

# 熱力學

- 1. 熱力學定律
- 2. 平衡與溫度
- 3. 熱與熱容量
- 4. 理想氣體與功
- 5. 氣體運動論與內能
- 6. 熱力學過程

# 1. 熱力學定律

熱力學第零定律：經驗告訴我們當兩個系統之間有熱量的交換，時間久了他們冷熱的程度會趨於一致，此時我們說兩系統有了**熱平衡**。如果A、B兩系統成熱平衡，而B、C兩系統也成熱平衡，則A、C一定也成熱平衡。

熱力學第一定律：當外界對系統做功或者提供熱能時，內能會改變。如果系統由狀態1變為狀態2，內能的增加量為 $\Delta U = U_2 - U_1$ 。內能的增加量應該是來自外界對系統做功，或者有熱能由外界流進來，所以應該滿足 $\Delta U = \Delta W - \Delta W$ 。這個公式就是熱力學的第一定律：系統的內能增加量等於系統所吸收的熱能減去系統對外界所做的功。簡單的說，熱力學第一定律就是一個**包含熱的能量守恆公式**，但重點是，在熱力學中我們**接受熱是能量的另一種形式**。這個觀念的建立是基於焦耳的熱力學實驗。

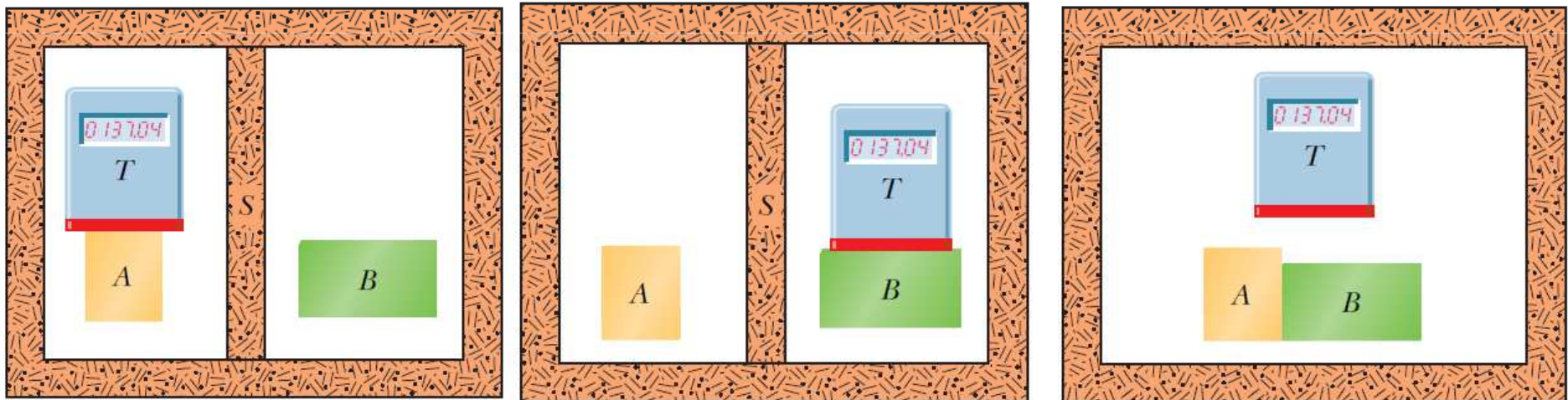
熱力學第二定律：

熱力學第二定律可以有下面三總陳述方式：**1.**世界上並不存在任何一個循環系統(熱機)，它可以在單一溫度的環境中吸取熱能，並且完全將熱能轉換為功。**2.**任何自然過程中，熱不會由低溫的物體流入高溫的物體。**3.**在一個封閉的系統中，**熵值永不減少**。熱力學系統從一個平衡態到另一平衡態的過程中：若過程可逆，則熵不變；若不可逆，則熵增加。

熱力學第三定律：很難通過實驗獲得非常低的溫度，溫度越接近絕對零度，進一步降低溫度就越困難，**在任何有限數量的過程中都不可能達到絕對零度**。

# 熱力學第零定律

但是當我們在使用溫度計的時候，其實我們已經做了一個基本的假設，那就是我們相信只要時間夠久當平衡達到的時候，被測量的物體與溫度計會達到一個共同的溫度。這其實就是熱力學第零定律，簡稱為熱平衡定律。



# 熱力學第一定律

當外界對系統做功或者提供熱能時，內能會改變。如果系統由狀態1變為狀態2，內能的增加量為 $\Delta U = U_2 - U_1$ 。內能的增加量應該是來自外界對系統做功，或者有熱能由外界流進來，描述這三者之間的關係就是熱力學的第一定律：

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W$$

系統的內能增加量等於系統所吸收的熱能減去系統對外界所做的功。

$$\Delta Q = \Delta W + \Delta U$$

系統從外界所吸收的熱( $\Delta Q$ )等於系統對外所做的功( $\Delta W$ )加上系統本身內能的增加量( $\Delta U$ )。

簡單的說，熱力學第一定律就是一個包含熱的能量守恆公式，但重點是，在熱力學第一定律中我們已經接受熱是能量的另一種形式。這個觀念的建立是來自於焦耳的重要熱力學實驗。

## 熱力學第二定律

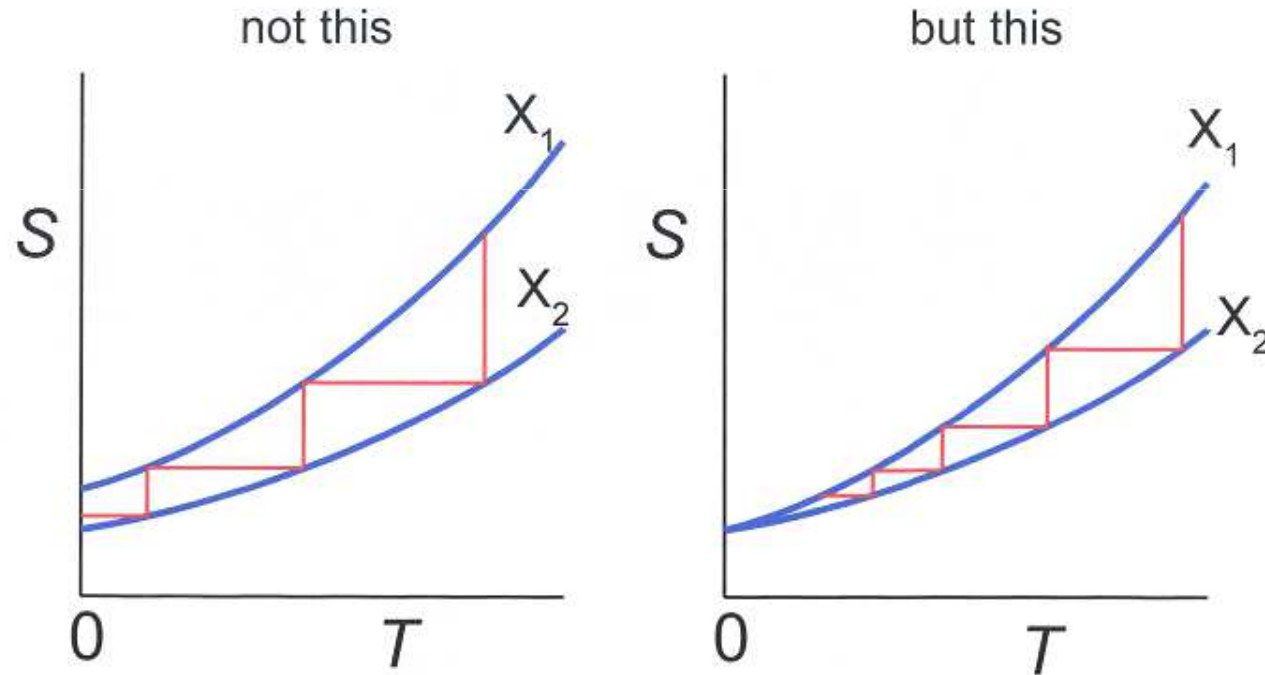
熱力學第二定律可有幾種等效的表述：

- (a) 熱量只能從高溫的物體自發地流向低溫的物體，而不可能自發的從低溫的物體自發地流向高溫的物體。
- (b) 沒有**100%**效率的熱機 - 也就是說，可以將一定量的熱量完全轉化為功；
- (c) 自然過程傾向於走向更大的無序狀態或更大的熵。

能量退化的自然結果是隨著時間的推移，宇宙應該接近最大程度的無序狀態。物質會變成均勻的混合物，熱量會從高溫區域流到低溫區域，直到整個宇宙處於一個溫度。沒有溫差就無法作功，最終宇宙的所有能量都會降低為熱能。這種被稱為宇宙熱死的預言已經有許多討論，相信在未來這樣的討論將會持續很長的時間。這是一個複雜的議題，有些科學家質疑將宇宙視為熱力學模型是否可行或者適當。

## 熱力學第三定律

很難通過實驗獲得非常低的溫度，溫度越接近絕對零度，進一步降低溫度就越困難，在任何有限數量的過程中都不可能達到絕對零度。



熱力學系統的熵在溫度趨近於絕對零度時將趨於定值。而對於完整晶體而言，這個定值為零。

## 2. 平衡與溫度--熱力學第零定律

熱力學平衡，簡稱熱平衡，指一個熱力學系統在沒有外界影響的條件下，系統各部分的宏觀屬性（如物質的量、能量、體積等）在長時間內不發生任何變化的狀態。

熱平衡是熱力學中的一個基本實驗定律，其重要意義在於它是科學定義溫度概念的基礎，是用溫度計測量溫度的依據。

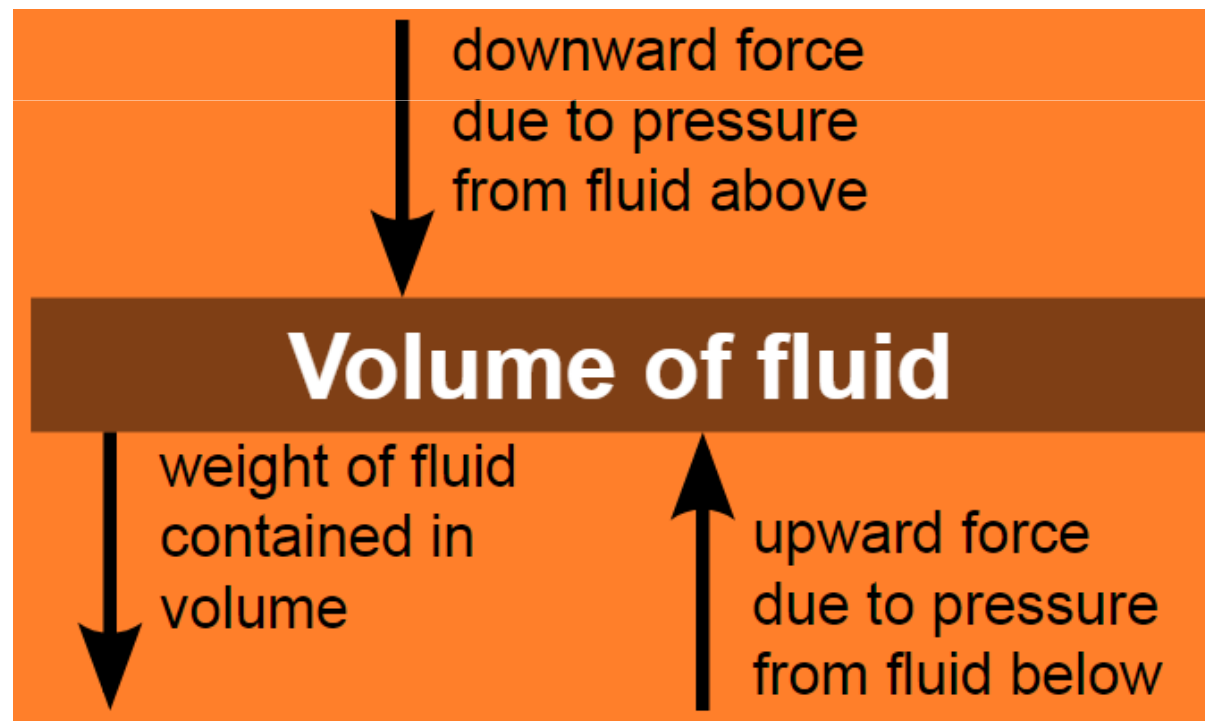
在熱力學中，溫度、內能、熵是三個基本的狀態函數：

內能是由熱力學第一定律確定的；

熵是由熱力學第二定律確定的；

溫度是由熱平衡定律確定的。

流體靜力平衡是恆星不會向內坍塌（內爆）或爆炸的原因。在恆星內部給定的任何一層，都是在熱壓力（向外）和在其外物質的質量產生的壓力（重力向內）平衡的狀態。在氣球中，氣球內部的氣體向外擠壓，大氣壓力和彈性材料提供足夠的向內的抵抗壓力，使氣球的內外壓力平衡。恆星的外部沒有大氣壓力，但恆星自身的質量提供向內的壓力，各向同性的重力場壓縮恆星使它成為最緊湊的形狀：球形。體積的大小由壓力的平衡決定。





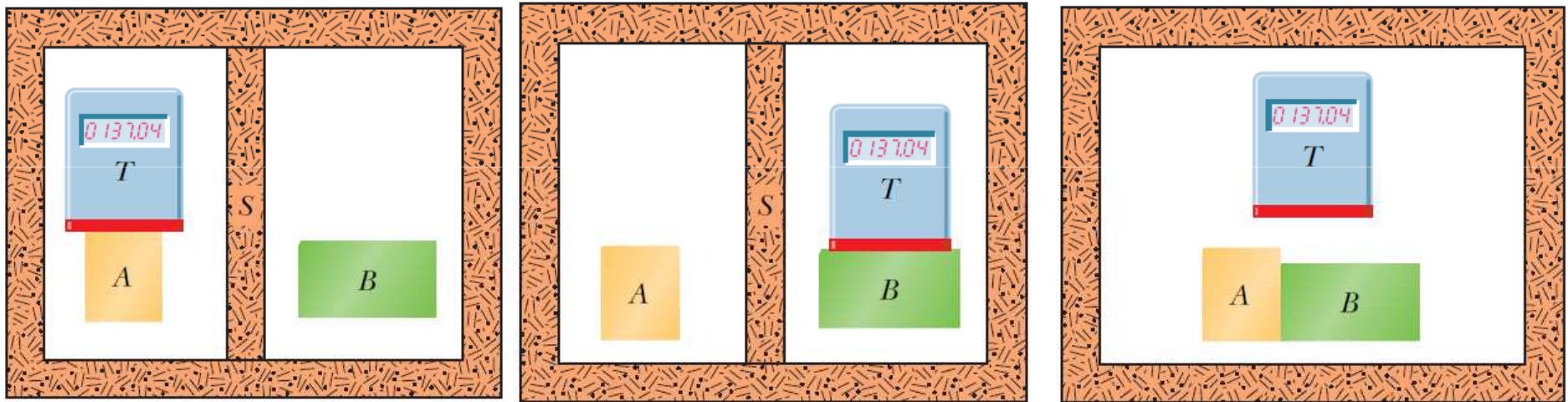
分子在運動、發生化學反應、溶解、融化等過程中，它們總是趨向於自發的從高化學勢的狀態變到低化學勢的狀態，相應的，此分子的的粒子數會發生變化，粒子數的分佈最後終將趨於平衡，這時標示粒子數平衡的量就是所謂的化學勢 (chemical potential)，也有人稱呼為人口壓。

一個簡單的例子是，一個稀疏氣體分子體系在一個均勻環境中的擴散過程。在這個過程中，分子會自發的從高密度分布區域擴散到低密度分布的區域，直到此分子在各處的分布密度都相等。

$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad \text{粒子-}i \text{ 的化學勢 } \mu_i$$

這裡 $dU$ 是系統內能  $U$  的變化微元， $dS$ 是系統熵  $S$  的變化， $dV$ 是體積的變化，而 $dN_i$ 是第 $i$ 種粒子的粒子數 $N_i$ 的變化， $T$ 是絕對溫度， $P$ 是壓力。

但是當我們在使用溫度計的時候，其實我們已經做了一個基本的假設，那就是我們相信只要時間夠久當平衡達到的時候，被測量的物體與溫度計會達到一個共同的溫度。這其實就是熱力學第零定律，簡稱為熱平衡定律。

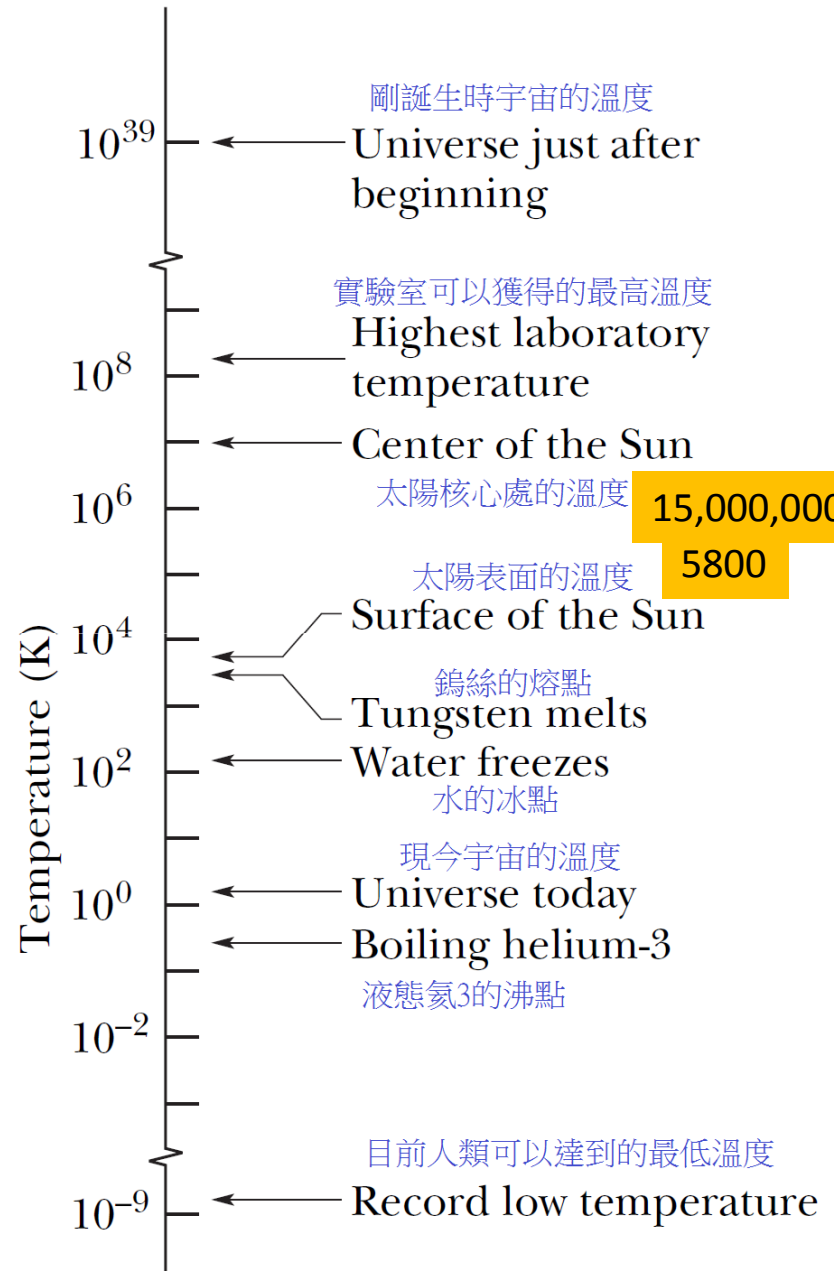


$$dU = TdS - PdV + \sum_{i=1}^n \mu_i dN_i \quad \text{粒子-}i \text{ 的化學勢 } \mu_i$$

這裡 $dU$ 是系統內能  $U$  的變化微元， $dS$ 是系統熵  $S$  的變化， $dV$ 是體積的變化，而 $dN_i$ 是第 $i$ 種粒子的粒子數 $N_i$ 的變化， $T$ 是絕對溫度， $P$ 是壓力。

## 溫度(Temperature)

溫度是七種SI基礎量之一。物理學家以K表示溫度的單位，稱為開爾文(Kelvin)，這一個溫標系統稱為凱氏溫度或稱為絕對溫度。一個物體的溫度沒有上限但是他有最低的溫度極限我們稱呼為絕對零度。室溫為**300 K**，也就是在絕對零度之上**300度**。右圖顯示了各種溫度。宇宙開始於**137億**年前，當時它的溫度大約是 **$10^{39}$  K**。隨著宇宙膨脹而冷卻，它現在達到了大約**3 K**的平均溫度。我們在地球上的溫度遠遠高於現在宇宙的溫度，那是因為我們處在一個恆星的附近，如果沒有太陽的話我們會跟宇宙的溫度一樣。



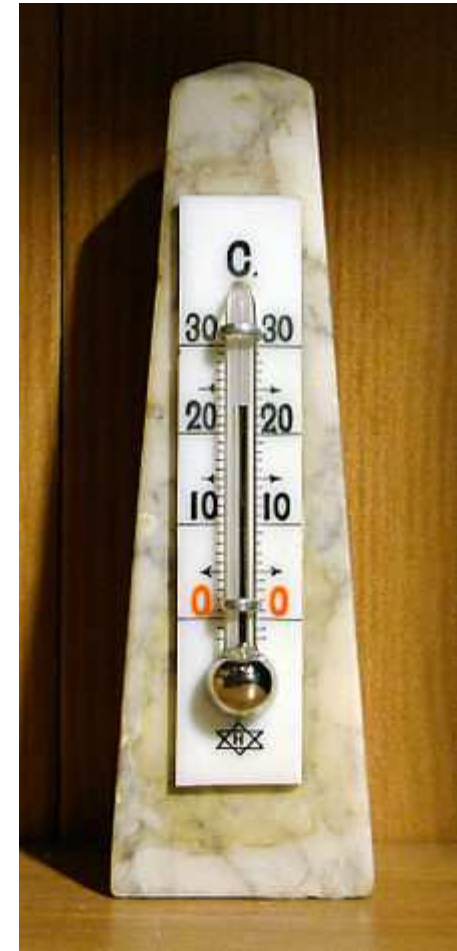
許多物體的性質隨著我們改變它們的溫度而改變，改變物體溫度的方式，可能是將它們從冰箱移動到溫暖的烤箱。哪些性質會隨著溫度而改變呢？舉幾個例子：當溫度升高時，

- 液體的**體積**增加，
- 金屬棒的**長度**增長，
- 電線的**電阻**增加，
- 受限氣體施加的**壓力**也增加。

也因此我們可以利用這些性質的變化來測量溫度的變化，也就是我們可以利用這些性質的變化來製作溫度計。

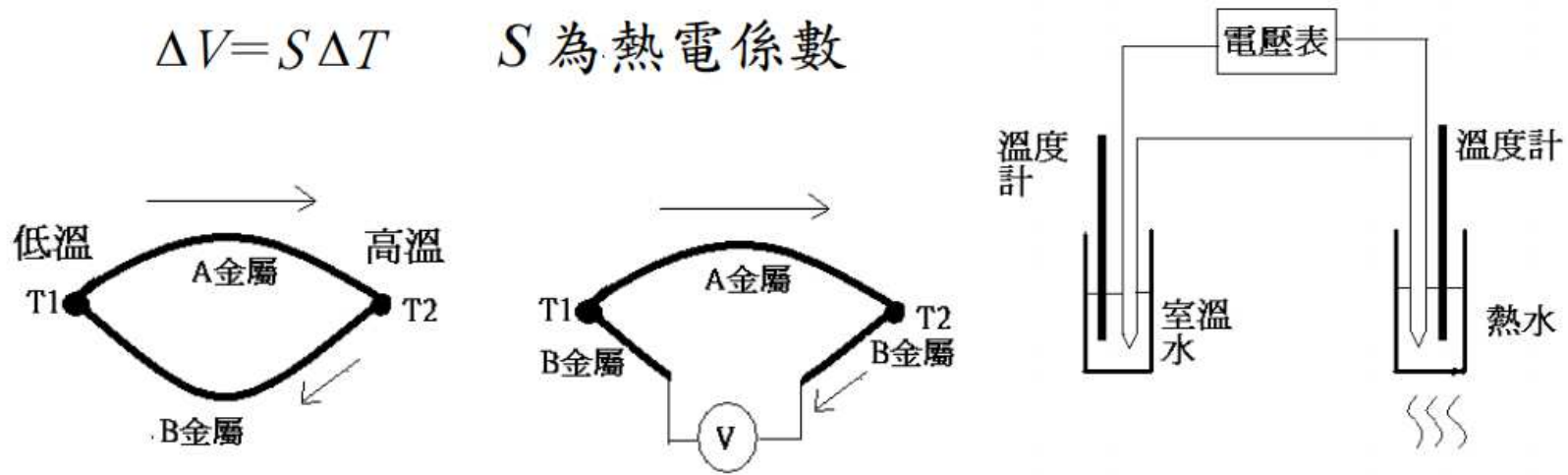


紅外線溫度計



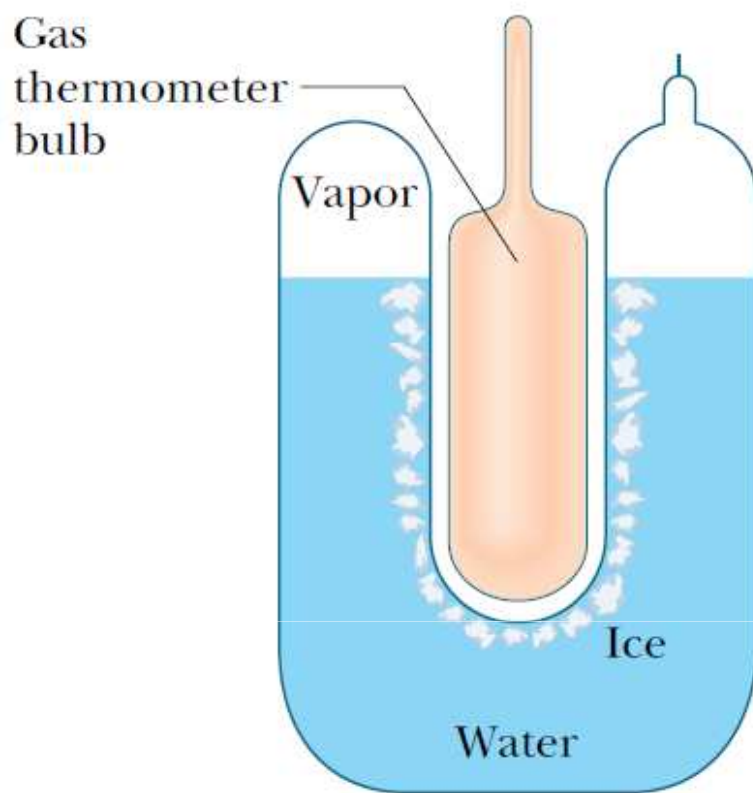
水銀溫度計

熱電偶感溫計主要是根據 1821 年 Seebeck 無意間發現的熱電效應所設計的感溫元件。此原理描述金屬材料內傳導電子的密度由金屬材料的種類及所接觸的溫度決定。當溫度上升時，金屬內傳導電荷的自由電子之密度會隨之升高，若金屬棒的兩端處在不同溫度時，則自由電子便會由高溫區擴散至低溫區，因而產生熱流及電子流的擴散電流，由高溫區傳流向低溫區的現象。因導電粒子的流動會在金屬的兩端開始積聚電荷，而積聚的電荷，使得導體兩端的電位勢逐漸提升，因而會逐漸阻止擴散電流的流動及電荷的累積情形。最後，當金屬兩端會產生一足夠高的電位差，阻止熱電流效應的擴散時，此時擴散電流停止流動，即達平衡狀態。對於半導體而言，材料內的導電粒子除電子外，另有帶正電的電洞(hole)亦可傳導電荷，熱電效應也可應用於半導體材料中。



液態水，固體冰和水蒸氣（氣態水）在熱平衡中可以僅在一組壓力和溫度值下共存，稱為水的三相點。根據國際協議，水的三相點被指定為**273.16 K**的值，作為溫度計校準的標準定點溫度。

請注意當我們要描述室溫的時候我們可能會說**27 °C**，但是如果你要絕對溫度來描述室溫的時候，我們會說**300 K**，不加上“度”這個稱呼，因為絕對溫度是一個物理量，就像力量的單位是牛頓(N, Newton)，能量的單位是焦耳(J, Joule)，溫度的單位是凱爾文(K, Kelvin)。



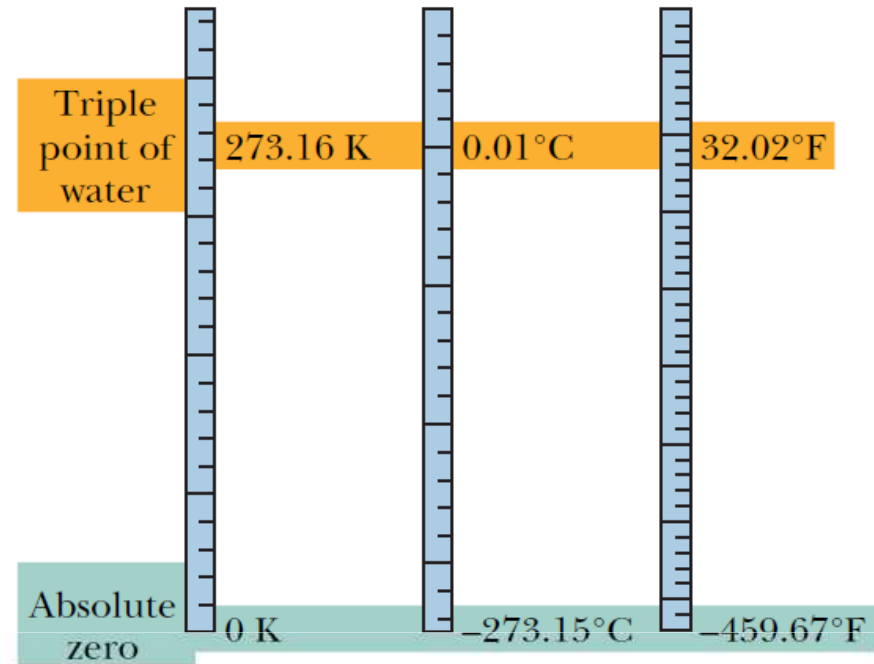
$$F = \frac{9}{5}C + 32$$

$$K = 273 + C$$

$$T_C = T - 273.15^\circ.$$

$$T_F = \frac{9}{5}T_C + 32^\circ,$$

$$0^\circ\text{C} = 32^\circ\text{F}$$



Temperature	$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{F}$
Boiling point of water <sup>a</sup>	100	212
Normal body temperature	37.0	98.6
Accepted comfort level	20	68
Freezing point of water <sup>a</sup>	0	32
Zero of Fahrenheit scale	$\approx -18$	0
Scales coincide	-40	-40

線膨脹係數： $\alpha = \frac{1}{L} \frac{\Delta L}{\Delta T}$

體膨脹係數： $\beta = \frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T}$

$$\Delta L = L\alpha \Delta T,$$

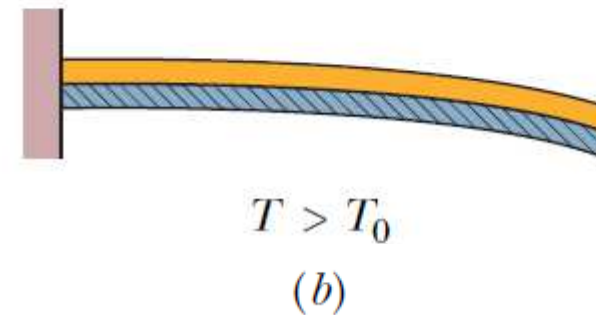
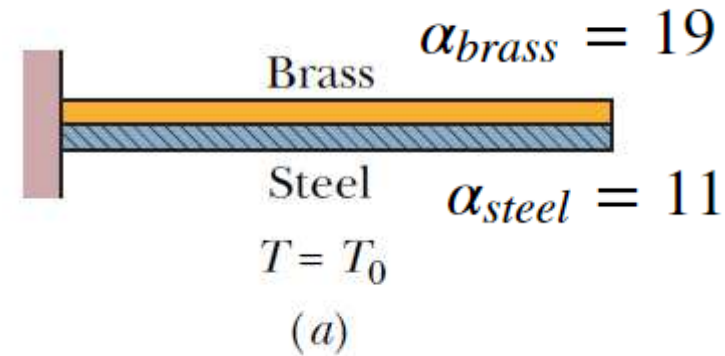
$$\Delta V = V\beta \Delta T,$$

$$\Delta V = V' - V = (L + \Delta L)^3 - L^3$$

$$\Delta V \simeq 3L^2 \Delta L, \quad V = L^3$$

$$\frac{1}{V} \frac{\Delta V}{\Delta T} \simeq 3 \frac{1}{L} \frac{\Delta L}{\Delta T}$$

$$\beta = 3\alpha.$$



Substance	$\alpha (10^{-6}/C^{\circ})$	Substance	$\alpha (10^{-6}/C^{\circ})$
Ice (at $0^{\circ}C$ )	51	Steel	11
Lead	29	Glass (ordinary)	9
Aluminum	23	Glass (Pyrex)	3.2
Brass	19	Diamond	1.2
Copper	17	Invar <sup>b</sup>	0.7
Concrete	12	Fused quartz	0.5



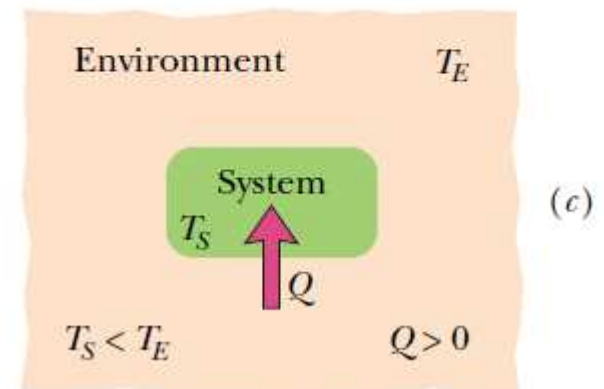
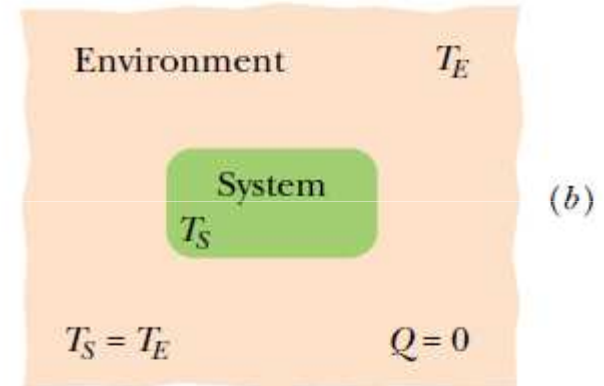
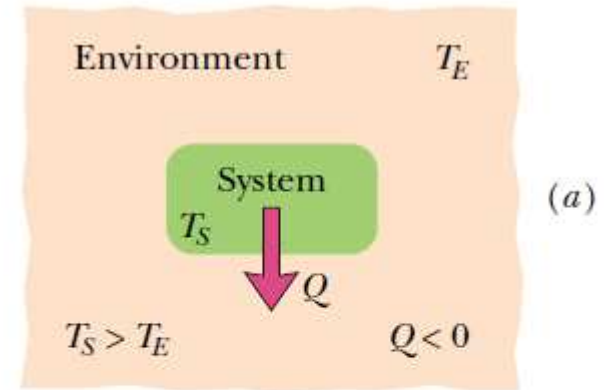
### 3. 熱與熱容量

**熱量**是系統與其環境之間傳遞的能量，因為它們之間存在溫差，也由於熱量的轉移造成的系統溫度變化。

回想一下，內能是系統內部的能量，由於原子，分子和物體內其他微觀物體的隨機運動之相關動能和位能所組成。系統與環境之間轉移的能量稱為熱量，以 $Q$ 表示。當能量從環境轉移到系統時（我們說熱量被系統吸收）定義熱量是正的，當能量從系統傳遞到環境時，熱量是負的（我們說系統釋放或損失熱量）。

在科學家們意識到熱量流動傳遞能量之前，熱量是根據其提高水溫的能力來衡量的。因此，卡路里（cal）被定義為1 g水從 $14.5^{\circ}\text{C}$ 升高至溫度 $15.5^{\circ}\text{C}$ 所需之熱量。一卡約為4.2焦耳。在英國熱量單位是英國熱量單位(Btu)，定義為將1磅水的溫度從 $63^{\circ}\text{F}$ 升高到 $64^{\circ}\text{F}$ 的熱量。

$$1 \text{ cal} = 3.968 \times 10^{-3} \text{ Btu} = 4.1868 \text{ J.}$$



- 熱容量（heat capacity）是一定量的物質在一定條件下溫度升高1度所需吸收的熱量，用符號 $C$ 表示，單位是J/K。
- 比熱是一公斤物質的熱容，用 $c$ 表示，SI單位是J/(kg·K)。
- 等壓條件下的熱容稱定壓熱容，用符號 $C_p$ 表示； $c_p$ 定壓比熱。
- 等容條件下的熱容稱定容熱容，用符號 $C_v$ 表示。 $c_v$ 定容比熱。

$$Q = C \Delta T = C(T_f - T_i),$$

$$Q = cm \Delta T = cm(T_f - T_i).$$

$$Q = Lm.$$

Substance	Specific Heat		Molar Specific Heat
	cal g·K	J kg·K	J mol·K
<i>Elemental Solids</i>			
Lead	0.0305	128	26.5
Tungsten	0.0321	134	24.8
Silver	0.0564	236	25.5
Copper	0.0923	386	24.5
Aluminum	0.215	900	24.4
<i>Other Solids</i>			
Brass	0.092	380	
Granite	0.19	790	
Glass	0.20	840	
Ice (-10°C)	0.530	2220	
<i>Liquids</i>			
Mercury	0.033	140	
Ethyl alcohol	0.58	2430	
Seawater	0.93	3900	
Water	1.00	4180	

在某些特殊情況下，系統與外界有熱量的交換，卻沒有溫度的變化，這種在恆溫過程中交換的熱量稱為**潛熱(latent heat)**。熱力學系統通過釋放或吸收熱能造成相變化- 通常是一階相變。潛熱可以理解為隱藏形式的熱能，其被供應或提取以改變物質的狀態而不改變其溫度。實例是熔融(熔化)潛熱和蒸發(氣化)潛熱，即在特定溫度和壓力下冷凝或蒸發的物質相變。

$$Q = Lm.$$

Substance	Melting		Boiling	
	冰點 <sub>t</sub> (K)	熔化熱 $L_F$ (kJ/kg)	沸點 (K)	汽化熱 $L_V$ (kJ/kg)
Hydrogen	14.0	58.0	20.3	455
Oxygen	54.8	13.9	90.2	213
Mercury	234	11.4	630	296
Water	273	333	373	2256
Lead	601	23.2	2017	858
Silver	1235	105	2323	2336
Copper	1356	207	2868	4730

(a) How much heat must be absorbed by ice of mass  $m = 720 \text{ g}$  at  $-10^\circ\text{C}$  to take it to liquid state at  $15^\circ\text{C}$ ?

**Warming the ice:**

$$\begin{aligned} Q_1 &= c_{\text{ice}}m(T_f - T_i) \\ &= (2220 \text{ J/kg} \cdot \text{K})(0.720 \text{ kg})[0^\circ\text{C} - (-10^\circ\text{C})] \\ &= 15\,984 \text{ J} \approx 15.98 \text{ kJ.} \end{aligned}$$

**Melting the ice:**

$$Q_2 = L_F m = (333 \text{ kJ/kg})(0.720 \text{ kg}) \approx 239.8 \text{ kJ.}$$

**Warming the liquid:**

$$\begin{aligned} Q_3 &= c_{\text{liq}}m(T_f - T_i) \\ &= (4190 \text{ J/kg} \cdot \text{K})(0.720 \text{ kg})(15^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C}) \\ &= 45\,252 \text{ J} \approx 45.25 \text{ kJ.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_{\text{tot}} &= Q_1 + Q_2 + Q_3 \\ &\approx 300 \text{ kJ.} \end{aligned}$$

(b) If we supply the ice with a total energy of only 210 kJ (as heat), what then are the final state and temperature of the water?

$$\begin{aligned}Q_{\text{tot}} &= Q_1 + Q_2 + Q_3 \\ &= 15.98 \text{ kJ} + 239.8 \text{ kJ} + 45.25 \text{ kJ} \approx 300 \text{ kJ}.\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}Q_{\text{tot}} &= Q_1 + Q_2 \\ &= 15.98 \text{ kJ} + 239.8 \text{ kJ} \\ &\approx 256 \text{ kJ} > 210 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$210 \text{ kJ} - 15.98 \text{ kJ} \approx 194 \text{ kJ}.$$

$$m = \frac{Q_{\text{rem}}}{L_F} = \frac{194 \text{ kJ}}{333 \text{ kJ/kg}} = 0.583 \text{ kg} \approx 580 \text{ g}.$$

Thus, the mass of the ice that remains is  $720 \text{ g} - 580 \text{ g}$ , or  $140 \text{ g}$ , and we have

580 g water and 140 g ice, at  $0^\circ\text{C}$ . (Answer)

將質量為75g的銅塊在實驗室烘箱中加熱至溫度312°C。然後將銅塊塞入含有質量 220g水的玻璃燒杯中。燒杯的熱容量為 45cal / K，水和燒杯的初始溫度為12°C。假設銅塊，燒杯和水是隔離系統並且水不蒸發，計算在熱平衡下系統的最終溫度。

$$\text{for the water: } Q_w = c_w m_w (T_f - T_i);$$

$$\text{for the beaker: } Q_b = C_b (T_f - T_i);$$

$$\text{for the copper: } Q_c = c_c m_c (T_f - T_i).$$

$$T_f = \frac{c_c m_c T_i + C_b T_i + c_w m_w T_i}{c_w m_w + C_b + c_c m_c}.$$

$$Q_w + Q_b + Q_c = 0. \quad c_w m_w (T_f - T_i) + C_b (T_f - T_i) + c_c m_c (T_f - T_i) = 0.$$

$$(0.0923 \text{ cal/g} \cdot \text{K})(75 \text{ g})(312^\circ\text{C}) + (45 \text{ cal/K})(12^\circ\text{C}) \\ + (1.00 \text{ cal/g} \cdot \text{K})(220 \text{ g})(12^\circ\text{C}) = 5339.8 \text{ cal},$$

$$(1.00 \text{ cal/g} \cdot \text{K})(220 \text{ g}) + 45 \text{ cal/K} \\ + (0.0923 \text{ cal/g} \cdot \text{K})(75 \text{ g}) = 271.9 \text{ cal/C}^\circ.$$

$$T_f = \frac{5339.8 \text{ cal}}{271.9 \text{ cal/C}^\circ} = 19.6^\circ\text{C} \approx 20^\circ\text{C}.$$

$$Q_w \approx 1670 \text{ cal}, \\ Q_b \approx 342 \text{ cal}, \\ Q_c \approx -2020 \text{ cal}.$$

## 4. 理想氣體與功

我們以氣體的宏觀特性，例如它的體積、壓力和溫度，來描述氣體的狀態。然而構成它的分子種類是氫氣，氧氣還是甲烷？他們都是不同的分子。實驗者發現，如果我們將1摩爾的各種氣體樣品限制在相同體積 $V$ 的盒子中，並將氣體保持在相同的溫度下，那麼測量它們的壓力，發現都很接近。如果我們在較低的氣體密度下重複測量，則各種氣體壓力的微小差異趨於消失。進一步的實驗表明，在足夠低的密度下，所有真實氣體都傾向於服從

$$PV = nRT \quad (\text{理想氣體定律})$$

的關係，其中 $P$ 是壓力， $n$ 是摩爾數， $T$ 是絕對溫度。 $R$ 稱為氣體常數，對所有氣體都具有相同的值，通常 $R = 8.31 \text{ J/mol K}$ 。如果氣體密度低，則該法適用於任何單一氣體或任何不同氣體的混合物。（對於混合物， $n$ 是混合物中的總摩爾數。）

the **Boltzmann constant**  $k$ , which is defined as

$$k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}.$$

This allows us to write  $R = kN_A$ . Then, with Eq. 19-2 ( $n = N/N_A$ ), we see that

$$nR = Nk.$$

Substituting this into Eq. 19-5 gives a second expression for the ideal gas law:

$$pV = NkT \quad (\text{ideal gas law}).$$



# 理想氣體做功

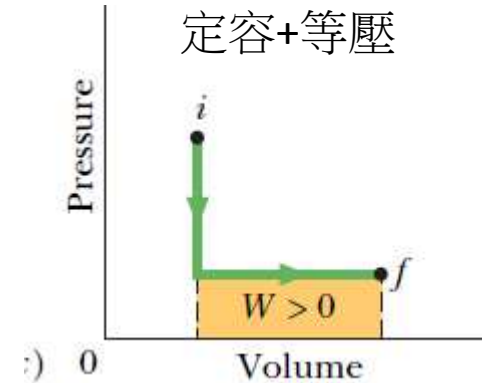
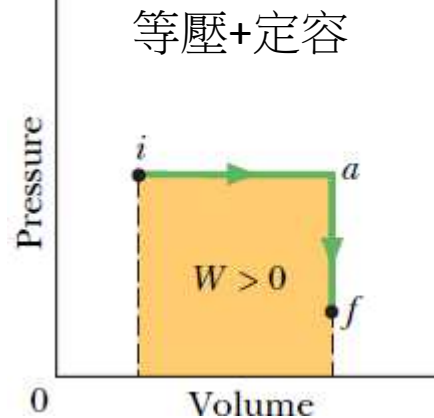
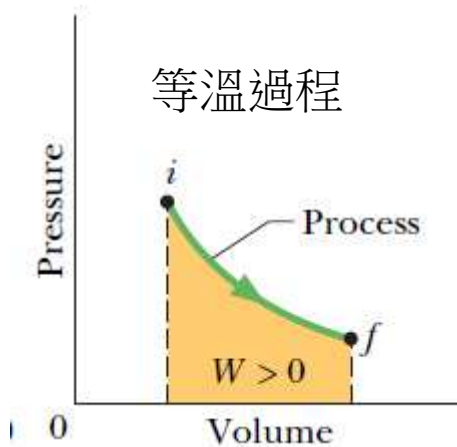
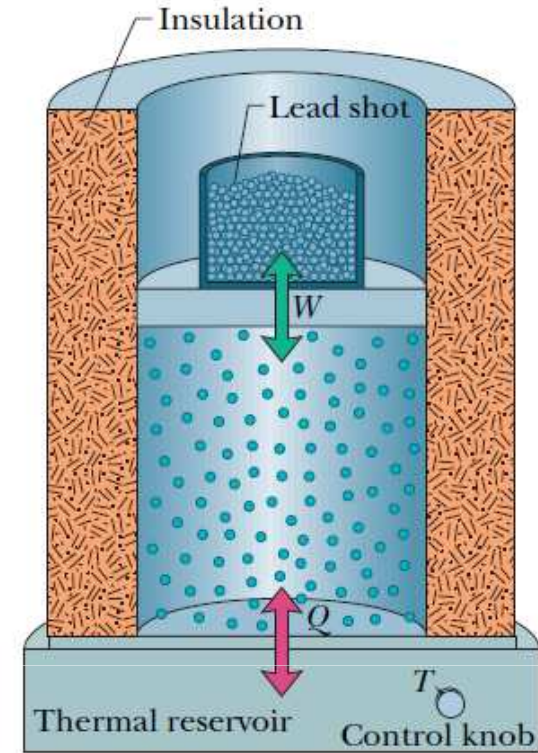
$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{s} = (pA)(ds) = p(A ds) = p dV,$$

$$W = \int dW = \int_{V_i}^{V_f} p dV.$$

等壓過程

$$W = p\Delta V$$

氣體被限制在有可移動活塞的氣缸中。通過調節可調節儲熱器的溫度  $T$ ，可以將熱量  $Q$  添加到氣體中或從氣體中取出。可以通過升高或降低活塞來做功  $W$ 。



## 等壓過程 作功例子：

有1kg的液態水在100度C的溫度下加熱成為100度C的水蒸氣，在這個過程當中，氣壓固定在1大氣壓的壓力下，系統的體積從0.001 m<sup>3</sup>膨脹為1.67 m<sup>3</sup>。請計算在這個過程當中(a)系統對外所做的功，(b)系統吸收的熱(c)內能變化量。

### (a)等壓過程作功

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_i}^{V_f} p \, dV = p \int_{V_i}^{V_f} dV = p(V_f - V_i) \\ &= (1.01 \times 10^5 \text{ Pa})(1.671 \text{ m}^3 - 1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3) \\ &= 1.69 \times 10^5 \text{ J} = 169 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

Substance	Melting		Boiling	
	冰點 <sub>t</sub> (K)	熔化熱 $L_F$ (kJ/kg)	沸點 (K)	汽化熱 $L_V$ (kJ/kg)
Water	273	333	373	2256

### (b)汽化熱：

$$\begin{aligned} Q &= L_V m = (2256 \text{ kJ/kg})(1.00 \text{ kg}) \\ &= 2256 \text{ kJ} \approx 2260 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

### (c)內能變化量：

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q - W = 2256 \text{ kJ} - 169 \text{ kJ} \\ &\approx 2090 \text{ kJ} = 2.09 \text{ MJ}. \end{aligned}$$

# 等溫過程所作之功

$$pV = nRT \quad R = 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}.$$

$$pV = NkT \quad k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}.$$

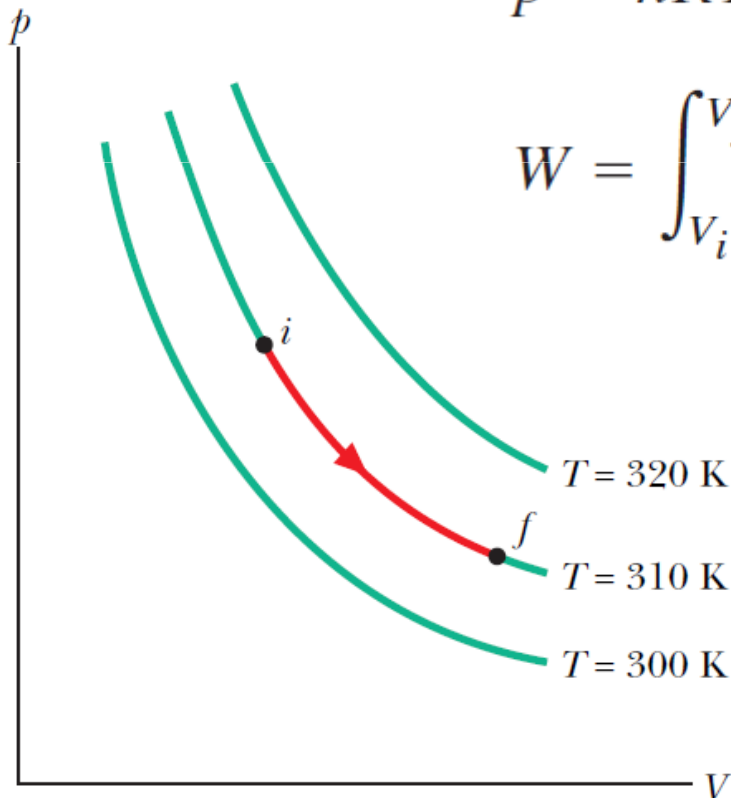
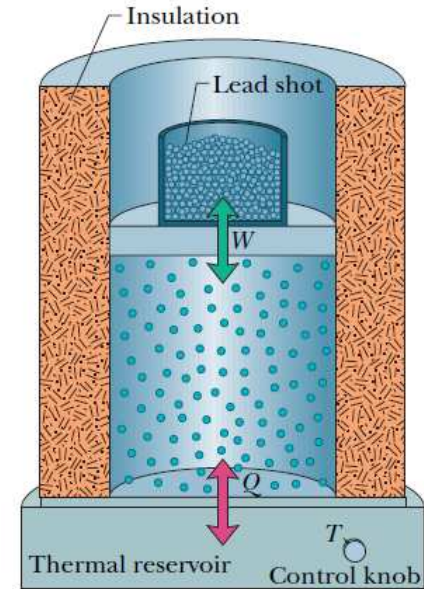
$$p = nRT \frac{1}{V}$$

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p \, dV. \quad W = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} \, dV.$$

$$W = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT \left[ \ln V \right]_{V_i}^{V_f}.$$

$$W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

等溫過程



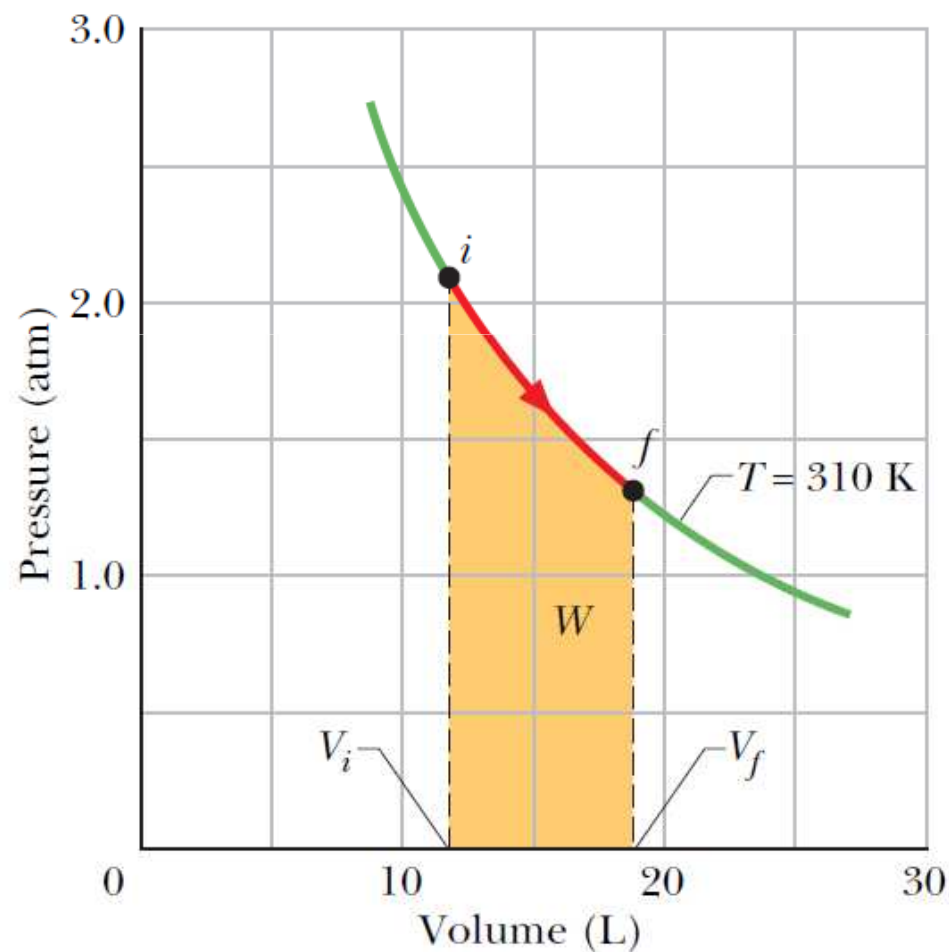
等壓過程

$$W = p\Delta V$$

等溫過程  
所作之功  
例子

One mole of oxygen (assume it to be an ideal gas) expands at a constant temperature  $T$  of 310 K from an initial volume  $V_i$  of 12 L to a final volume  $V_f$  of 19 L. How much work is done by the gas during the expansion?

$$\begin{aligned} W &= nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \\ &= (1 \text{ mol})(8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) \\ &\quad (310 \text{ K}) \ln \frac{19 \text{ L}}{12 \text{ L}} \\ &= 1180 \text{ J.} \end{aligned}$$



### 3. 熱與熱容量

$$Q = C \Delta T = C(T_f - T_i),$$

$$Q = cm \Delta T = cm(T_f - T_i).$$

$$Q = Lm.$$

### 4. 理想氣體與功

等壓過程

$$W = p\Delta V$$

等溫過程

$$W = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

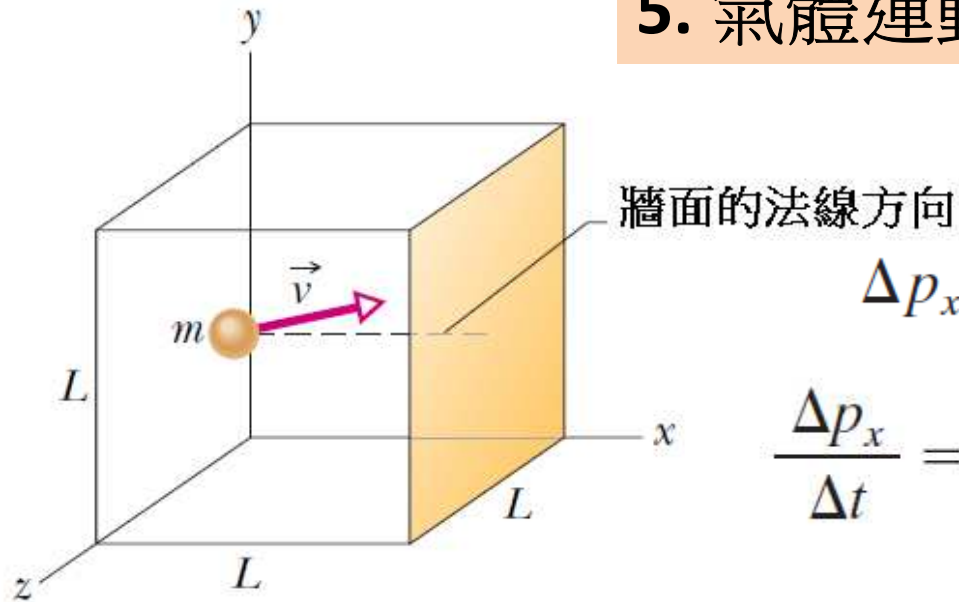
### 熱力學第一定律

$$\Delta Q = \Delta W + \Delta U$$

內能  $U=?$

$$U(T) = \frac{3}{2} Nk_B T$$

## 5. 氣體運動論與內能



$$\Delta p_x = (-mv_x) - (mv_x) = -2mv_x.$$

$$\frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{2L/v_x} = \frac{mv_x^2}{L}. \quad \vec{F} = d\vec{p}/dt$$

$$p = \frac{F_x}{L^2} = \frac{mv_{x1}^2/L + mv_{x2}^2/L + \cdots + mv_{xN}^2/L}{L^2}$$

$$= \left( \frac{m}{L^3} \right) (v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \cdots + v_{xN}^2),$$

We can replace that quantity by  $nN_A(v_x^2)_{\text{avg}}$ , where  $(v_x^2)_{\text{avg}}$  is the average value of the square of the  $x$  components of all the molecular speeds.

$$p = \frac{nmN_A}{L^3} (v_x^2)_{\text{avg}}. \quad p = \frac{nM(v_x^2)_{\text{avg}}}{V}.$$

$$p = \frac{nmN_A}{L^3} (v_x^2)_{\text{avg}}$$

$$p = \frac{nM(v_x^2)_{\text{avg}}}{V}$$

$$p = \frac{nM(v^2)_{\text{avg}}}{3V}$$

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$$

$$v_x^2 \approx \frac{1}{3} v^2$$

$$p = \frac{nMv_{\text{rms}}^2}{3V}$$

$$\sqrt{(v^2)_{\text{avg}}} = v_{\text{rms}}$$

**root-mean square  
speed of the molecules**  
粒子的方均根速率

$$pV = nRT$$

$$pV = \frac{nMv_{\text{rms}}^2}{3}$$



$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

氣體分子的運動平均速率決定於氣體分子的質量和整個氣體系統的溫度。

Gas	Molar Mass ( $10^{-3}$ kg/mol)	$v_{\text{rms}}$ (m/s)
Hydrogen (H <sub>2</sub> )	2.02	1920
Helium (He)	4.0	1370
Water vapor (H <sub>2</sub> O)	18.0	645
Nitrogen (N <sub>2</sub> )	28.0	517
Oxygen (O <sub>2</sub> )	32.0	483
Carbon dioxide (CO <sub>2</sub> )	44.0	412
Sulfur dioxide (SO <sub>2</sub> )	64.1	342

at room temperature, the rms speeds of hydrogen and nitrogen molecules are 1920 m/s and 517 m/s, respectively. The speeds of sound are 1350 m/s and 350 m/s, respectively.

在室溫下，氫和氮分子的rms速度分別為1920 m/s和517 m/s。聲速分別為1350 m/s和350 m/s。



$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$U(T) = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$K_{\text{avg}} = \left(\frac{1}{2} m v^2\right)_{\text{avg}} = \frac{1}{2} m (v^2)_{\text{avg}} = \frac{1}{2} m v_{\text{rms}}^2,$$

$$K_{\text{avg}} = \left(\frac{1}{2} m\right) \frac{3RT}{M} \quad K_{\text{avg}} = \frac{3RT}{2N_A}$$

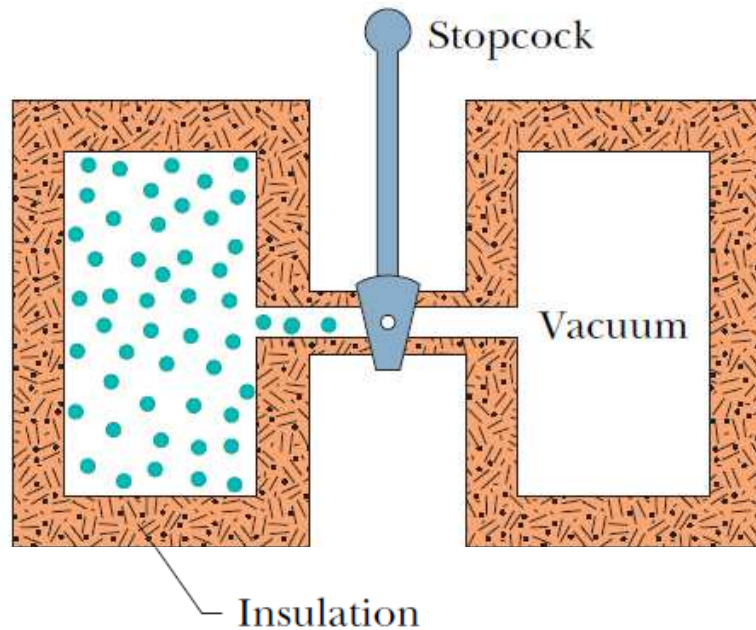
$$K_{\text{avg}} = \frac{3}{2} k T = U$$

在給定溫度T下，所有理想氣體分子 - 無論其質量如何 - 具有相同的平均平移動能 - 即，當我們測量氣體的溫度時，我們還測量其分子的平均平移動能。

### 氣體動力論所達成的重要結論

- 氣體分子並非全都有相同的速度，速度的分佈呈現Maxwell-Boltzmann分佈函數，氣體分子的運動平均速率決定於氣體分子的質量和整體系統的溫度。
- 理想氣體分子的平均動能與氣體的種類和質量無關，只與溫度成正比。
- 對理想氣體的內能而言，因為氣體分子間沒有交互作用就沒有位能的貢獻，因此氣體分子的動能就是系統的總體能量也就是理想氣體系統的內能。也就是內能僅為溫度的函數，在絕熱自由膨脹的實驗中驗證了這個結論。

## 絕熱自由膨脹



*Free expansions.*

$$Q = W = 0,$$

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

理想氣體在進行絕熱自由膨脹的過程中，雖然壓力改變了，雖然體積也改變了，我們發現溫度並沒有任何變化。

理想氣體的內能  $U$  僅是氣體溫度  $T$  的函數；不依賴於任何其他變量。

$$U(T) = \frac{3}{2} N k_B T$$

但是對於一般的真實氣體，進行絕熱自由膨脹的時候溫度會下降。

## 6. 熱力學過程

### 熱力學第一定律

$$\Delta Q = \Delta W + \Delta U$$

如果將能量作為熱量 $Q$ 添加至系統，則系統的內能 $U$ 趨於增加，並且如果內能由於系統的做功( $W$ )而丟失則趨於減少。

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W$$

---

*The Law:  $\Delta Q = \Delta W + \Delta U$*

---

Process	Restriction限制	Consequence結果
絕熱過程	Adiabatic	$Q = 0$ $\Delta U = -W$
定容過程	Constant volume	$W = 0$ $\Delta U = Q$
循環過程	Closed cycle	$\Delta U = 0$ $Q = W$
絕熱自由膨脹	Free expansion	$Q = W = 0$ $\Delta U = 0$

---

## 1. 定容過程

$$Q = nC_V \Delta T \quad (\text{constant volume}),$$

$C_V$  定容莫耳比熱

$$W = 0, \quad \Delta U = \Delta Q - \Delta W = nC_V \Delta T$$

$$C_V = \frac{\Delta U}{n\Delta T}$$

由氣體動力論：  $U(T) = \frac{3}{2}Nk_B T = \frac{3}{2}nRT$

$$C_V = \frac{3}{2}R$$

$$C_V = \frac{3}{2}R = 12.5 \text{ J/mol} \cdot \text{K} \quad (\text{單原子分子})$$

$$\Delta U = nC_V \Delta T \quad (\text{ideal gas, any process}).$$

受容器限制之理想氣體的內能  $U$  的變化僅取決於氣體溫度的變化；它與經由什麼類型的過程產生溫度變化無關。

## 2. 定壓過程

$$Q = nC_p \Delta T \quad (\text{constant pressure}), \quad C_p \text{ 定壓莫耳比熱}$$

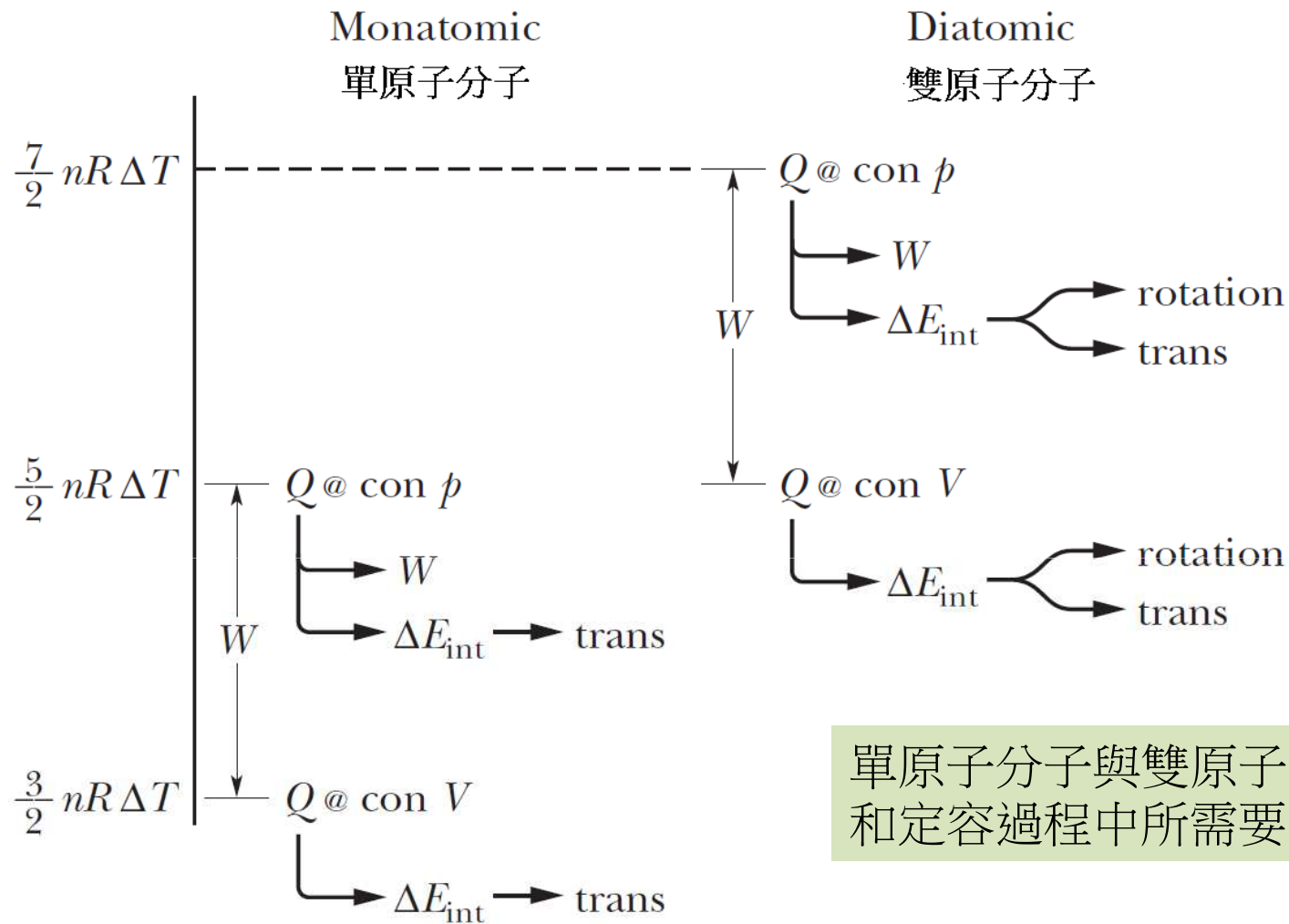
$$W = p \Delta V = nR \Delta T. \quad \Delta U = nC_V \Delta T$$

$$Q = W + \Delta U$$

$$nC_p \Delta T = nR \Delta T + nC_V \Delta T$$

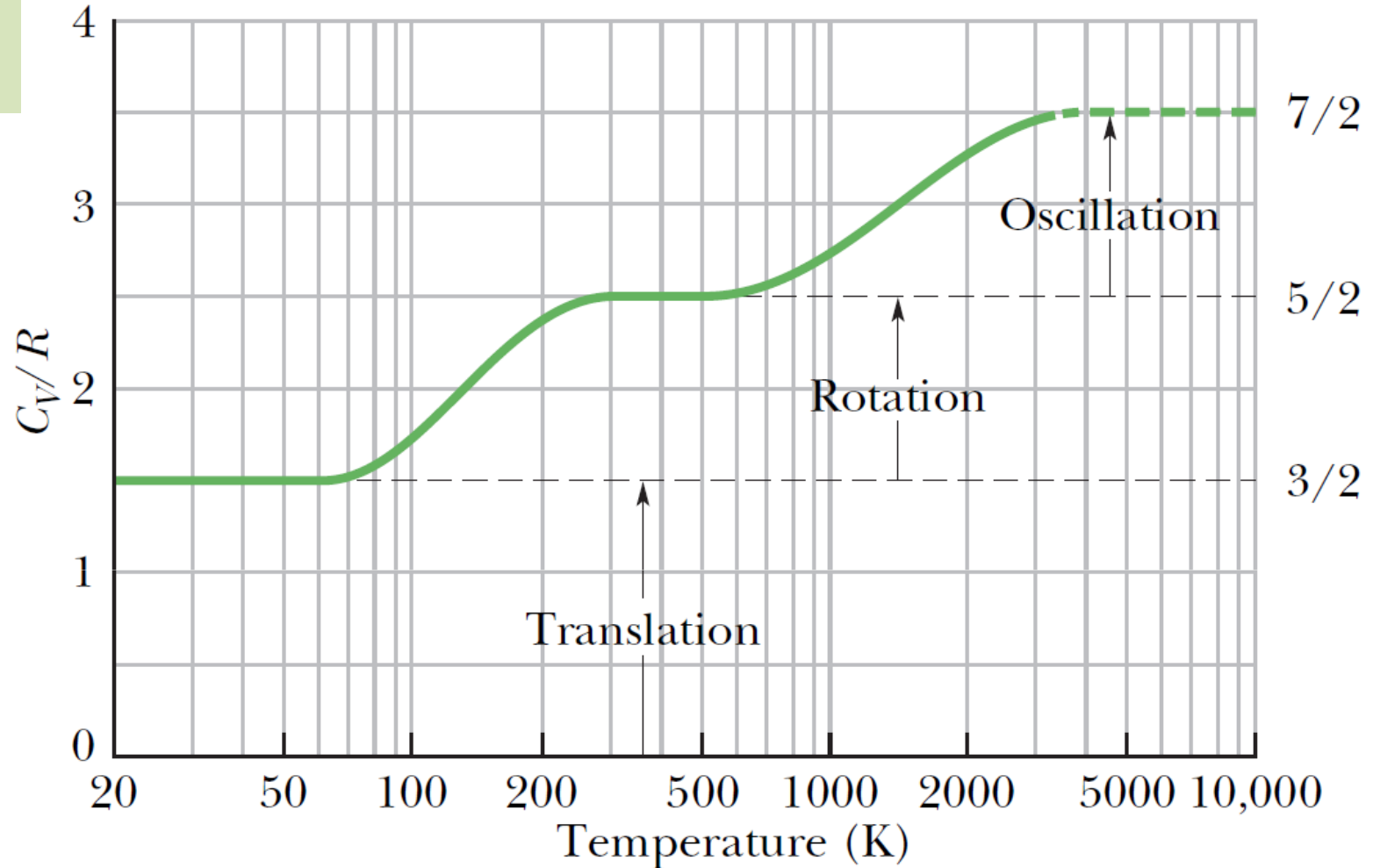
$$C_p = C_V + R. = \frac{5}{2} nR$$

單原子分子



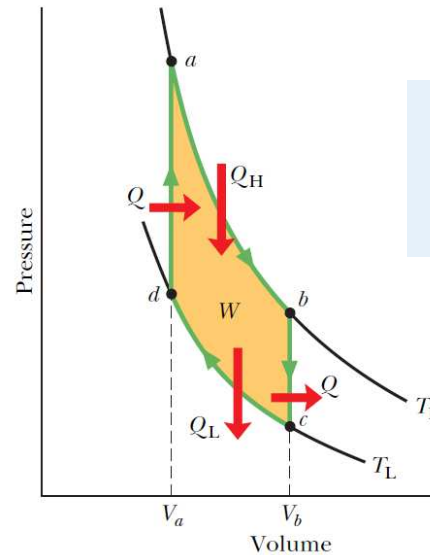
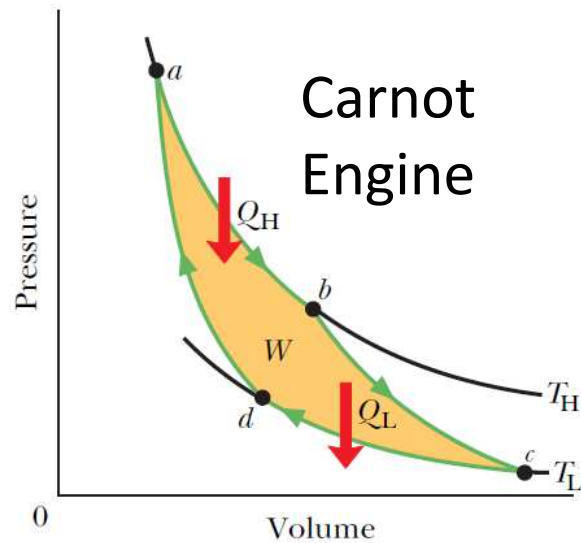
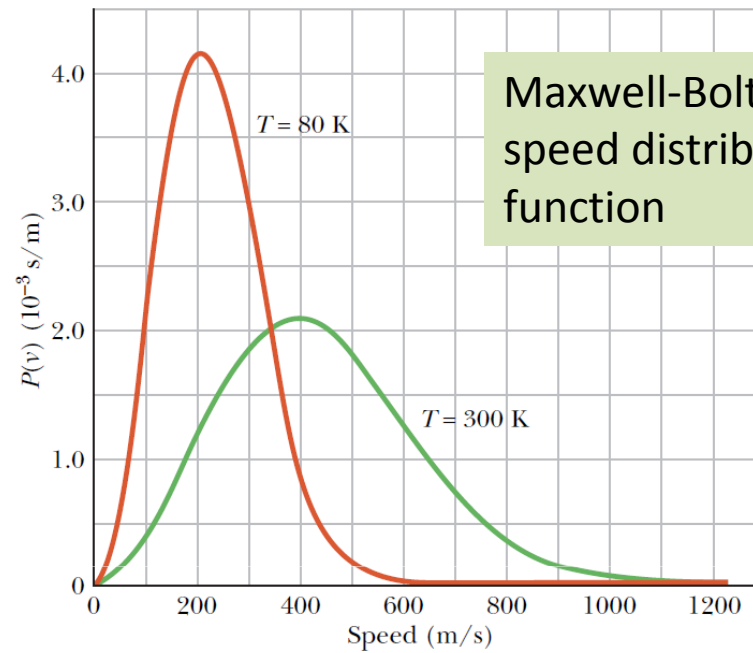
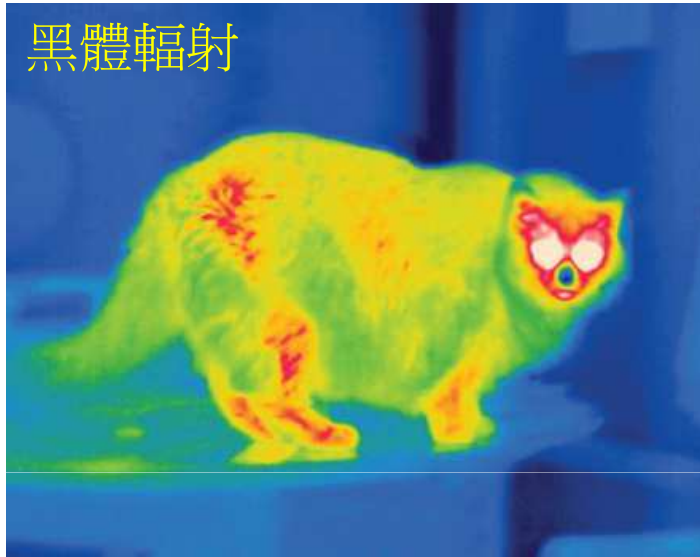
雙原子分子的內能除了分子的平移動能之外，還有分子的轉動動能，因此其定容和定壓比熱比單原子分子的數值大些。也就是要達到相同的溫度差，雙原子分子需要從外界吸收較多的能量，使轉動運動也能夠與平移運動一樣的活躍。

## 量子論 的暗示



(雙原子) 氫氣的定容莫耳比熱對溫度作圖。由於旋轉和振盪運動有最低之非零能量，因此在非常低的溫度下只能進行平移運動。隨著溫度升高，可以開始旋轉運動，比熱在這個溫度(300K)下漸漸的增加達到 $5R/2$ 。在更高的溫度(3000K)下，可以開始振盪運動，比熱在這個溫度下漸漸的增加達到 $7R/2$ 。

還有更多熱力學的有趣內容請在普通物理課程  
中在細細品味。



$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

$i \rightarrow f$  熵的變化

Stirling Engine