

## Chapter 4 能量與能源(二) & 熱力學簡介

熱力學(thermodynamics)是從 18 世紀末期發展起來的理論，主要是研究功與熱量之間的能量轉換[註一]。自 1843 年起焦耳經由一連串的實驗，證實了熱是能量的另一種形式，並定出了熱能與功兩種單位換算的比值(1 卡=4.186 焦耳)，此一能量守恆定律被稱為熱力學第一定律，自此人類對於熱的本質(即能量)才算有真正的了解。凱爾文(William Thompson Baron Kelvin)及克勞修斯(Rudolf Julius Emmanuel Clausius)在 1850 年提出熱機輸出的功一定少於輸入的熱能，稱為熱力學第二定律。這兩條定律再加上能斯特(Hermann Walter Nernst)在 1906 年所提出的熱力學第三定律：即在有限次數的操縱下無法達到絕對零度，構成了熱力學的基本架構。熱力學在 19 世紀的另外一個發展方向是在 1850 年前後，由焦耳及克勞修斯所推廣的氣體動力論，經過多人的努力，包括馬克士威等，把熱力學的微觀基礎建立了起來。

熱力學有三大定律[註二]分別是：

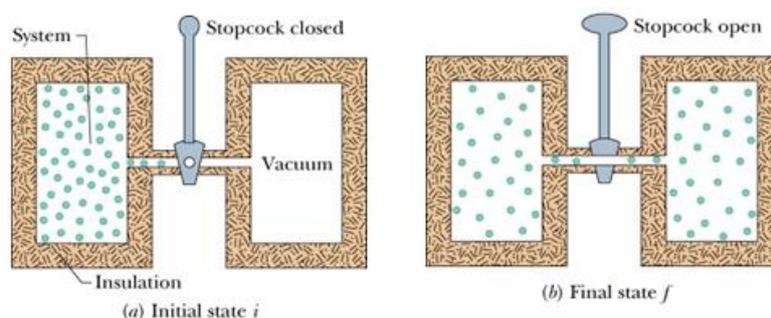
※第一定律：能量守恆定律

※第二定律：封閉系統的熵(entropy,  $S$ )不會減少， $\Delta S \geq 0$

(For a closed system, its entropy cannot decrease.)

※第三定律：不可能以有限程序達到絕對零度，即絕對零度永遠不可能達到

其中第一定律(能量守恆定律)的內容，在上一個章節已經說明過了。在這個章節中主要是要介紹第二定律(增熵定律)。「熵」是指「亂度」，即系統有次序的程度。以氣體分子的擴散為例，系統末狀態的亂度大於初狀態的亂度，也就是說末狀態的熵大於初狀態的熵值( $S_f - S_i > 0$ )。由亥姆霍茲自由能(free energy,  $A$ ):  $A = U - TS$  可以得知，在固定溫度下( $T$  不變)，封閉系統(即  $U$  不變)的熵值越大( $S$  越大)，則系統做功的能力就越低( $A$  越小)。



最後，必須強調「能量」是一個固定值(守恆量)沒有所謂匱乏的問題。但是會因為亂度的增加(熵的增加)而使得能量的品質衰退(做功能力下降)。我們可以理

解「能源」是指可以做功的能量。所以會有匱乏問題的是「能源」而不是「能量」。

註一 摘錄自「維基百科」

註二 有人將熱平衡定為熱力學第零定律：把兩物體放在一絕熱系統中，亦即在沒有熱量的進入及流出下，經過一段時間後，兩物體必達到溫度相同的狀態，也就是熱平衡的狀態。