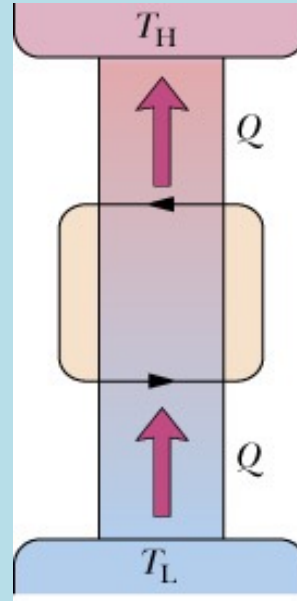


## 熱流動



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！

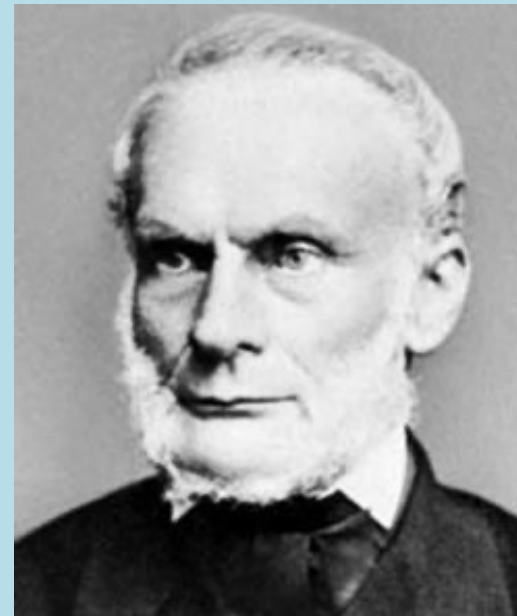
熱力學第二定律：

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)

## 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：

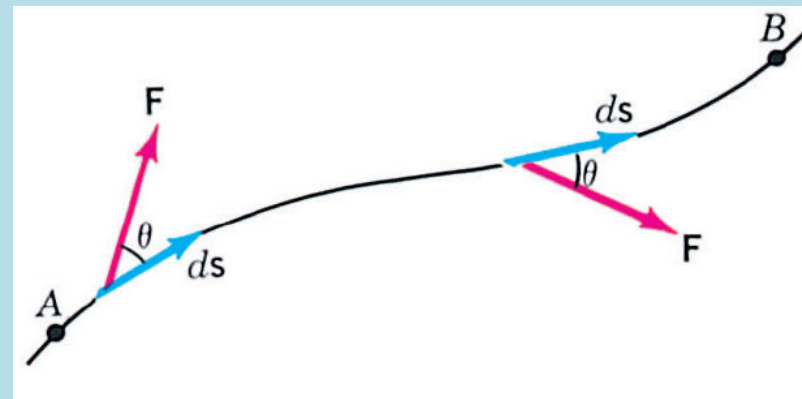
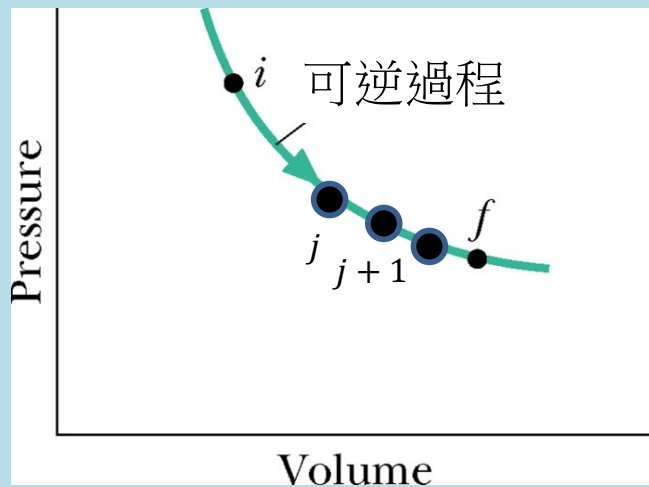
$$\Delta S = S_2 - S_1 \equiv \frac{Q}{T}$$

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

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  
Free temporary license at  
[www.hyperionics.com](http://www.hyperionics.com)

## 普物下期中考

Apr. 2010

1. 這次冰島 Eyjafjallajökull 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

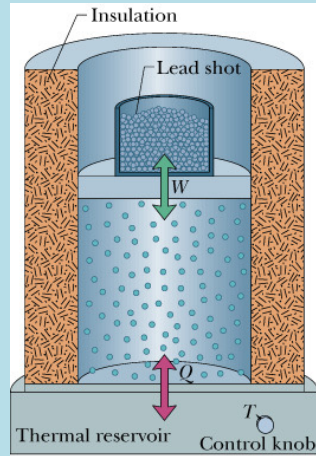
1. A.  $\Delta S = \frac{Q}{T}$ ，對岩漿： $\Delta S = \frac{-333 \times 1000 \times 1000}{1273} = -2.61 \times 10^6 \text{ J/K}$ 。對冰水：

$$\Delta S = \frac{333 \times 1000 \times 1000}{273} = 1.22 \times 10^7 \text{ J/K}$$

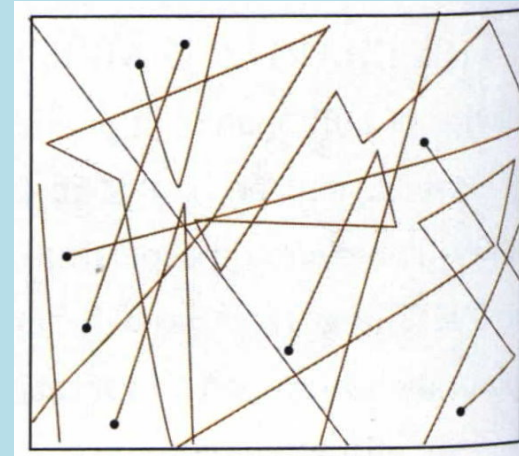
$$\Delta S = S_2 - S_1 \equiv \frac{Q}{T}$$

兩個等溫的狀態：





巨觀的氣體



微觀是質點系統

$$P, V, T, E_{\text{int}}, H$$



$$\vec{r}_i, \vec{v}_i \quad i = 1 \dots N$$

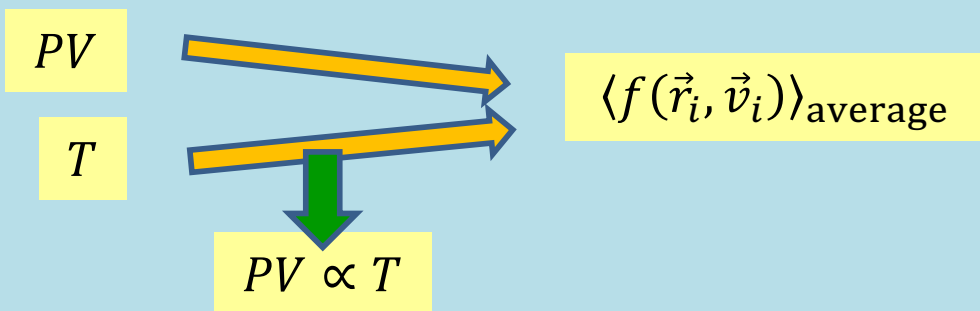
$$N \sim 10^{23}$$

巨觀物理量是來自微觀物理量！

由大量的數字得出少量的有用的結果就稱為統計：

巨觀物理量本質上是微觀物理量的統計結果！

由巨觀物理量的微觀統計解釋，或許我們可以找到巨觀物理量彼此的關係！



$$\frac{3}{2}kT = \left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle_{\text{av}}$$

$$PV = \frac{2}{3}N \left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle_{\text{av}}$$

壓力與溫度原來都是同一個微觀量的統計結果:動能平均。

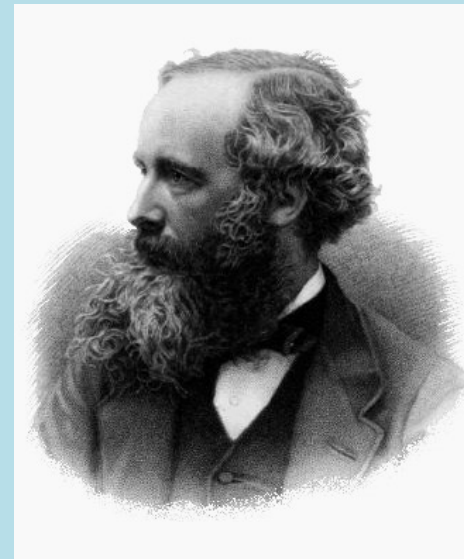


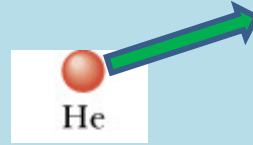
$$PV = NkT = nRT$$

$$N = nN_A$$

$$kN_A = R$$

導出了狀態方程式





在理想氣體中，位能可以忽略，內能只能來自動能：

內能等於平均動能乘粒子數：

$$E_{\text{int}} = N \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle_{\text{av}} = \frac{3}{2} N k T = \frac{3}{2} n R T$$

導出了內能

$$E_{\text{int}} = \frac{3}{2} n R T = n c_V T$$

導出了定容比熱

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



這是第一次人類可以估計氣體分子速度：

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle_{\text{avg}}} \quad \text{氣體分子的方均根速率，root-mean-square speed}$$

$$\left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle_{\text{avg}} = \frac{1}{2} m v_{\text{rms}}^2 = \frac{3}{2} kT$$

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3PV}{nM}}$$

$$N = nN_A$$

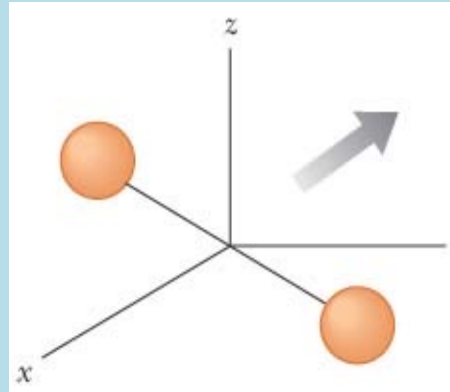
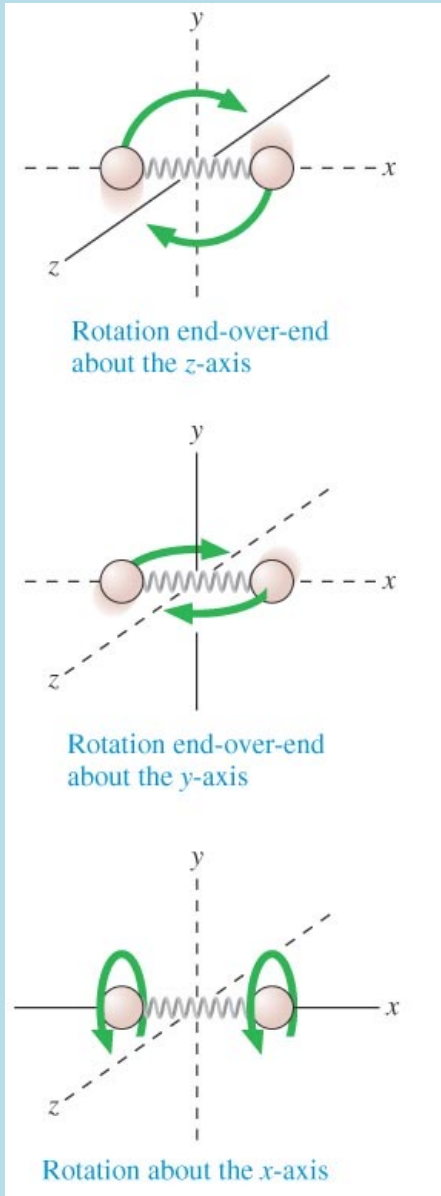
$$mN_A = M$$

以室溫 300K 的氫氣為例  $M = 0.002 \text{ kg/mol}$

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3 \cdot 8.31 \cdot 300}{0.002}} \sim 1920 \text{ m/s}$$

氣體分子的速率大致與溫度的平方根成正比，而與分子量的平方根成反比。

## 雙原子分子的內能



可以儲存能量的型式的數目，稱為**自由度**。

$f = 5$  雙原子分子有五個自由度。

$$E_{\text{int}} = Nf \cdot \frac{1}{2} kT = \frac{5}{2} NkT = \frac{5}{2} nRT$$

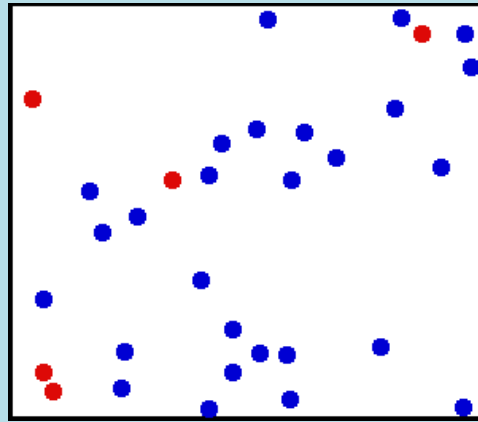
$$c_V = \frac{5}{2} R$$

雙原子分子組成的氣體的定容比熱就可以得到解釋。

## 能量均分原則 Equipartition of Energy

一個系統中，任一個可以儲存能量的型式（稱為自由度），  
在頻繁的熱作用（混亂的能量交換）

達到熱平衡後，都會得到同樣的平均能量： $\frac{1}{2} kT$



溫度的微觀意義原來是每一個自由度所分配的能量！

$$\frac{3}{2} kT = \left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle_{\text{av}}$$

理想氣體溫度為動能平均是這個更廣泛的原則的一個特例。

混亂製造了平衡態，混亂也使我們可以預測平衡態的性質！

關鍵是需要頻繁混亂的能量交換！這是熱現象的本質。

氣體也可以定義莫耳比熱  $c$ 。

單位莫耳數氣體，單位溫度變化對應的熱量。

$$Q = nc\Delta T$$

但比熱與路徑有關。同樣溫度變化對應不同熱量。

有兩個比熱特別有用。

定容過程

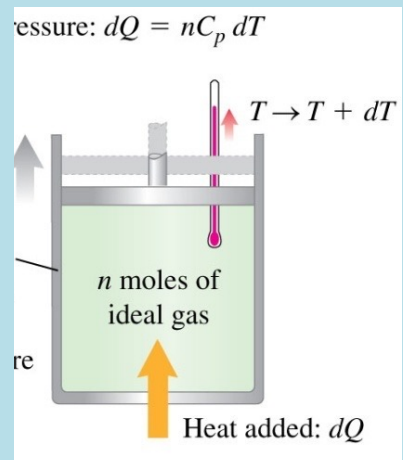
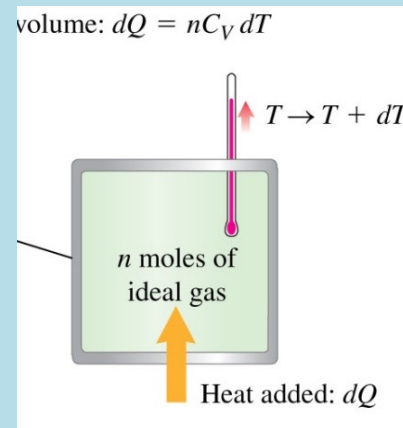
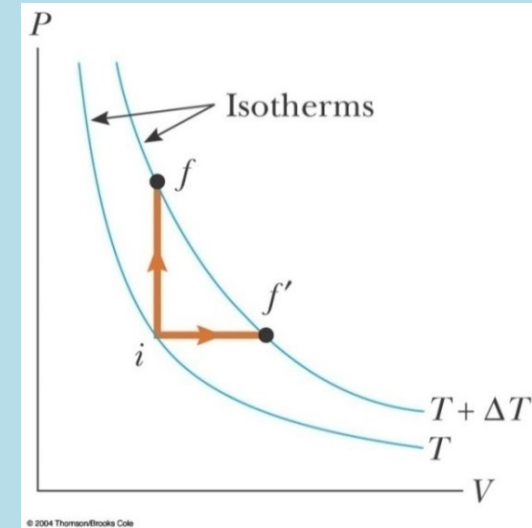
定容比熱  $c_V$

$$Q = nc_V\Delta T$$

定壓過程

定壓比熱  $c_P$

$$Q = nc_P\Delta T$$





Type of Gas	Gas	$C_V$ (J/mol · K)
Monatomic	He	12.47
	Ar	12.47
Diatomic	H <sub>2</sub>	20.42
	N <sub>2</sub>	20.76
	O <sub>2</sub>	20.85
	CO	20.85
Polyatomic	CO <sub>2</sub>	28.46
	SO <sub>2</sub>	31.39
	H <sub>2</sub> S	25.95

© 2012 Pearson Education, Inc.

單原子分子組成的理想氣體

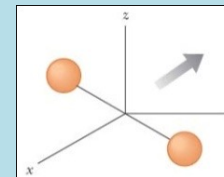
$$c_V = \frac{3}{2}R$$



雙原子分子組成的理想氣體

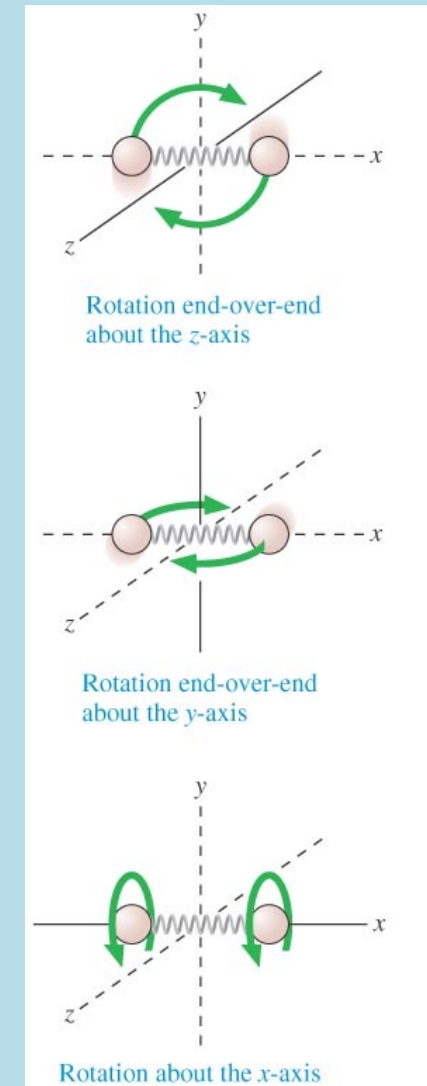
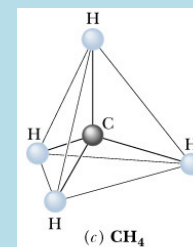
$$E_{\text{int}} = nc_V T$$

$$c_V = \frac{5}{2}R$$



多原子分子組成的理想氣體

$$c_V = 3R$$



$$c_p = c_v + R$$

單原子分子組成的理想氣體

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

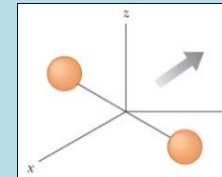
$$c_p = \frac{5}{2}R$$



雙原子分子組成的理想氣體

$$c_v = \frac{5}{2}R$$

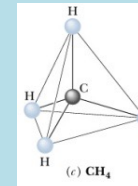
$$c_p = \frac{7}{2}R$$



多原子分子組成的理想氣體

$$c_v = 3R$$

$$c_p = 4R$$



**Table 19.1 Molar Heat Capacities of Gases at Low Pressure**

Type of Gas	Gas	$C_v$ (J/mol · K)	$C_p$ (J/mol · K)	$C_p - C_v$ (J/mol · K)	$\gamma = C_p/C_v$
Monatomic	He	12.47	20.78	8.31	1.67
	Ar	12.47	20.78	8.31	1.67
Diatomic	H <sub>2</sub>	20.42	28.74	8.32	1.41
	N <sub>2</sub>	20.76	29.07	8.31	1.40
	O <sub>2</sub>	20.85	29.17	8.31	1.40
	CO	20.85	29.16	8.31	1.40
Polyatomic	CO <sub>2</sub>	28.46	36.94	8.48	1.30
	SO <sub>2</sub>	31.39	40.37	8.98	1.29
	H <sub>2</sub> S	25.95	34.60	8.65	1.33

對於理想氣體：

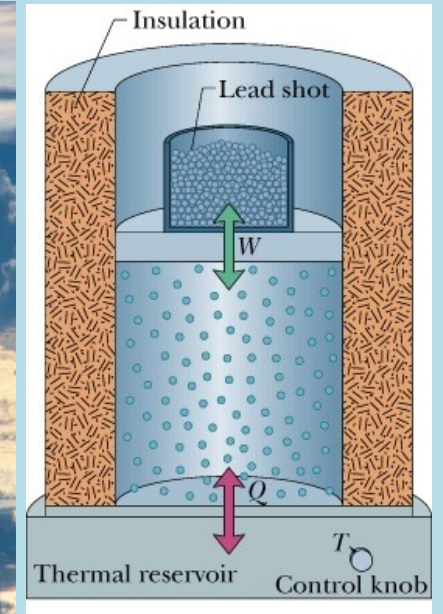
熱力學第零定律

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

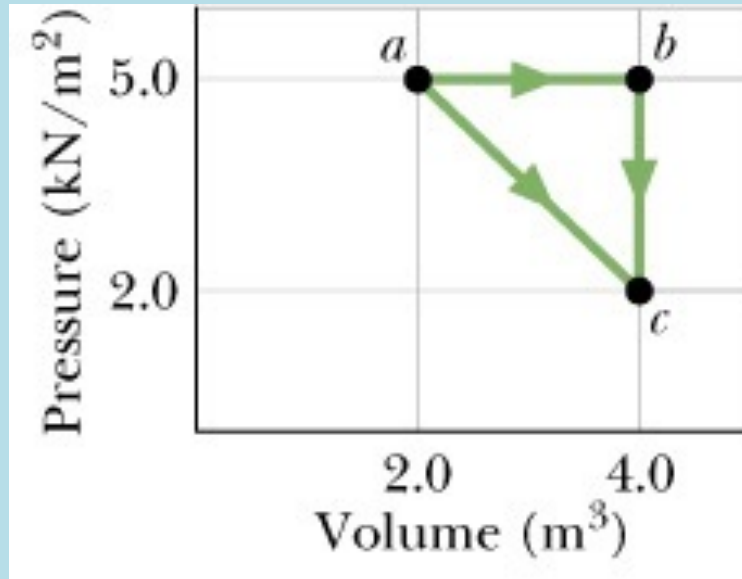
熱力學第一定律

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

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 $Q$ 。



一莫耳理想氣體：雙原子分子組成



計算 $Q_{ab}$ ,  $Q_{bc}$ 。

由各個狀態的壓力與體積即可算出其溫度

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

$$T_a = \frac{5000 \times 2}{1 \times R} = 1203\text{K}$$

$$T_c = \frac{2000 \times 4}{1 \times R} = 962\text{K}$$

$$T_b = \frac{5000 \times 4}{1 \times R} = 2406\text{K}$$

$a \rightarrow b$ 是定壓：

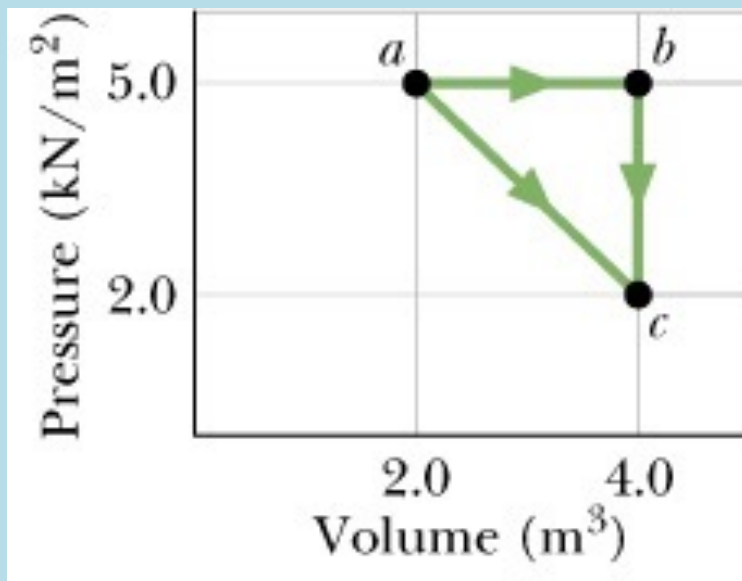
$$Q_{ab} = nc_p \Delta T = \frac{7}{2} nR \Delta T = \frac{7}{2} \times 8.31 \times 1203 \sim 35\text{KJ}$$

$$\Delta E_{ab} = \frac{5}{2} nR \Delta T \approx 25\text{KJ}$$

$b \rightarrow c$ 是定容：

$$Q_{bc} = nc_v \Delta T = \frac{5}{2} nR \Delta T = \frac{5}{2} \times 8.31 \times 1544 \sim -30\text{KJ}$$





計算 $Q_{ac}$ 。

由各個狀態的壓力與體積即可算出其溫度

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

$$T_a = \frac{5000 \times 2}{R} = 1203\text{K}$$

$$T_c = \frac{2000 \times 4}{R} = 962\text{K}$$

由溫度即可算出內能！

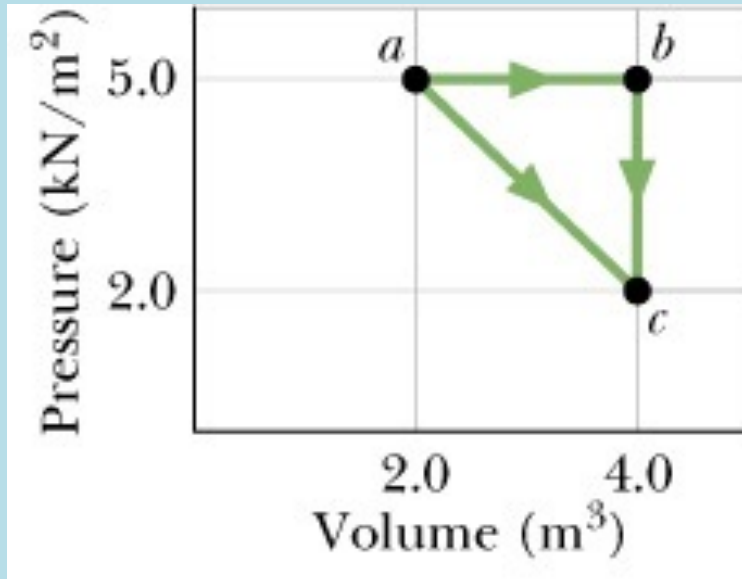
$$E_{\text{int}} = nc_V T = \frac{5}{2} nRT$$

$$\Delta E_{ac} = \frac{5}{2} nR\Delta T \approx -5000\text{J}$$

$$Q_{ac} = \Delta E_{ac} + W_{ac} = -5000 + \frac{5000 + 2000}{2} \times 2 = 2000\text{J}$$

梯形面積

計算一個  $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow a$  循環後氣體所作的功  $W$ 。



$$W = \text{三角形面積} = (5000 - 2000) \times 2 \times 0.5 = 3000\text{J}$$

另一算法：

$$Q = \Delta E + W = W = Q_{ca} + Q_{ab} + Q_{bc} = -2000 + 35000 - 30000 = 3000\text{J}$$

此循環將熱  $Q$  變為功  $W$ ，這就是一個引擎。

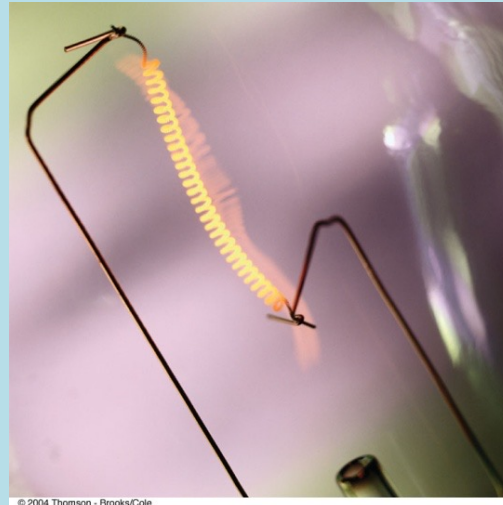
所以所有黑體不論性質，同一溫度時輻射都一樣！

經過測量，黑體輻射總功率，與黑體的面積及溫度的四次方成正比：  
與其他黑體性質都無關。

$$P = \frac{Q}{\Delta t} = \sigma AT^4$$

$$\sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{W/m}^2 \text{K}^4$$

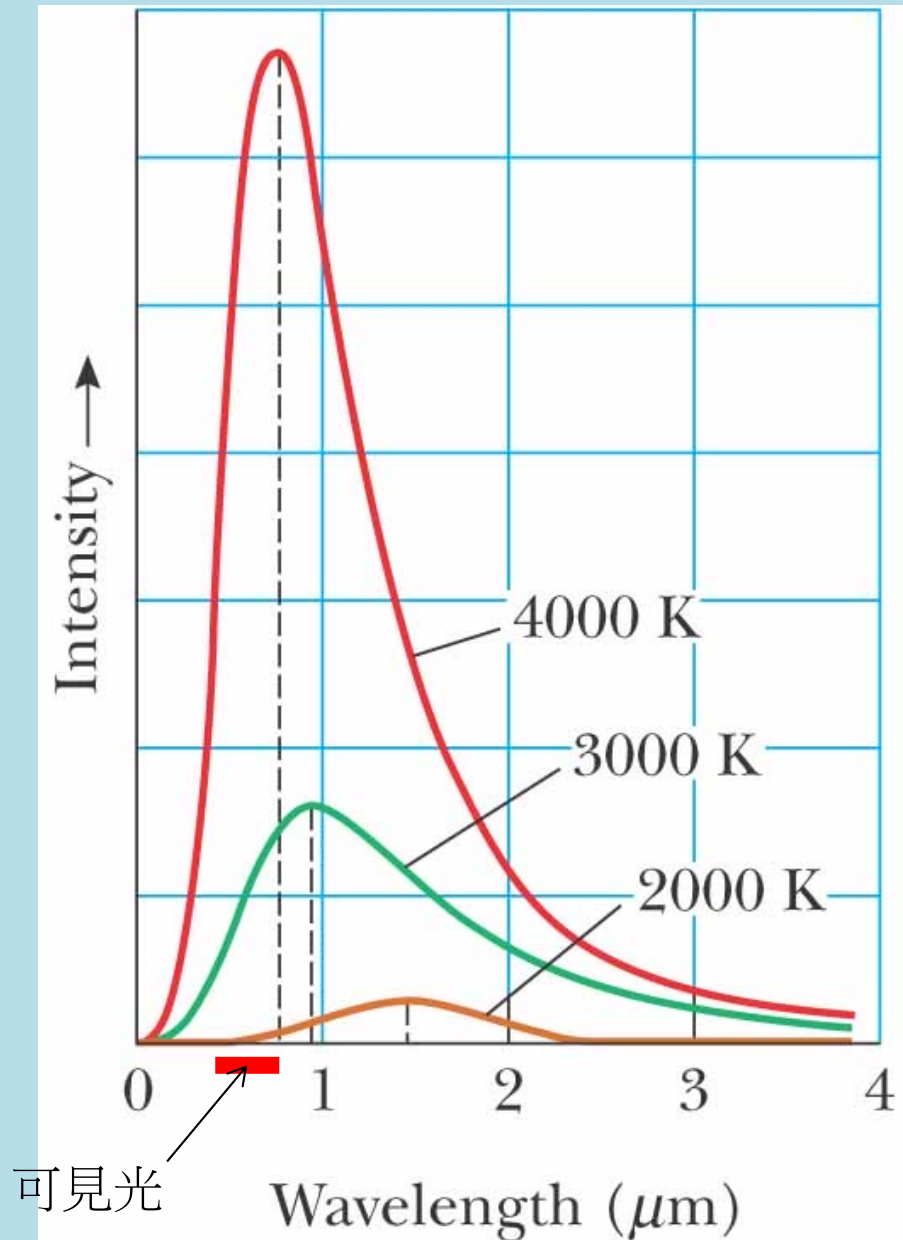
Stefan-Boltzmann Constant



© 2004 Thomson - Brooks/Cole



黑體輻射的波長分布是固定的，與材質無關！



$$P(f) = \frac{8\pi f^3}{c^3} \frac{1}{e^{\frac{hf}{kT}} - 1}$$

頻率介於  $f$  及  $f + df$  的熱輻射的功率等於：

$$P(f) \cdot df$$



## 計算太陽表面溫度 $T$

太陽表面積

$$A = 4\pi R_{\text{sun}}^2 = 6.1 \times 10^{18} \text{m}^2$$

太陽輻射總功率

$$P = \sigma 4\pi R_{\text{sun}}^2 T^4$$

在地球處，此總功率平均分配於半徑為兩者距離  $D$  的球表面。  
因此地球大氣上層，每單位面積所接收到來自太陽的功率為：

$$I = \frac{P}{4\pi D^2} = \frac{\sigma 4\pi R_{\text{sun}}^2 T^4}{4\pi D^2} = \frac{\sigma R_{\text{sun}}^2 T^4}{D^2}$$

測量得到：地球大氣上層每單位面積，接收太陽的功率為  $I = 1370 \text{ W/m}^2$ 。

太陽與地球的距離為  $D = 1.5 \times 10^8 \text{ km}$ 。

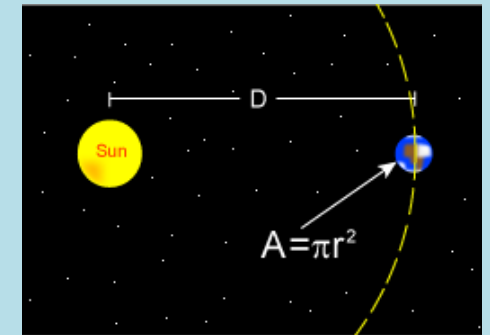
Solar constant

可以算出太陽溫度

$$T = 5800 \text{ K}$$

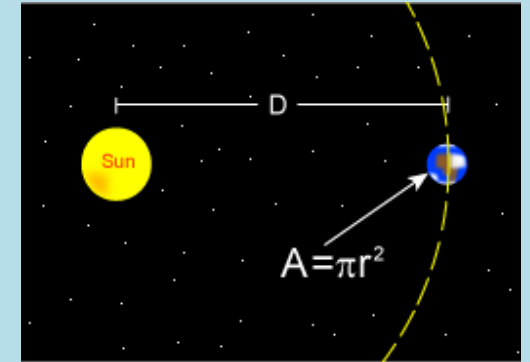
太陽的發射功率  $P = 3.9 \times 10^{26} \text{ W}$ 。

可預測光譜最大值在波長  $\sim 500 \text{ nm}$ ，與觀測相符。



地表也是一個幅射表面，

$$\sigma \cdot 4\pi R_{\text{earth}}^2 \cdot T_{\text{earth}}^4$$



地球表面照射到的總太陽輻射，等於單位面積接收的太陽功率，乘上地球的**截面積**：

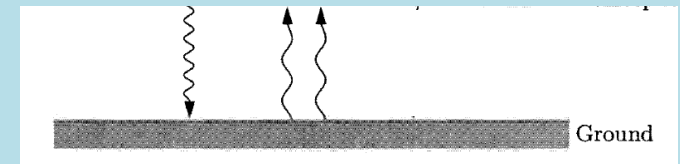
$$I \cdot \pi R_{\text{earth}}^2 = 1370 \cdot \pi R_{\text{earth}}^2$$

從太陽吸收的輻射必須全部放射出去。

大氣上層接收的太陽光有30%被雲層反射回去。其餘的光穿越大氣層被地表吸收。

地表接受的功率 = 地表輻射散發的功率

$$1370 \cdot \pi R_{\text{earth}}^2 \cdot 0.7 = \sigma \cdot 4\pi R_{\text{earth}}^2 \cdot T_{\text{earth}}^4$$



$$T_{\text{earth}} \sim 255 \text{ K} \quad \text{太冷!}$$

以真實地表溫度~300K來代入右式計算，輻射散發會大於吸收，地球應該愈來愈冷！一直到255K為止！

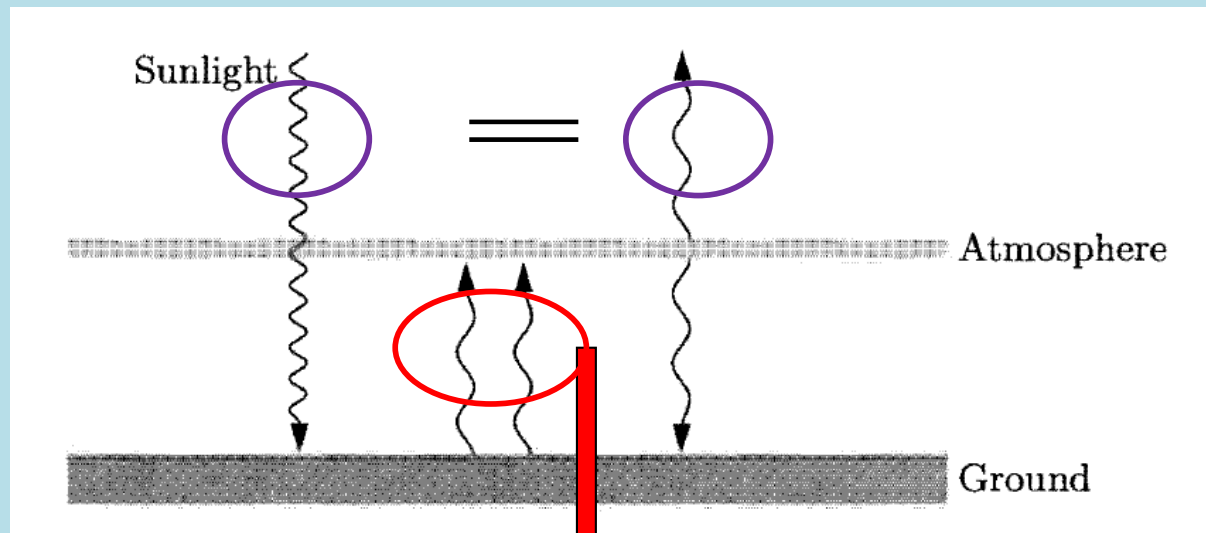
## 溫室效應！ It is good!

大氣層對太陽發出的可見光幾乎是透明，對紅外線卻是模糊的，而低溫的地球放出的熱輻射多是紅外線，

大氣層會吸收紅外線， $e \sim 1$ ，又將吸收的熱以輻射向上下釋放。

因此地球所發出的紅外線會有一半又反射回來地球！

真正離開地球的只有地表熱輻射的一半！



$$1370 \cdot \pi R_{\text{earth}}^2 \cdot 0.7 = \sigma \cdot 4\pi R_{\text{earth}}^2 \cdot T_{\text{earth}}^4 \cdot \frac{1}{2}$$

$$T_{\text{earth}} \sim 255 \cdot (2)^{1/4} \sim 303 \text{ K}$$

大氣層如同一件毛毯

