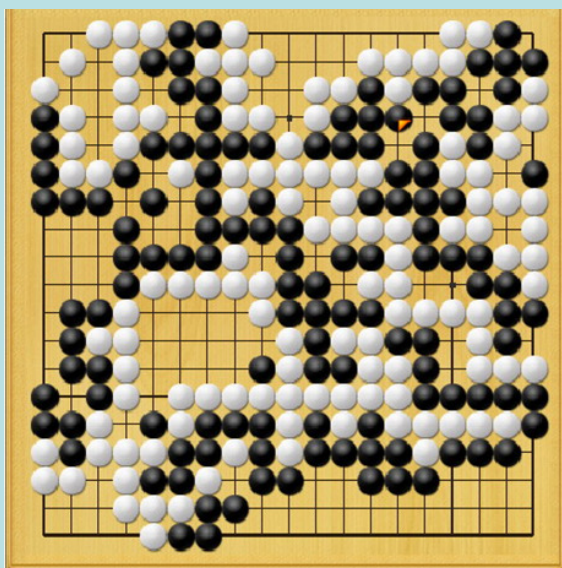


熵是一個無序程度、亂度的量化

Quantitative Measure of disorder



熵的增加即是亂度的增加



有序變為無序是一個不可逆的過程



亂度自發地會一直增加



對於孤立系統：

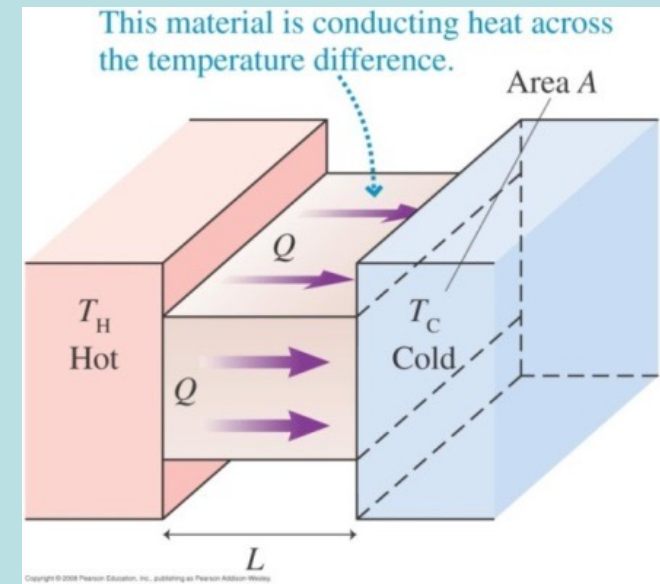
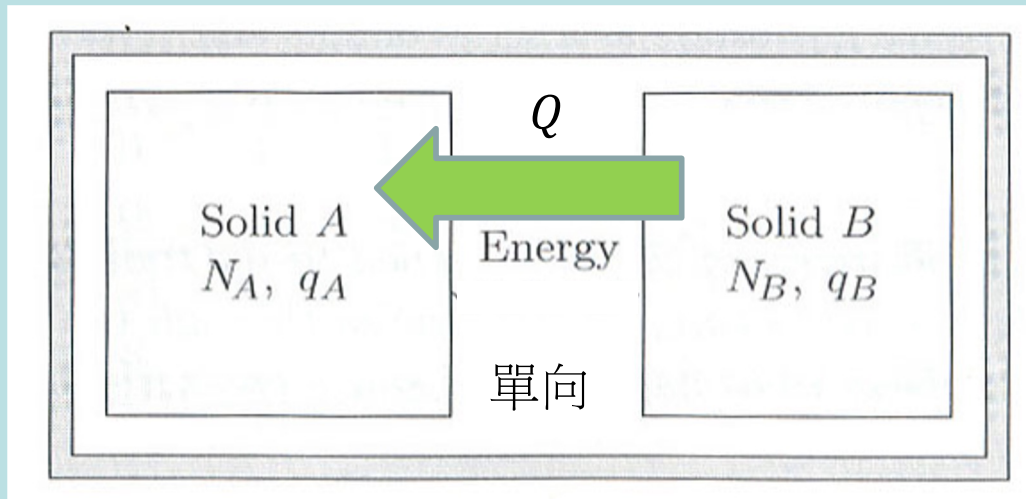
所有的可逆過程： $\Delta S = 0$

所有的不可逆過程： $\Delta S > 0$

若熵有一最大值，系統會一直演化直到此熵極大值的狀態。

此熵極大值的狀態就是平衡態。

熱會自動由高溫處流向低溫處，而且無法回頭，



$$T_A < T_B$$

$Q$ 由 $B$ 流向 $A$ ：

$$\Delta S = \frac{Q}{T_A} + \frac{-Q}{T_B} > 0$$

$$E_A \uparrow, E_B \downarrow$$

若繼續流，熵將變小！

$$T_A > T_B$$

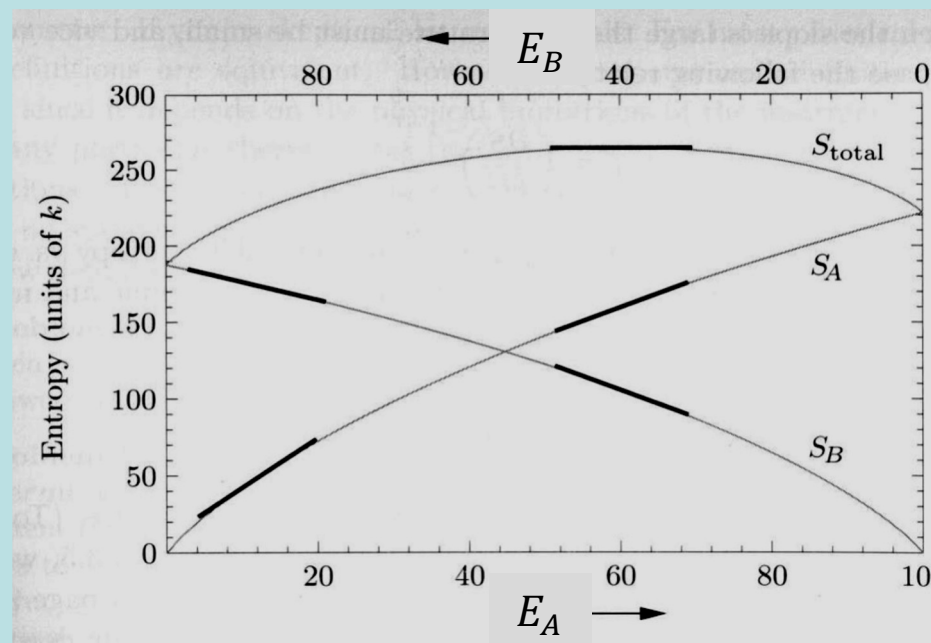
$$\Delta S = \frac{Q}{T_A} + \frac{-Q}{T_B} < 0$$

$$T_A \uparrow, T_B \downarrow \quad \text{直到} \quad T_A = T_B$$

熱一直流動，直到熵為最大值時，達到平衡。

熵的極大化推動熱量的流動。而且無法回頭。





平衡點，**熵為最大值**： 也就是 $S_{\text{total}}$ 對 $E_A$ 曲線的斜率為零處！

$$\frac{dS_{\text{total}}}{dE_A} = \frac{dS_A}{dE_A} + \frac{dS_B}{dE_A} = 0$$

$$\frac{dS_B}{dE_A} = -\frac{dS_B}{dE_B}$$

熵對能量的導數或斜率即為溫度的倒數：

$$\Delta S = \frac{Q}{T} = \frac{\Delta E}{T}$$

$$\frac{dS}{dE} \equiv \frac{1}{T}$$

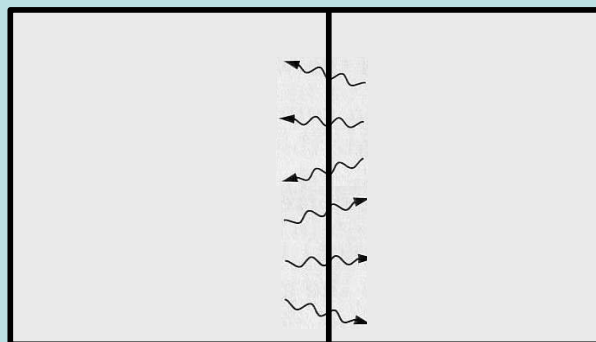
平衡時兩系統溫度相同：

$$T_A = T_B$$

$$\frac{dS_A}{dE_A} = \frac{dS_B}{dE_B}$$

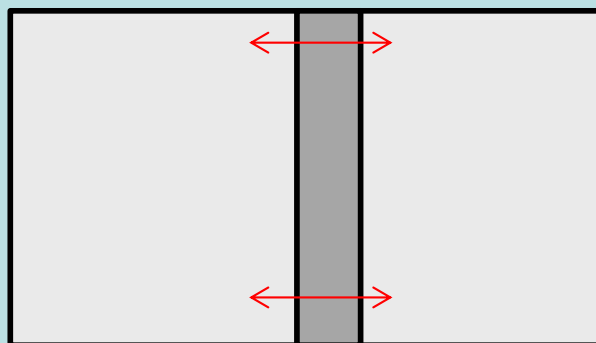
因此， $S_{\text{total}}$ 對 $E_A$ 曲線的斜率在熱平衡處的確為零！

熱一直流動，直到**熵為最大值**時，達到平衡。



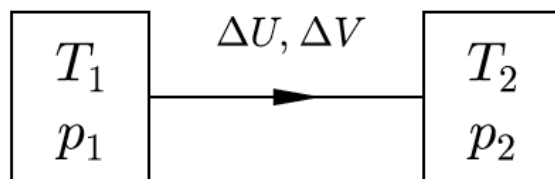
$$T_R = T_L$$

溫度相等決定熱平衡



$$P_R = P_L$$

壓力相等決定力平衡



**Fig. 14.3** Two systems, 1 and 2, which are able to exchange volume and internal energy.

### Example 14.2

Consider two systems, with pressures  $p_1$  and  $p_2$  and temperatures  $T_1$  and  $T_2$ . If internal energy  $\Delta U$  is transferred from system 1 to system 2, and volume  $\Delta V$  is transferred from system 1 to system 2 (see Fig. 14.3), find the change of entropy. Show that equilibrium results when  $T_1 = T_2$  and  $p_1 = p_2$ .

*Solution:*

Equation 14.18 can be rewritten as

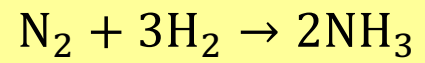
$$dS = \frac{1}{T}dU + \frac{p}{T}dV. \quad (14.24)$$

If we now apply this to our problem, the change in entropy is then straightforwardly

$$\Delta S = \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Delta U + \left( \frac{p_1}{T_1} - \frac{p_2}{T_2} \right) \Delta V. \quad (14.25)$$

Equation 14.9 shows that the entropy always increases in any physical process. Thus, when equilibrium is achieved, the entropy will have achieved a maximum, so that  $\Delta S = 0$ . This means that the joint system cannot increase its entropy by further exchanging volume or internal energy between system 1 and system 2.  $\Delta S = 0$  can only be achieved when  $T_1 = T_2$  and  $p_1 = p_2$ .

## 化學平衡



在化學反應中分子數 $n$ （莫耳數）不再是常數，在定壓定溫下還可以變化，因此是一個獨立的熱座標。

三個座標： $P, T, n$

Energy  $E(P, T, n_i)$



對於**孤立**系統：

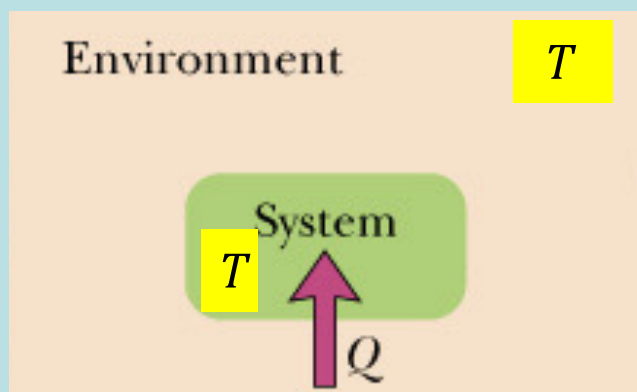
所有的可逆過程： $\Delta S = 0$

所有的不可逆過程： $\Delta S > 0$

**若不是孤立系統**，則必須將**環境**的熵差計算進來！

在某些特定條件下，環境的熵差亦可以由系統的性質計算出來：

定容定溫下：



為系統（不包括環境！）定義一個新的

$$F \equiv E_{\text{int}} - TS \quad \text{Free energy}$$

$$\Delta F = \Delta E_{\text{int}} - T\Delta S = Q - T\Delta S$$

定溫定容下

$$Q = -Q_{\text{環境}} = -T\Delta S_{\text{環境}}$$

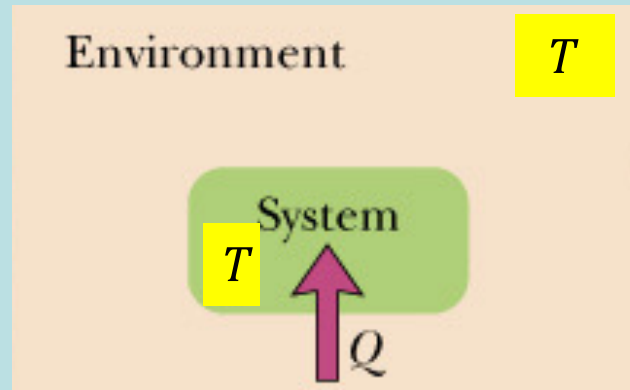
$$\Delta S_{\text{環境}} = \frac{Q_{\text{環境}}}{T} = \frac{Q}{T}$$

$$\Delta F = -Q_{\text{環境}} - T\Delta S = -T(\Delta S_{\text{環境}} + \Delta S) = -T\Delta S_{\text{total}}$$

$$\Delta F \leq 0$$

定容定溫下，Free energy 不能增加，因此反應會趨向  $F$  的最小值而停止。

定溫定壓



為系統（不包括環境！）定義一個新的狀態函數

$$G \equiv E_{\text{int}} + PV - TS = H - TS$$

Gibbs free energy

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = Q - T\Delta S$$

定溫定壓下

$$Q = -Q_{\text{環境}} = -T\Delta S_{\text{環境}}$$

$$\Delta G = -Q_{\text{環境}} - T\Delta S = -T(\Delta S_{\text{環境}} + \Delta S) = -T\Delta S_{\text{total}}$$

$$\Delta G \leq 0$$

Thermodynamic potentials are useful for the description of non-cyclic processes.

$+PV$

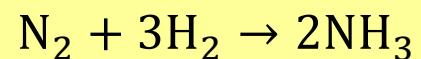
They are used along with the **First Law of Thermodynamics**.

**System work** and **entropy** play a major role.

$-TS$

<b>U</b> Internal energy U = energy needed to create a system	<b>F</b> = U-TS Helmholtz free energy F = energy needed to create a system minus the energy you can get from the environment.
<b>H</b> = U+PV Enthalpy H = energy needed to create a system plus the work needed to make room for it	<b>G</b> = U+PV-TS Gibbs free energy G = total energy needed to create a system and make room for it minus the energy you can get from the environment.

## 定溫定壓下的化學反應



產生氨會降低能量（因此放熱），傾向向右反應。

但左方的熵較高（摩耳數較大），傾向左反應。

因此在中間有一個平衡點。

熱力學第二定律要求：

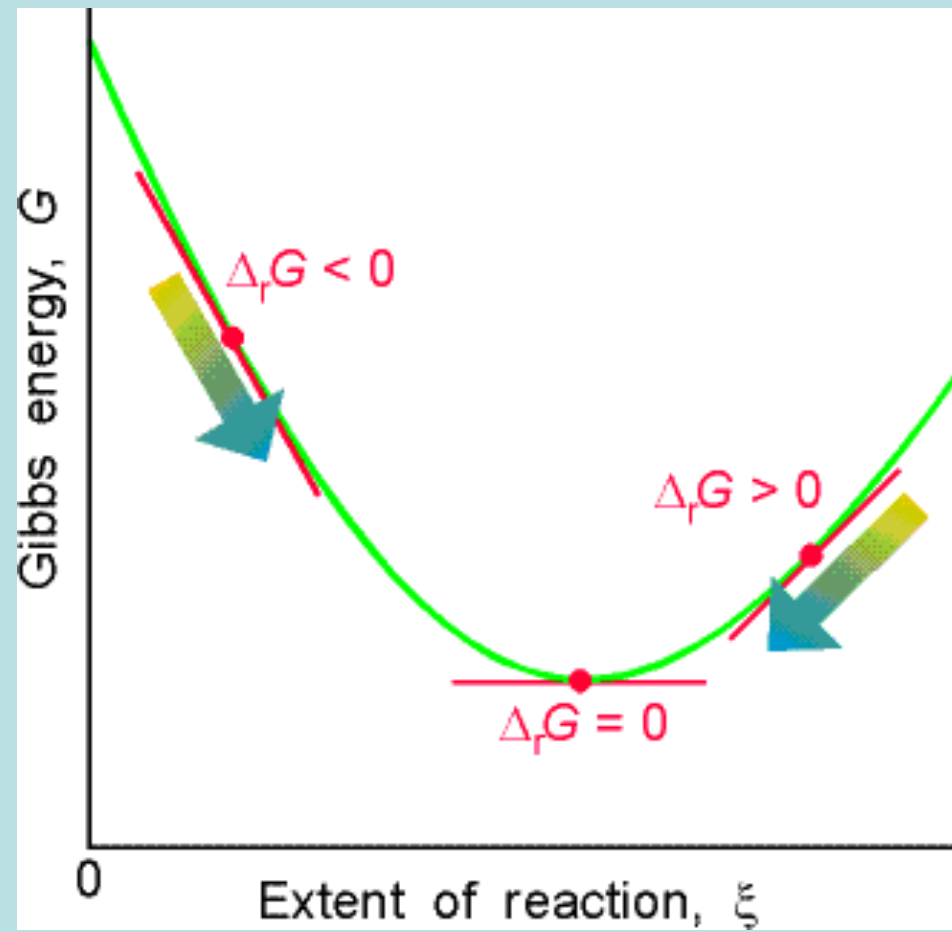
$$\Delta G \leq 0$$

反應會朝向 $G$ 減少方向移動，一直到 $G$ 極小時才停止

化學平衡條件

$$\Delta G = 0$$

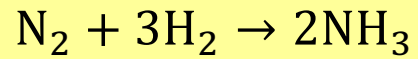


$G$  決定了化學平衡的位置！

$$\Delta G = 0$$

## 化學平衡



在化學反應中分子數 $n$ （莫耳數）不再是常數，在定壓定溫下還可以變化，因此是一個獨立的熱座標。

三個座標： $P, T, n$

Gibbs Free Energy

$G(P, T, n_i)$

定溫定壓下， $G$ 的小變化 $\Delta G$ 與粒子數的小變化 $\Delta n_i$ 成正比：

$$\Delta G(P, T, n_i) = \sum_i \mu_i(P, T, n_i) \cdot \Delta n_i$$

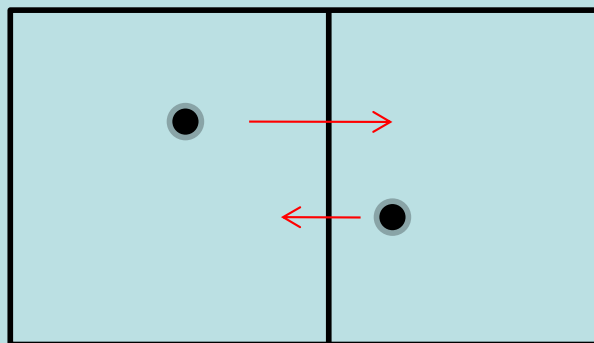
$\mu_i(P, T, n_i)$ :化學能 Chemical Potential

增加一莫耳  $i$  粒子所會造成的  $G$  的變化

可以證明：

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

化學能的用處：



半透膜：只容許特定分子通過

$$\Delta n_R = -\Delta n_L$$

定壓定溫下

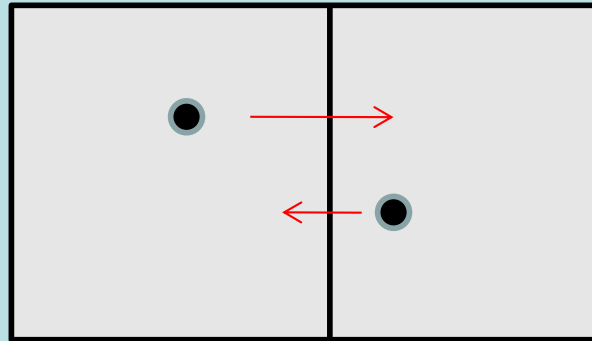
$$\Delta G = \Delta n_R \cdot \mu_R + \Delta n_L \cdot \mu_L = \Delta n_L \cdot (\mu_R - \mu_L)$$

粒子會滲透至  $G$  的極小處

$$\Delta G = 0$$

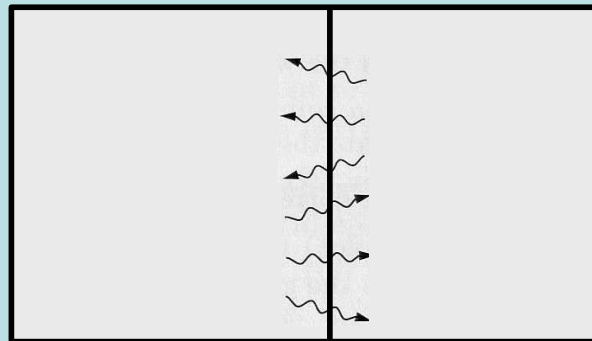
$$\mu_R = \mu_L$$

化學能相等決定滲透平衡



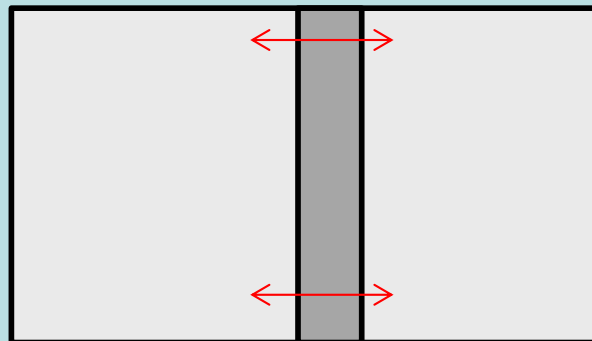
$$\mu_R = \mu_L$$

化學能相等決定滲透平衡



$$T_R = T_L$$

溫度相等決定熱平衡



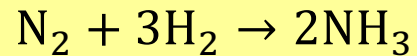
$$P_R = P_L$$

壓力相等決定力平衡



## 定溫定壓下的化學反應

定溫定壓的化學反應中，各氣體的分壓會隨隨反應進行而改變。



$$\Delta G = 0 \quad \text{平衡條件}$$

$$\Delta G = \sum_i \mu_i \cdot \Delta n_i = (\mu_{\text{N}_2} \cdot \Delta n_{\text{N}_2} + \mu_{\text{H}_2} \cdot \Delta n_{\text{H}_2} + \mu_{\text{NH}_3} \cdot \Delta n_{\text{NH}_3}) = 0$$

$$\Delta n_{\text{N}_2} : \Delta n_{\text{H}_2} : \Delta n_{\text{NH}_3} = -1 : -3 : 2$$

$$\Delta G = (\mu_{\text{N}_2} \cdot \Delta n_{\text{N}_2} + \mu_{\text{H}_2} \cdot \Delta n_{\text{H}_2} + \mu_{\text{NH}_3} \cdot \Delta n_{\text{NH}_3}) = (-\mu_{\text{N}_2} \varepsilon + \mu_{\text{H}_2} 3\varepsilon + \mu_{\text{NH}_3} 2\varepsilon) = 0$$

$$-\mu_{\text{N}_2} - 3\mu_{\text{H}_2} + 2\mu_{\text{NH}_3} = 0$$

我們需要定溫下，各氣體的化學能與分壓的關係。



我們需要定溫下，氣體的化學能與其壓力的關係。

$$S = S'_0 - nR \ln P + nc_p \ln T$$

$$\begin{aligned} G &= E_{\text{int}} + PV - TS \\ &= nc_v T + nRT - TS'_0 + nRT \ln P - nc_p T \ln T \\ &= -TS'_0 + nc_p T + nRT \ln P - nc_p T \ln T \end{aligned}$$

定溫定壓下， $G$ 的小變化與粒子數的小變化成正比：

$$\Delta G = -T \frac{dS'_0}{dn} \cdot \Delta n + \Delta n \cdot c_p T + \Delta n \cdot RT \ln P - \Delta n \cdot c_p T \ln T = \Delta n \cdot \mu$$

$$\mu(P, T) = -T \frac{dS'_0}{dn} + c_p T - c_p T \ln T + RT \ln P$$

在定溫下只有最後一項與壓力有關，

換句話說：化學能可以以一大氣壓 $P_0$ 下的化學能 $\mu(P_0, T)$ 來表示：

$$\mu(P, T) = \mu(P_0, T) + RT \ln \frac{P}{P_0}$$

$\mu(P_0, T)$ 可以測量後列表！

$$-\mu_{\text{N}_2} - 3\mu_{\text{H}_2} + 2\mu_{\text{NH}_3} = 0$$

$$\mu(P, T) = \mu(P_0, T) + RT \ln \frac{P}{P_0}$$

以上平衡條件可以寫成：

$$-1 \left( \mu_{\text{N}_2,0} + RT \ln \frac{P_{\text{N}_2}}{P_0} \right) - 3 \left( \mu_{\text{H}_2,0} + RT \ln \frac{P_{\text{H}_2}}{P_0} \right) + 2 \left( \mu_{\text{NH}_3,0} + RT \ln \frac{P_{\text{NH}_3}}{P_0} \right) = 0$$

$$\ln \frac{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{N}_2}}{P_{\text{NH}_3}^2 P_0^2} = \frac{1}{RT} (2\mu_{\text{NH}_3,0} - \mu_{\text{N}_2,0} - 3\mu_{\text{H}_2,0}) \equiv \frac{\Delta G_0}{RT}$$

$\Delta G_0$  為  $P_0, T$  時，往右反應使  $\text{NH}_3$  增加 2 莫耳時的  $G$  的變化，此值可查或計算得到。

$$\frac{P_{\text{NH}_3}^2 P_0^2}{P_{\text{H}_2}^3 P_{\text{N}_2}} = e^{-\frac{\Delta G_0}{RT}}$$

Law of mass action

這個條件決定了平衡時各個成分的分壓與分子數：

$$\frac{P_i}{P} = \frac{n_i}{n}$$

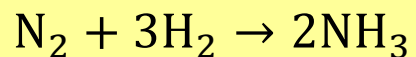
$$\frac{n_{\text{NH}_3}^2 n^2}{n_{\text{H}_2}^3 n_{\text{N}_2}} \cdot \frac{P_0^2}{P^2} = e^{-\frac{\Delta G_0}{RT}}$$

$$\xrightarrow{P = P_0}$$

$$\frac{n_{\text{NH}_3}^2 n^2}{n_{\text{H}_2}^3 n_{\text{N}_2}} = e^{-\frac{\Delta G_0}{RT}}$$

$\Delta G_0$  越大，溫度越低，越往右反應

$\Delta G_0$  為  $P_0, T$  時，往右反應使  $\text{NH}_3$  增加 2 莫耳時的  $G$  的變化。



$$\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S$$

由此反應在一大氣壓時的放熱可得  $\Delta H_0$

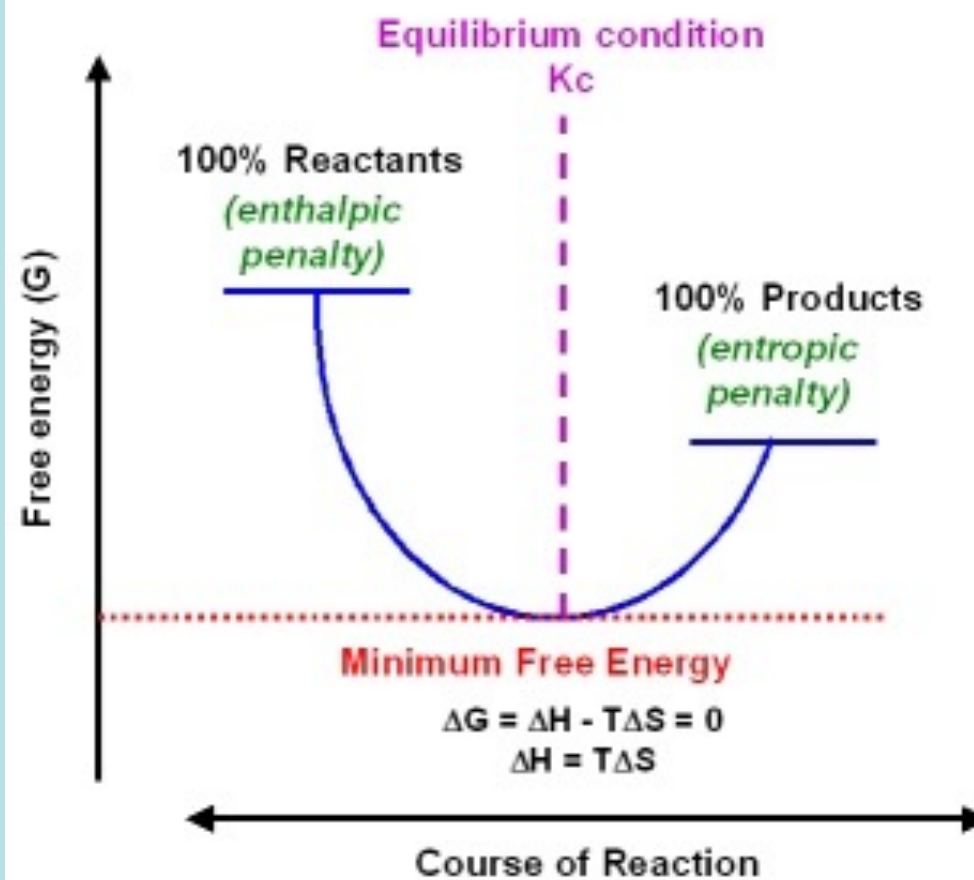
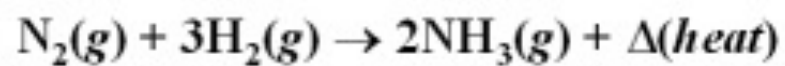
標準狀態下為  $-92.22\text{kJ}$ ，所以向右反應會降低  $H$ 。

然而向右傾向減少熵（粒子莫耳數減少）， $T\Delta S = 59.12\text{kJ}$

因此降低了向右的趨勢： $\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S = -32.9\text{kJ}$

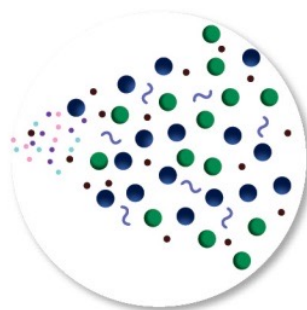
平衡就是在放熱（降低能量）與增加熵兩個趨勢的拉鋸下達成。

溫度會加強熵的重要性，因此平衡會往右移！加溫增加氨氣的產生。



# 宇宙中物質與熱輻射之間的平衡關係，隨時間演化！

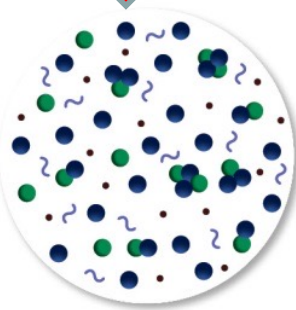
## Formation of light and matter



Frequent collisions between normal matter and light

## Light and matter are coupled

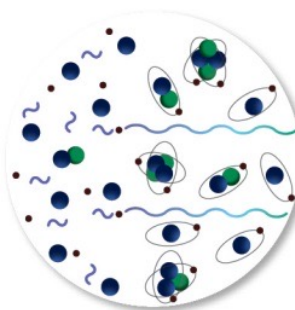
Dark matter evolves independently: it starts clumping and forming a web of structures



As the Universe expands, particles collide less frequently

## Light and matter separate

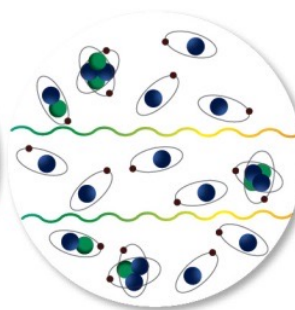
- Protons and electrons form atoms
- Light starts travelling freely: it will become the Cosmic Microwave Background (CMB)



Last scattering of light off electrons  
→ **Polarisation**

## Dark ages

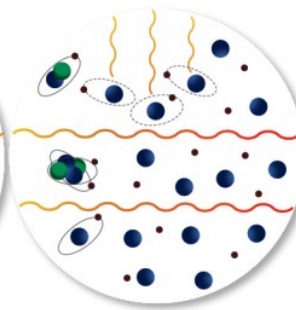
Atoms start feeling the gravity of the cosmic web of dark matter



The Universe is dark as stars and galaxies are yet to form

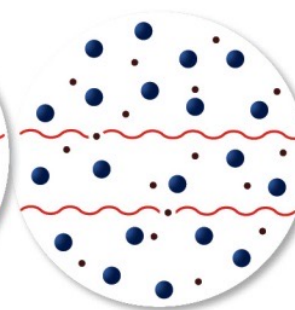
## First stars

The first stars and galaxies form in the densest knots of the cosmic web

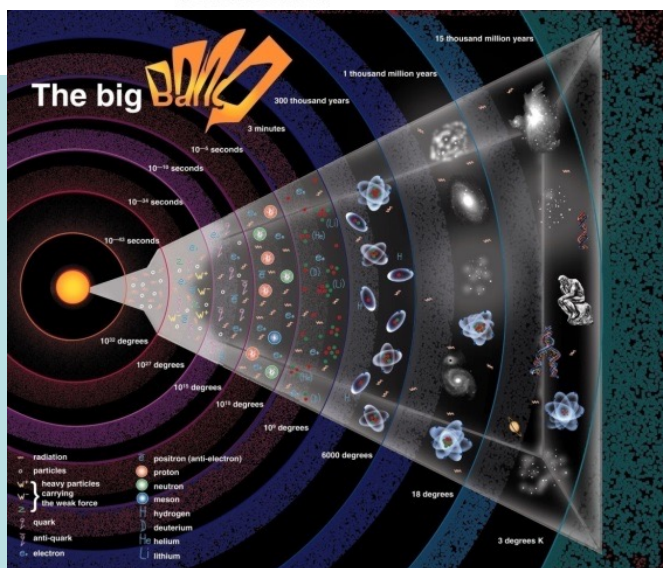


Light from first stars and galaxies breaks atoms apart and "reionises" the Universe

## Galaxy evolution



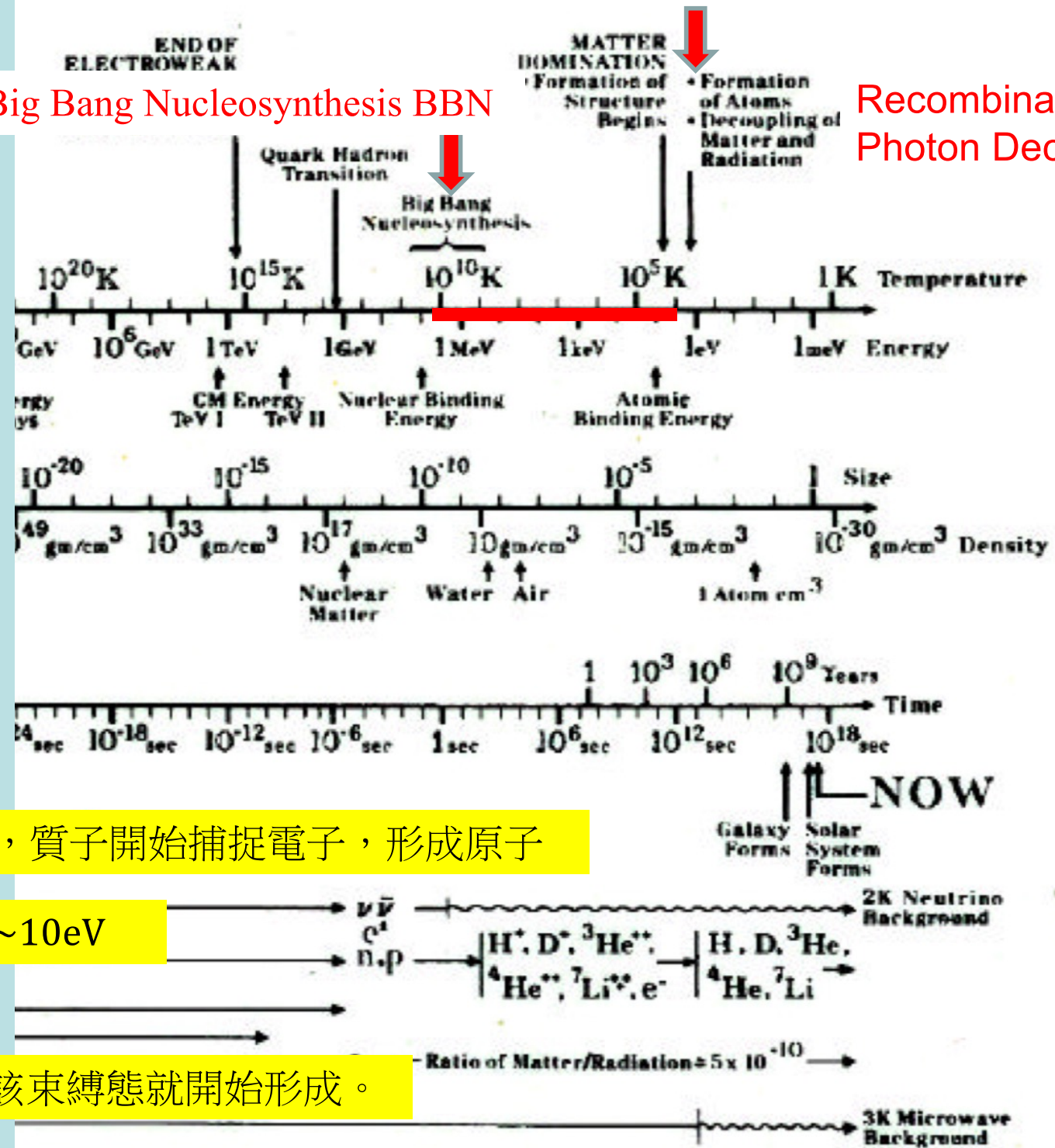
Light can interact again with electrons  
→ **Polarisation**





## Big Bang Nucleosynthesis BBN

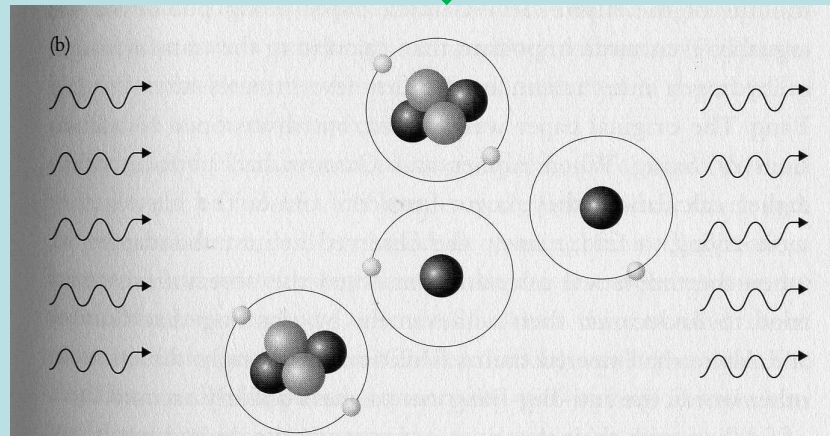
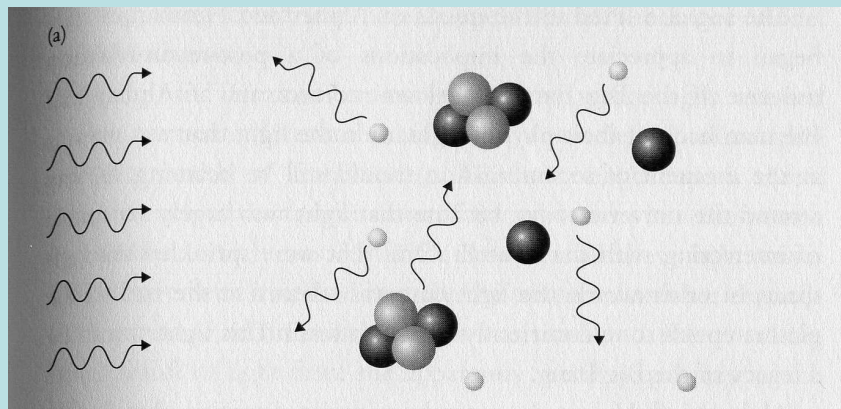
Recombination  
Photon Decoupling



大霹靂後約三十萬年，質子開始捕捉電子，形成原子

氫原子的束縛能大約 $\sim 10\text{eV}$

當熱能低於束縛能，該束縛態就開始形成。

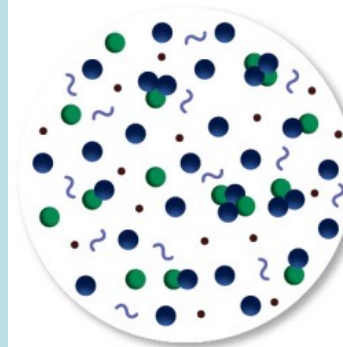


### Light and matter are coupled

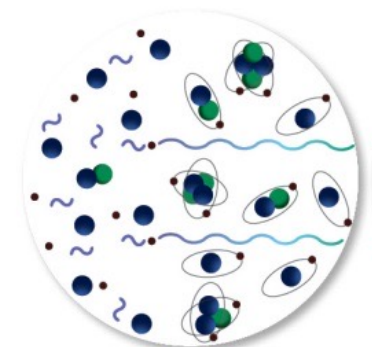
Dark matter evolves independently: it starts clumping and forming a web of structures

### Light and matter separate

- Protons and electrons form atoms
- Light starts travelling freely: it will become the Cosmic Microwave Background (CMB)

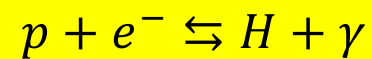


As the Universe expands, particles collide less frequently



Last scattering of light off electrons  
→ **Polarisation**

大霹靂後約三十萬年，質子開始捕捉電子，形成原子，稱為**Recombination**。



$$\frac{n_H}{n_p n_e} \propto T^{-\frac{3}{2}} \cdot e^{\frac{B_H}{T}}$$

$$B_H \equiv m_p + m_e - m_H \sim 13.6 \text{ eV}$$

當熱能  $kT$  小於束縛能  $B_H$  時，向左反應遠小於向右，氫原子會大量形成。

$$t_{\text{rec}} \sim 288000 \text{ yr}$$

$$T_{\text{rec}} \sim 0.3 \text{ eV} \sim 3600 \text{ K}$$

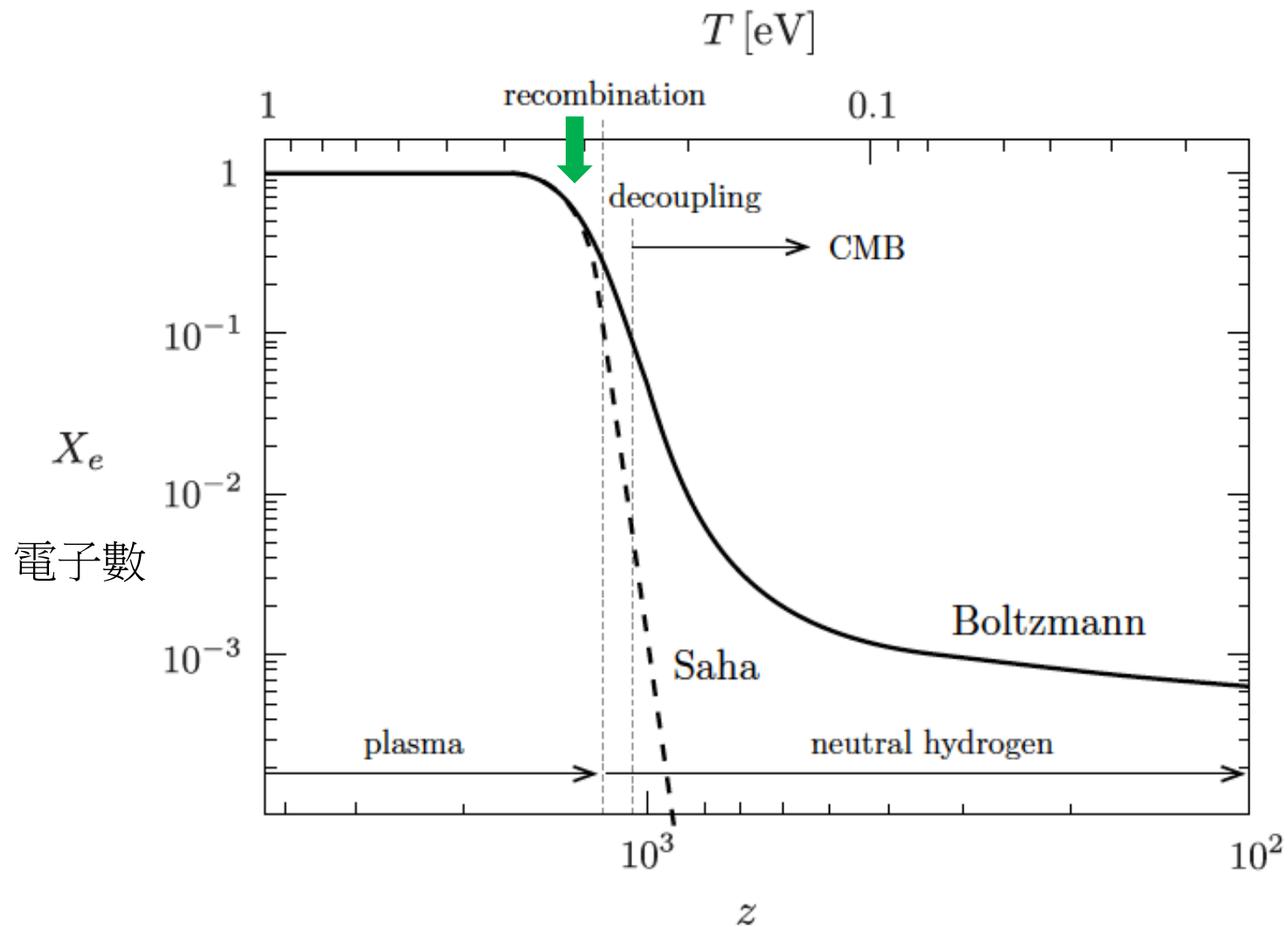


Figure 3.8: Free electron fraction as a function of redshift.

Recombination之後，電子密度急速降低！ $n \downarrow$

背景輻射與電中性的氫原子作用很小，

Recombination之後，電子密度急速降低！ $n \downarrow$

光子與電子的散射

$$e^- + \gamma \rightleftharpoons e^- + \gamma$$

速率快速降低：

$$\tau \sim \frac{1}{\sigma n v} \gg \frac{1}{H}$$

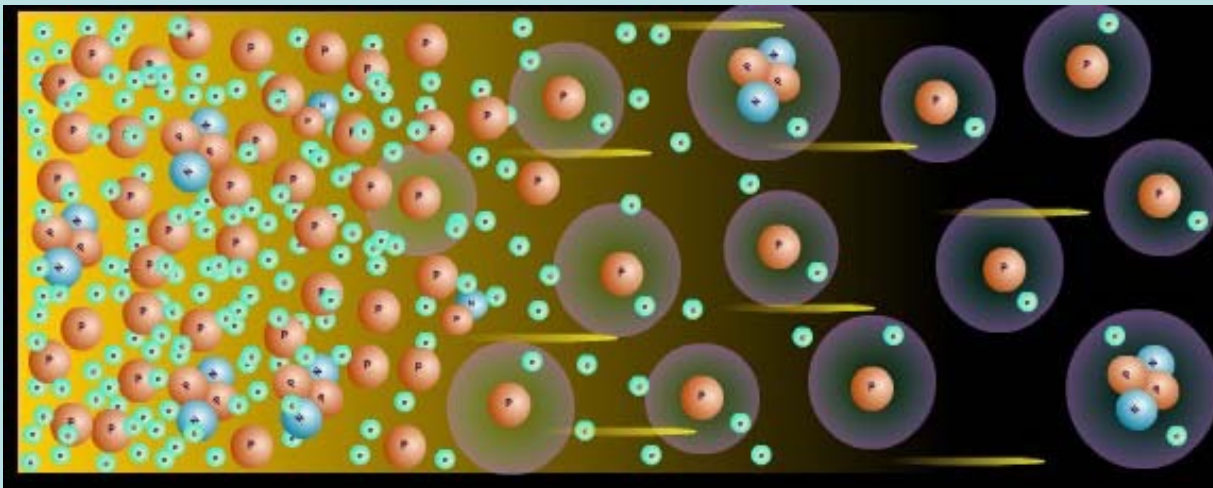
光與物質便彼此獨立發展，輻射的溫度不再是物質的溫度。

Photon Decoupling

$$t_D \sim 380000 \text{ yr}$$

$$T_D \sim 0.27 \text{ eV} \sim 3240 \text{ K}$$

光在宇宙中幾乎自由行走，宇宙由模糊變透明。



證明：

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$



證明：

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$

$G$  與化學能  $\mu$  的關係其實更加直接簡單：



若把一缸氣體複製為原來的  $\lambda$  倍

$$P \rightarrow P$$

$$T \rightarrow T$$

內在量 Intensive Quantity

$$V \rightarrow \lambda V$$

$$S \rightarrow \lambda S$$

$$G = E_{\text{int}} + PV - TS = H - TS$$

$$E_{\text{int}} \rightarrow \lambda E_{\text{int}}$$

$$n_i \rightarrow \lambda n_i$$

$$G \rightarrow \lambda G$$

可加量 Extensive Quantity

$$G(P, T, n_i)$$

變數中只有  $n$  一個可加量

對  $n$  展開，只能有線性項， $G$  正比於  $n$

一缸氣體複製為原來的  $\lambda$  倍  $G \rightarrow \lambda G$

$$G(P, T, \lambda n_i) = \lambda G(P, T, n_i)$$

由變數的變化，計算這個複製前後  $G$  的變化

$$\Delta G = \sum_i \mu_i \cdot \Delta n_i$$

$$\Delta G = G(P, T, \lambda n_i) - G(P, T, n_i) = \sum_i \mu_i \cdot (\lambda - 1)n_i = (\lambda - 1) \cdot \sum_i \mu_i n_i$$

畢竟  $G$  就是複製為原來的  $\lambda$  倍

$$\Delta G = \lambda G(P, T, n_i) - G(P, T, n_i) = (\lambda - 1)G(P, T, n_i)$$

兩種算法結果必需一致！

$$G = \sum_i n_i \mu_i$$



節目 知識科普

## EP03 | 當空間變成了時間——淺談神秘的黑洞

主持人 | 張嘉泓

單曲長度 | 00:21:02 發布時間 | 2021-03-02

#張嘉泓

#物理好好玩

#潘若斯

#2020諾貝爾物理學獎

#人馬座A\*

#室女座M87

#黑洞

#東京晴空塔



查看節目資訊

開始播放

<https://www.mirrorvoice.com.tw/podcasts/78/1567>

# 偏微分與熱力學

$$\frac{df}{dx}(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta f}{\Delta x}$$

導函數的值即在  $x$  處的切線斜率。

$$\Delta f \sim \frac{df}{dx} \cdot \Delta x$$

這一個式子有兩個涵義：

中值定理：有限的 $\Delta x$ 中存在  $x_0$ ，使

$$\Delta f = \frac{df}{dx}(x_0) \cdot \Delta x$$

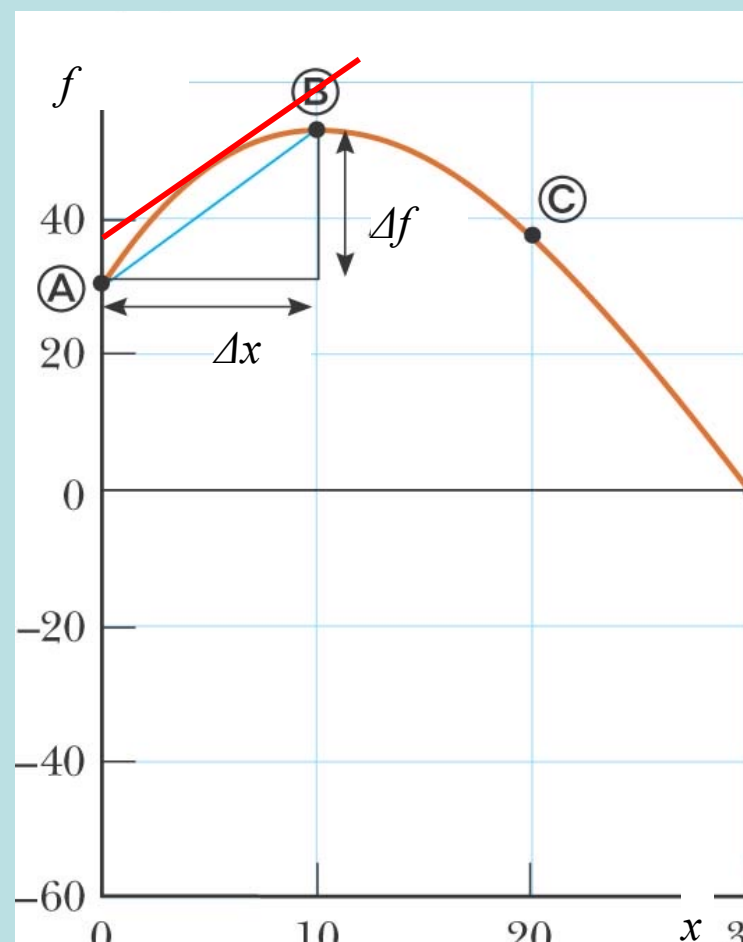
$\Delta x \rightarrow 0$  式子左邊會無限趨近於右邊：

$$\Delta f \xrightarrow{\Delta x \rightarrow 0} \frac{df}{dx} \cdot \Delta x$$

這兩個涵義以一個式子來代表：

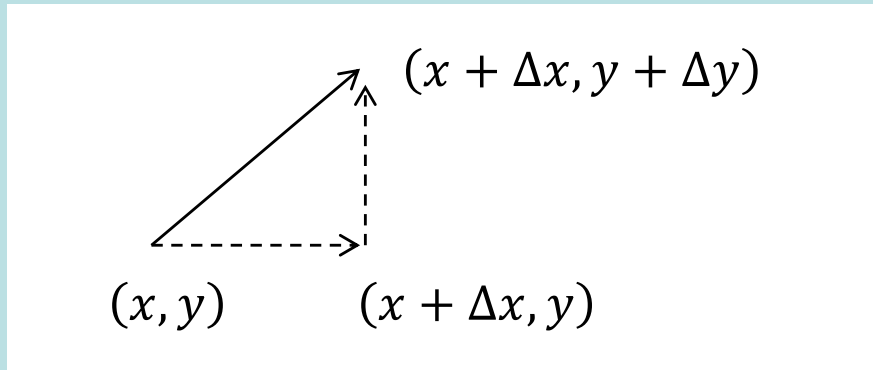
$$df = \frac{df}{dx} \cdot dx$$

$$df = f' \cdot dx$$





若是一個雙變數函數 $F(x, y)$ ：



$$\Delta F = F(x + \Delta x, y + \Delta y) - F(x, y)$$

$$= [F(x + \Delta x, y + \Delta y) - F(x + \Delta x, y)] + [F(x + \Delta x, y) - F(x, y)]$$

$$= \left( \frac{dF}{dy} \right)_{x+\Delta x} \cdot \Delta y + \left( \frac{dF}{dx} \right)_y \cdot \Delta x$$

固定一個變數（視為常數），對另一個變數微分，就稱為偏微分！

$$\left( \frac{dF}{dx} \right)_y \equiv \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial F}{\partial x}$$

$$\left( \frac{dF}{dy} \right)_x \equiv \left( \frac{\partial F}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial F}{\partial y}$$

$$= \frac{\partial F}{\partial x} \cdot \Delta x + \frac{\partial F}{\partial y} \cdot \Delta y$$

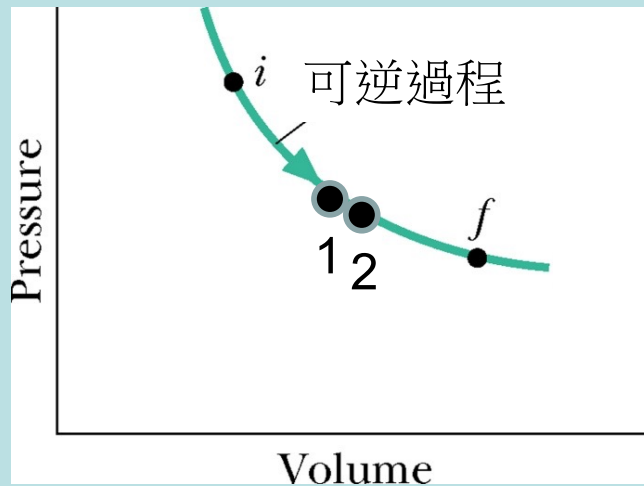
$$dF = \frac{\partial F}{\partial x} \cdot dx + \frac{\partial F}{\partial y} \cdot dy$$

這對應單變數函數的類似公式：

$$df = \frac{df}{dx} \cdot dx$$

定義兩個無限接近狀態間的熵差為：

$$\Delta S = \frac{Q}{T}$$



寫成微分的形式：

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

$$dQ = TdS$$

$$dE_{\text{int}} = \bar{d}Q - \bar{d}W$$

$$dE_{\text{int}} = TdS - PdV$$

第二定律告訴我們， $Q$ 也可以用類似 $W$ 的方式表示：

這個關係，只包含狀態物理量與熱座標！

一般就是氣體熱力學的起點！

### The first law of thermodynamics

Energy is conserved and heat and work are both forms of energy.

A system has an **internal energy**  $U$ , which is the sum of the energy of all the internal degrees of freedom that the system possesses.  $U$  is a function of state because it has a well-defined value for each equilibrium state of the system. We can change the internal energy of the system by heating it or by doing work on it. The heat  $Q$  and work  $W$  are not functions of state since they concern the manner in which energy is delivered to (or extracted from) the system. After the event of delivering energy to the system, you have no way of telling which of  $Q$  or  $W$  was added to (or subtracted from) the system by examining the system's state.

The following analogy may be helpful: your personal bank balance behaves something like the internal energy  $U$  in that it acts like a function of state of your finances; cheques and cash are like heat and work in that they both result in a change in your bank balance, but after they have been paid in, you can't tell by simply looking at the value of your bank balance by which method the money was paid in.

The change in internal energy  $U$  of a system can be written

$$\Delta U = \Delta Q + \Delta W, \quad (11.6)$$

where  $\Delta Q$  is the heat supplied to the system and  $\Delta W$  is the work done on the system. Note the convention:  $\Delta Q$  is positive for heat supplied to the system; if  $\Delta Q$  is negative, heat is extracted from the system;  $\Delta W$  is positive for work done on the system; if  $\Delta W$  is negative, the system does work on its surroundings.

We define a **thermally isolated system** as a system that cannot exchange heat with its surroundings. In this case we find that  $\Delta U = \Delta W$ , because no heat can pass in or out of a thermally isolated system.

For a differential change, we write eqn 11.6 as

$$\boxed{dU = dQ + dW}, \quad (11.7)$$

where  $dW$  and  $dQ$  are inexact differentials.

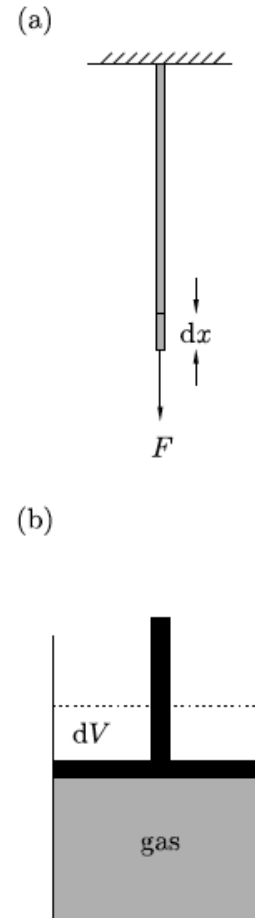
The work done on stretching a wire by a distance  $dx$  with a tension  $F$  is (see Fig. 11.2(a))

$$dW = F dx. \quad (11.8)$$

The work done by compressing a gas (pressure  $p$ , volume  $V$ ) by a piston can be calculated in a similar fashion (see Fig. 11.2(b)). In this case the force is  $F = pA$ , where  $A$  is the area of the piston, and  $A dx = -dV$ , so that

$$\boxed{dW = -p dV}. \quad (11.9)$$

In this equation, the negative sign ensures that the work  $dW$  done on the system is positive when  $dV$  is negative, i.e., when the gas is being compressed.



**Fig. 11.2** (a) The work done stretching a wire by a distance  $dx$  is  $F dx$ . (b) The work done compressing a gas is  $-p dV$ .

## 14.3 The first law revisited

Using our new notion of entropy, it is possible to obtain a much more elegant and useful statement of the first law of thermodynamics. We recall from eqn 11.7 that the first law is given by

$$dU = dQ + dW. \quad (14.14)$$

Now, for a reversible change only, we have that

$$dQ = TdS \quad (14.15)$$

and

$$dW = -pdV. \quad (14.16)$$

Combining these, we find that

$$dU = TdS - pdV. \quad (14.17)$$

Constructing this equation, we stress, has assumed that the change is reversible. However, since all the quantities in eqn 14.17 are functions of state, and are therefore path independent, this equation holds for irreversible processes as well! For an irreversible change,  $dQ \leq TdS$  and also  $dW \geq -pdV$ , but with  $dQ$  being smaller than for the reversible case and  $dW$  being larger than for the reversible case so that  $dU$  is the same whether the change is reversible or irreversible.

Therefore, we *always* have that:

$$\boxed{dU = TdS - pdV.} \quad (14.18)$$

This equation implies that the internal energy  $U$  changes when either  $S$  or  $V$  changes. Thus, the function  $U$  can be written in terms of the variables  $S$  and  $V$ , which are its so-called **natural variables**. These variables are both *extensive* (i.e., they scale with the size of the system).<sup>2</sup> The variables  $p$  and  $T$  are both *intensive* (i.e., they do not scale with the size of the system) and behave a bit like *forces*, since they show how the internal energy changes with respect to some parameter. In fact, since mathematically we can write  $dU$  as

<sup>2</sup>See Section 11.1.2.

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV, \quad (14.19)$$

we can make the identification of  $T$  and  $p$  using

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad \text{and} \quad (14.20)$$

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S. \quad (14.21)$$

$$dU = TdS - PdV$$

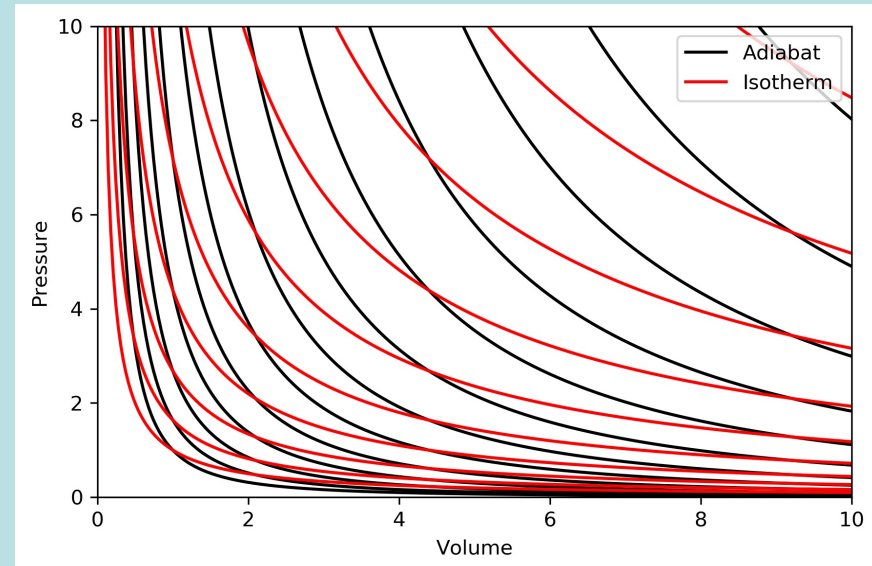
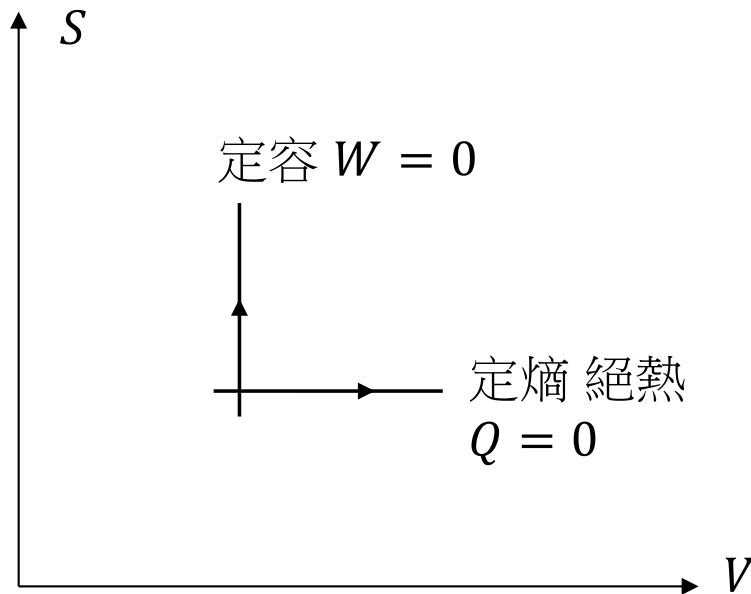
這是第一定律與第二定律的綜合結果！

這個式子很像  $dF = \frac{\partial F}{\partial x} \cdot dx + \frac{\partial F}{\partial y} \cdot dy$  如果  $S, V$  對應  $x, y$  兩獨立變數。

已知  $S(P, V)$  是一狀態函數，可以解出此式，將壓力  $P$  以  $S, V$  表示，  
將此關係  $P(S, V)$  代入內能  $U(P, V)$  就可以得到  $U(S, V)$ 。

以  $S, V$  為熱座標變數有很大的好處。

定  $V$  的過程沒有做功、只有熱量，定  $S$  則為絕熱，只有做功。





現在內能 $U(S, V)$ 寫成了熵與體積的函數，內能差就可以以偏微分表示：

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

$$dU = TdS - PdV$$

比較兩式立刻可以得到兩個很有用的關係：Maxwell Relations之一。

$$T = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_V$$

$$P = -\left.\frac{\partial U}{\partial V}\right|_S$$

$$T = \left.\frac{\partial U}{\partial S}\right|_V$$

特別有用！

可見有了內能及熵兩個函數，溫度函數是可以計算出來的！

熱力學三定律所引進的三個函數 $T, U, S$ 其實只有兩個是獨立的。

$$\frac{1}{T} = \left.\frac{\partial S}{\partial U}\right|_V$$

巨觀下，熵只能測量得到。

但如果可以利用微觀的圖像，計算出特定能量 $U$ 時的熵 $S(U)$ ，

一微分就可以立刻得到溫度的微觀定義。

如同一般微分，偏微分是由一雙變數函數得到另一雙變數函數的運算！

$$F(x, y) \rightarrow \frac{\partial F}{\partial x}(x, y), \frac{\partial F}{\partial y}(x, y)$$

因此偏微分可以再作偏微分：

$$\frac{\partial F}{\partial x}(x, y) \rightarrow \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} \equiv \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right), \quad \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} \equiv \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial F}{\partial x} \right)$$

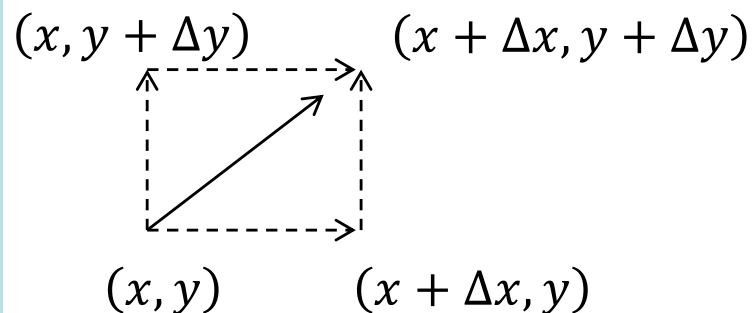
$$\frac{\partial F}{\partial y}(x, y) \rightarrow \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} \equiv \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\partial F}{\partial y} \right), \quad \frac{\partial^2 F}{\partial y^2} \equiv \frac{\partial}{\partial y} \left( \frac{\partial F}{\partial y} \right)$$

偏微分有一個很有用的定理：

$$\frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y}$$

偏微分與順序無關！

證明



$$\Delta F = [F(x + \Delta x, y + \Delta y) - F(x + \Delta x, y)] + [F(x + \Delta x, y) - F(x, y)]$$

$$= \frac{\partial F}{\partial y}(x + \Delta x, y) \cdot \Delta y + \frac{\partial F}{\partial x}(x, y) \cdot \Delta x$$

$$\Delta F = [F(x + \Delta x, y + \Delta y) - F(x, y + \Delta y)] + [F(x, y + \Delta y) - F(x, y)]$$

$$= \frac{\partial F}{\partial x}(x, y + \Delta y) \cdot \Delta x + \frac{\partial F}{\partial y}(x, y) \cdot \Delta y$$

兩式必須相等！

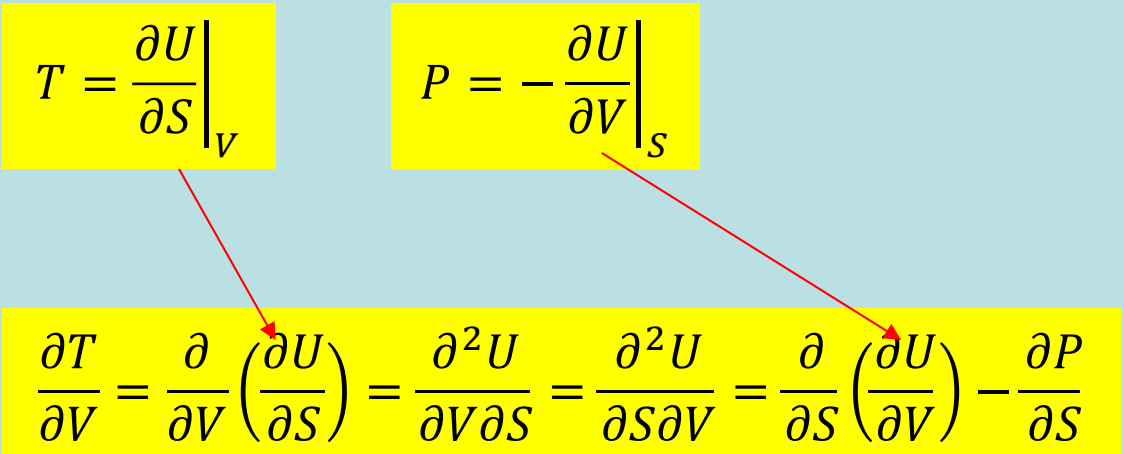
經過整理：

$$\left[ \frac{\partial F}{\partial y}(x + \Delta x, y) - \frac{\partial F}{\partial y}(x, y) \right] \cdot \Delta y = \left[ \frac{\partial F}{\partial x}(x, y + \Delta y) - \frac{\partial F}{\partial x}(x, y) \right] \cdot \Delta x$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y} \cdot \Delta x \cdot \Delta y = \frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} \cdot \Delta y \cdot \Delta x$$

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_V$$

$$P = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_S$$


$$\frac{\partial T}{\partial V} = \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right) = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S} = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial}{\partial S} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right) - \frac{\partial P}{\partial S}$$

$$\frac{\partial T}{\partial V} = - \frac{\partial P}{\partial S}$$

熱力學的狀態函數的性質彼此有很強連結！

有四組這樣的關係！

$$\begin{aligned} 1. \quad dU &= T dS - P dV; \text{ hence, } \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V. \\ 2. \quad dH &= T dS + V dP; \text{ hence, } \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P. \\ 3. \quad dA &= -S dT - P dV; \text{ hence, } \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V. \\ 4. \quad dG &= -S dT + V dP; \text{ hence, } \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \end{aligned} \tag{10.33}$$

The four equations on the right are known as *Maxwell's relations*. These equations do not refer to a process but express relations that hold at any equilibrium state of a hydrostatic system. Of course, the reciprocals of Maxwell's relations are also valid equations.

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = d(U + PV) = dU + PdV + VdP = TdS - PdV + PdV + VdP = TdS + VdP$$