

理想氣體的性質為何如此簡單而普遍適用？

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

$$E_{\text{int}} = nc_vT$$

Periodic Table of the Elements

1	2											10																
H	He											He																
3	4											10																
Li	Be											Ne																
11	12											18																
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar											18										
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36											36
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr											36
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54											54
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe											54
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86											86
Cs	Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn											86
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113											113					
Fr	Ra	+Ac	Rf	Ha	Sg	Ns	Hs	Mt	110	111	112	113											113					

* Lanthanide Series

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

+ Actinide Series

90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

即使化學性質相差甚遠，

卻有共同理想氣體特性！

此特性與化學無關！應該與氣體共有的物理內在性質相關！

線索：如果熱是一種能量，而最典型的能量是物體運動的動能，
那熱的現象是否本質上是一種運動的現象？

很明顯的，熱的現象不是物體外表的運動，因為受熱時物體可以是靜止的。
這裏的運動可能是物體內在的運動。所以我們要向內看仔細。

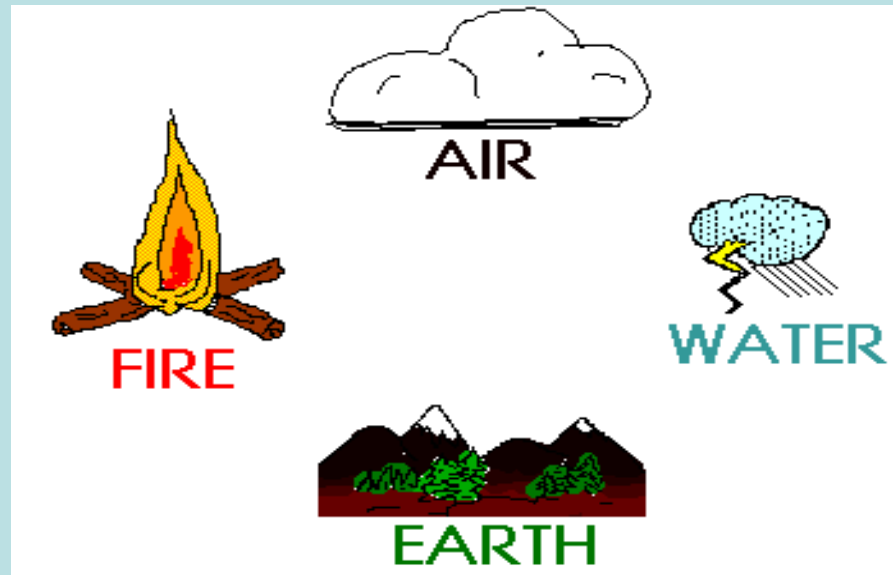


要了解物體內在的性質、內在的運動，我們得了解物體的內在！



What is the world made of?
這個世界是由甚麼構成的？

物質的基本組成成分。



希臘人以為四種元素組成所有物質。

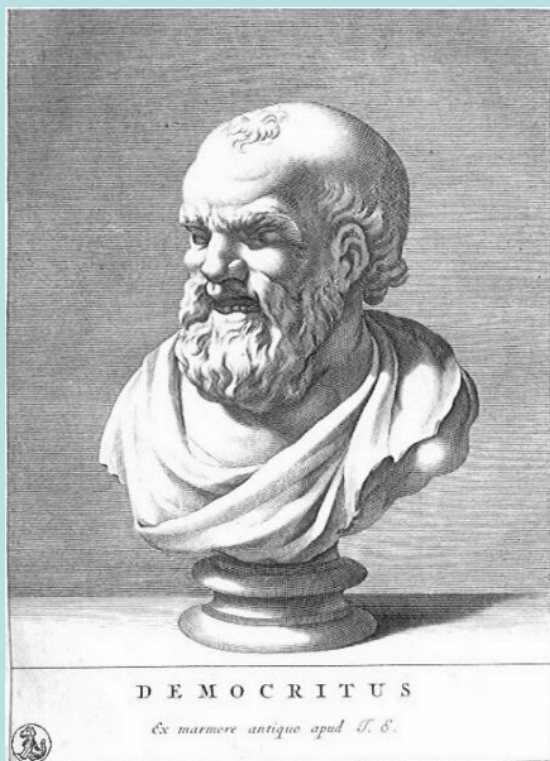
了解這四種元素的性質及它們如何組成各種物質，就了解整個世界。

顧名思義，物體的組成成分指的是將物體分割後得到的成分。

如果我們將四種元素再分割地更小，那會是甚麼？

如果一直不斷分割下去，最後一定會出現**無法再分割**的單元。

那麼世界不就是由這個單元所構成嗎？



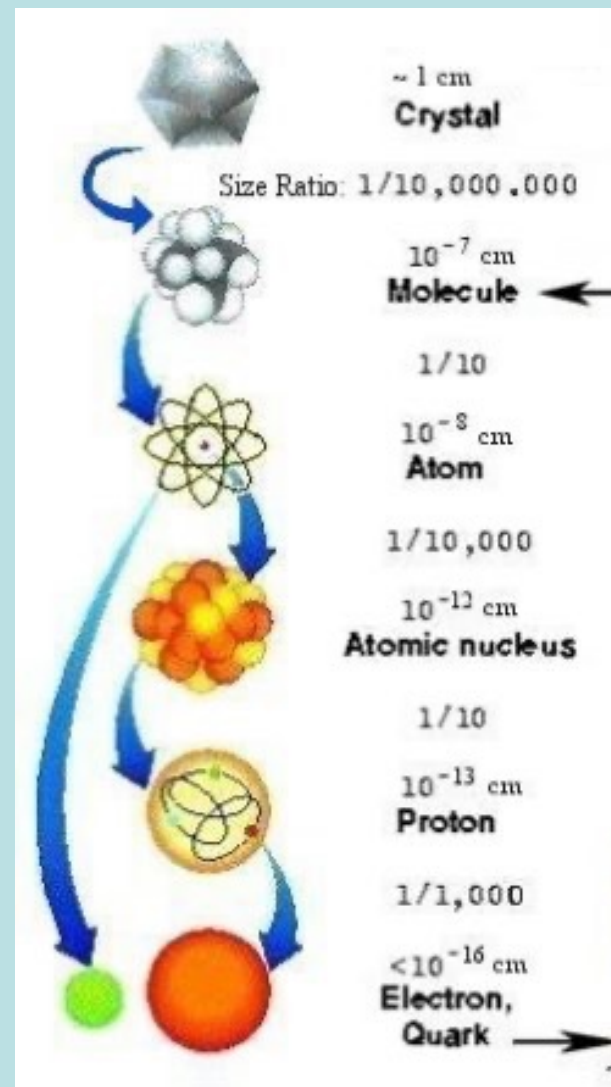
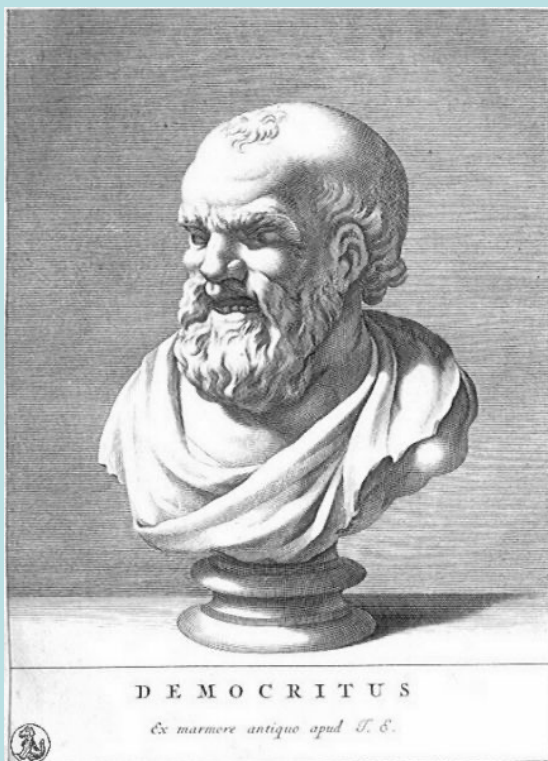
西元前五世紀，Leucippus 和Democritus 猜想所有物質分割到最後，
將是微小而永恆不可分割的粒子。

他們叫這粒子**Atom**—原子，意思就是**無法再分割 uncuttable**。

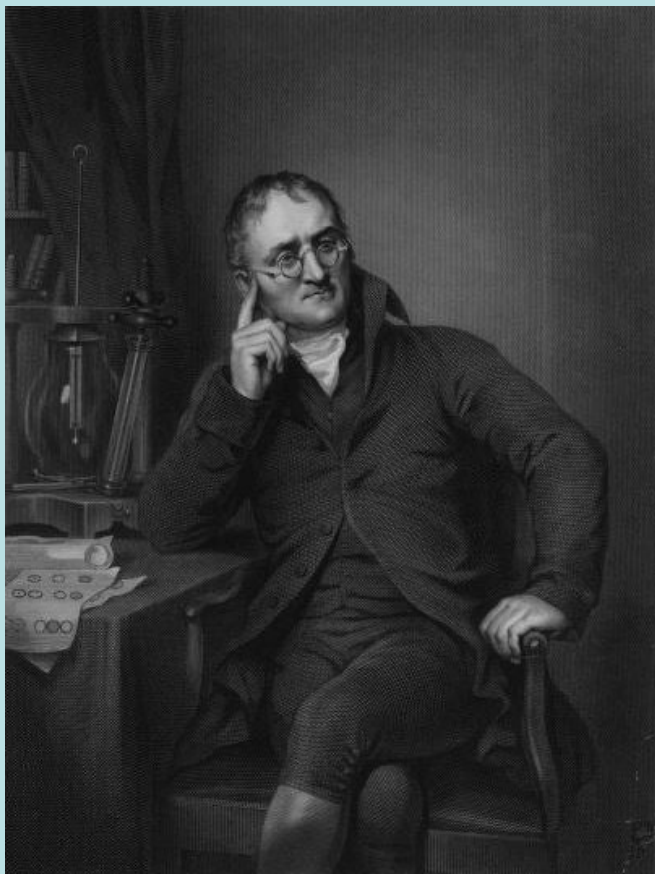
原子是構成物質世界的基本成分！

繼承希臘想法，不斷分割下去，我們的確發現了一層又一層物質的組成結構！

了解物質的組成，就能了解物質的運作規則



這樣的想法，到現在都是物理學最有力的一個觀念之一。



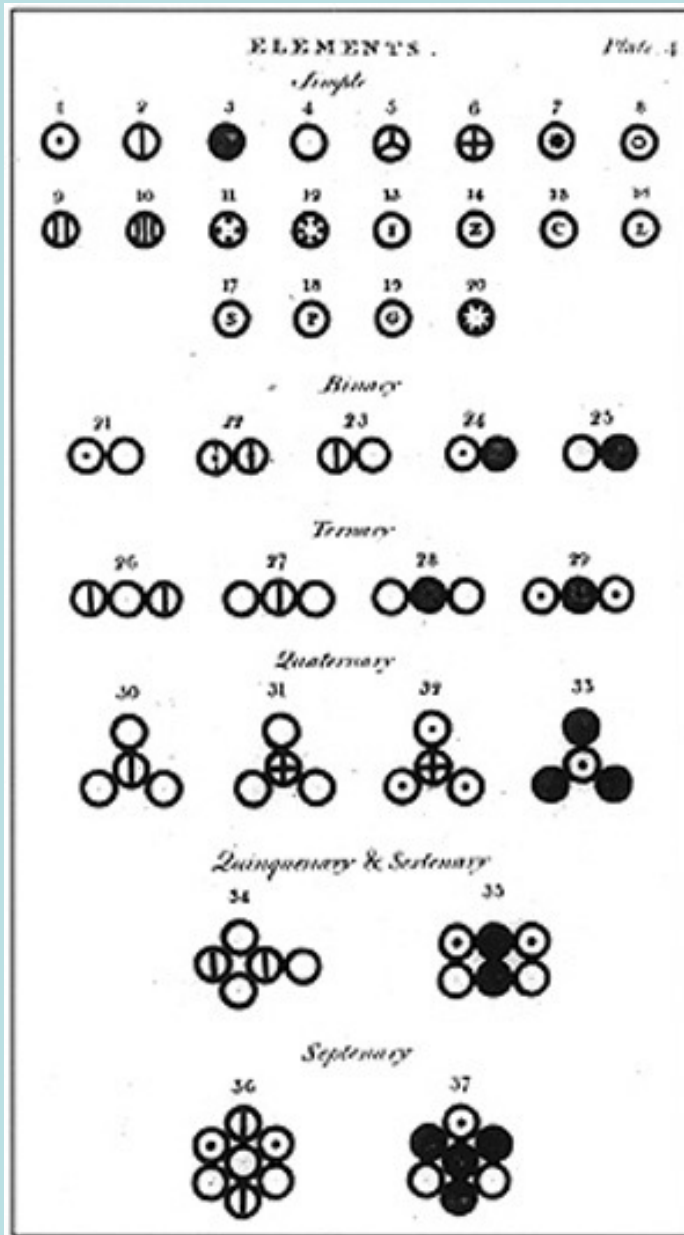
John Dalton 1766-1844

現代的原子論從元素的**化學反應**的觀察開始：

兩個元素組成各種不同的化合物時，若固定其中一個元素的重量，另一元素的重量比例一定是**整數比**。CO or CO₂, but not CO_{1.3}

元素有**不可分割**的組成成份！

如希臘人的原子一般。



元素是由微小的不可分割的原子所組成。

同一元素的組成原子完全相同。

不同的元素之原子不同，且具有不同的質量。

John Dalton (1808) *A New System of Chemical Philosophy.*

Periodic Table of the Elements

	1A																		0		
1	1																			2	
2	3	4																			10
3	11	12																			18
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36			36
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54			54
6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86			86
7	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112									

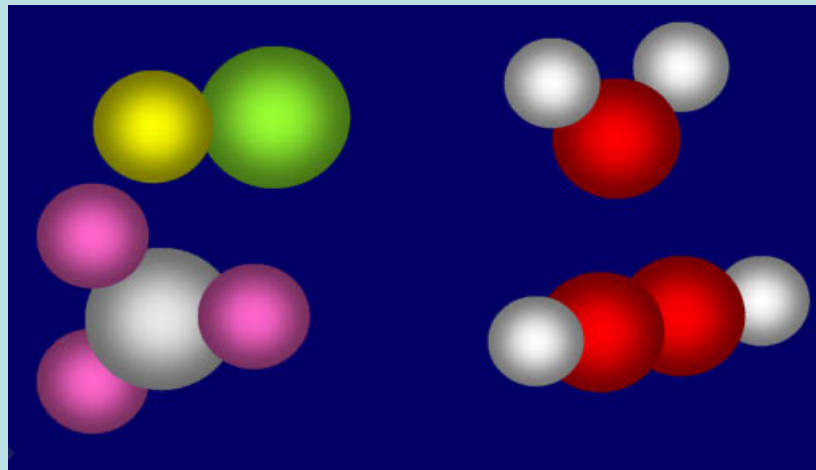
Naming conventions of new elements

* Lanthanide Series
+ Actinide Series

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

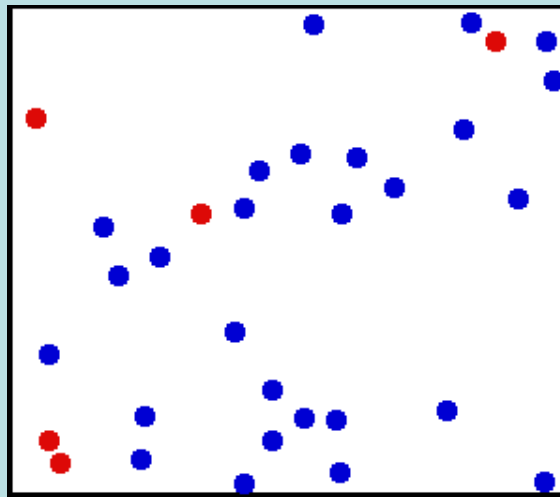


元素形成的化合物也可以分解為組成成分，稱為分子。
分子是由元素的不可分割的原子以整數比例組成。



大部分日常氣體是由原子所組成的分子Molecules組成，以雙原子分子最常見。

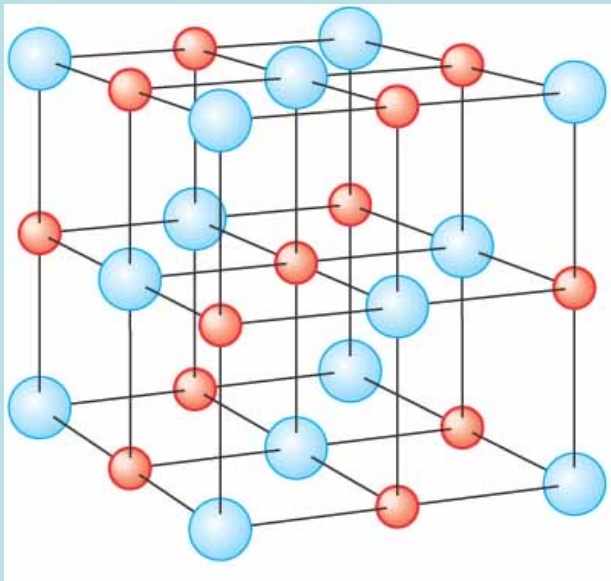
氫氣 Hydrogen H_2 , 氮氣 Nitrogen N_2 , 氧氣 Oxygen O_2



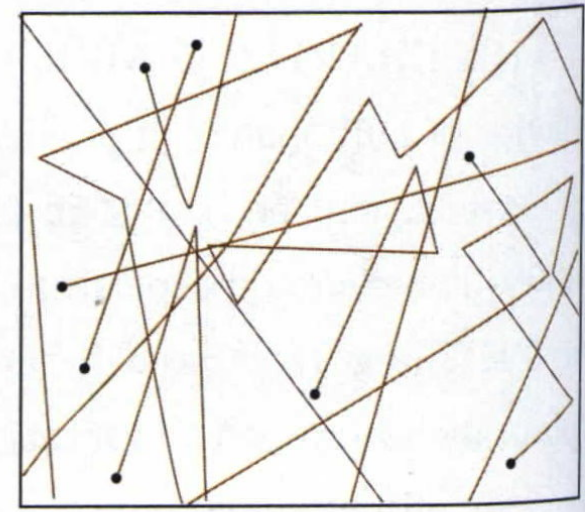
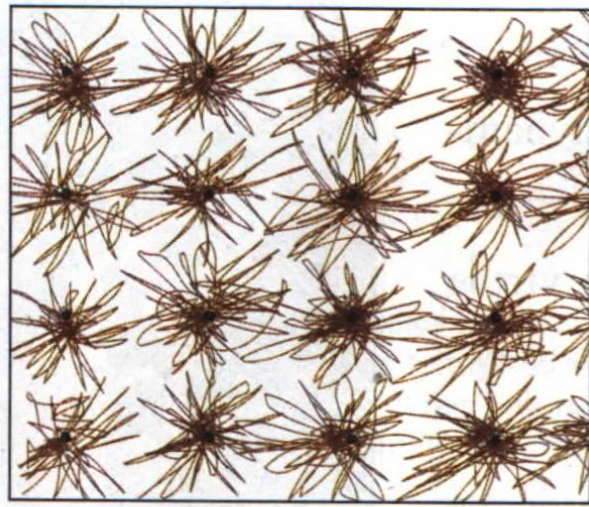
氣體無固定的大小及形狀。

因此很容易猜想：氣體分子在空間中是如上圖自由運動的。

合理的猜想：這些原子也可以組成**大規模有秩序的晶格 Lattice**，
晶格因為有秩序，其大小與形狀無法改變，這就是固態 Solids ！

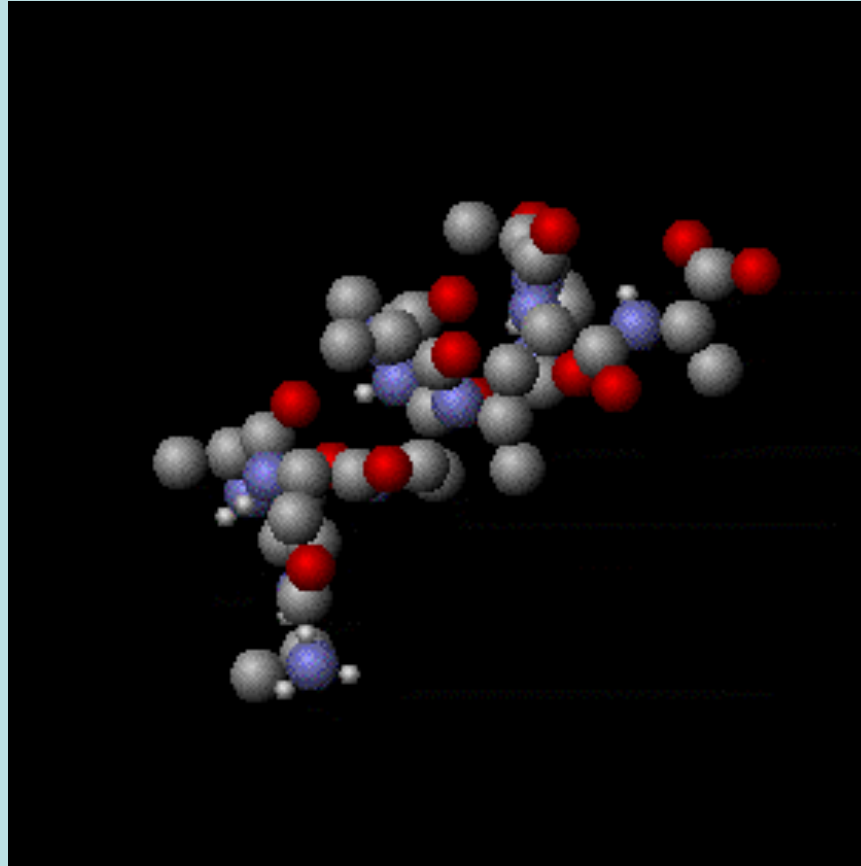


因此，原子對物質的物態Phase有非常自然的解釋。



固體有固定大小及形狀。液體有固定大小，無固定形狀。氣體無固定大小及形狀。
原子的平衡點形成晶格。平衡點可以移動，但每個原子分配的空間體積大致固定。原子在空間中自由運動。

這樣的原子圖像對熱也有非常自然的解釋！



構成物體的原子微觀microscopic可在其平衡點附近來回運動。

而不影響物體巨觀macroscopic的大小與運動！

猜測熱的現象、其實是構成物體的原子的運動現象！

很自然猜想：溫度越高，擾動越厲害！但這要如何驗證？

有一個簡單的論證，你可以參考以下的Podcast。



節目 知識好好玩

【物理好好玩S2EP10】冷熱的真相與群眾效應

主持人 | 張嘉泓

單曲長度 | 00:16:05 發布時間 | 2022-10-11

#張嘉泓 #物理好好玩 #馬克思威爾 #冷熱 #溫度

#分子速度分布 #早期宇宙

▶ 試聽

專輯資訊



張嘉泓

Screenshot

專長是理論粒子物理，畢業於台大物理系，在美國哈佛大學取得博士學位後，曾在清華大學進行研究，現在...

追蹤
30

作品
2

追蹤

資訊

今年的夏天，熱得令人吃驚。當然、面對氣候變遷的挑戰，我們得嚴肅對待。但假期才剛結束，先讓我們放鬆一下，單純地問：冷熱究竟是怎麼一回事？如果按照過去我們節目中一直反覆的主題，自然的事物都是由微小的分子、原子所構成，那分子與原子會感覺冷熱嗎？或者應該問，我們感覺的冷熱，從分子的角度看，究竟是怎麼一回事呢？

冷熱我們一般都以溫度高低來理解，這是再日常不過的物理現象了。前幾天我和太太去看電影，電影院裡，溫度自然調得很低。離開電影院後，溫度稍微高一點，我們都感覺舒服多了。過一會兒，我太太習慣性的拿出酒精消毒液噴在手上。接著我們走進一家精油店，她突然感覺手部整個紅腫，奇癢無比，我們嚇壞了。店員很客氣的趕快拿來蘆薈給她擦，很幸運的紅腫很快就退去了。後來我們才知道，這稱為「遇冷性蕁麻疹」，通常是由戶外進入有冷氣的室內時，溫度差異過大，引發血管快速收縮導致。而在我太太這個例子裏，手部的皮膚先由冷到熱，又噴上酒精，酒精蒸發，導致皮膚再急速降溫，因此就產生急性的蕁麻疹。



同專輯的其他音檔

【物理好好玩S2EP0

【物理好好玩S2EP0

【物理好好玩S2EP0

資訊

液體的蒸發，一般都可以降溫，我們排汗、透過汗水蒸發散熱，就是這樣的例子。但如此日常的現象，並不尋常。關鍵就在日常的深處，還有一個微觀的世界。自然的物質是由數量大約一兆兆顆，大小只有兆分之一的原子所構成，有時原子會先組成分子，分子再組成物質。例如氧氣就是由兩個氧原子組成的氧分子所組成。這些分子或原子並不是靜止不動的，若是固體，分子會被彼此的作用力強迫，排列成整齊有序的格子。但在格子的附近，分子會做小範圍、混亂無序的來回運動。至於氣體，構成的分子距離較遠，因此彼此間的力很小，於是分子幾乎沒有束縛，可以大範圍自由運動，直到與其他的分子碰撞，或是撞擊牆壁反彈為止。液體則較為複雜，大概介於上述兩者之間，分子多少受到彼此一些束縛，不完全能自由，但還是作混亂的運動。

大家都很熟悉，液體在到達沸點時，會沸騰汽化成為氣體，以酒精為例，沸點大概是攝氏78度。但即使還未到達沸點，曝露在空氣中的酒精也可以蒸發成為氣體。合理的推斷，這是位於酒精表面的分子，自動的離開了液態酒精，進入空氣成為氣體。這些位於表面的分子，周圍的同類分子數量少了一半，牽絆也就比較弱，容易逃脫。然而，也並不是所有分子都有條件離開，分子的運動速度有的快、有的慢，是有一個分布的。很容易想像，只有速度快的分子才有機會脫離。



同專輯的其他音檔

【物理好好玩S2EP0

【物理好好玩S2EP0

【物理好好玩S2EP0

【物理好好玩S2EP0

頁訊

現在讓我們回到酒精蒸發的討論，有了分子速度分布的概念，那很容易想像，能蒸發而從酒精表面離開的分子，應該都屬於分布中速度最快的那些區間，分子速度快才能夠克服其他酒精分子的吸引牽絆。乍聽之下，似乎離開的分子就只是靜靜的自然離去，對還在液態的酒精，除了心理的傷感並沒有實質影響。但並不是如此，當蒸發發生之後，液體酒精內的分子少了速度快的那些成員，那麼留下來的分子，平均速度自然比原來小。當高所得者大量移民，會造成國家平均收入下降，一樣的道理。所以液體蒸發的最大效應，微觀來看就是降低分子的平均速度。而根據我太太的感覺，蒸發是使酒精溫度下降，將兩件事放在一起，我們可以得到一個石破天驚的推論，一個物質巨觀的溫度，對應的就是微觀構成分子的平均速度。分子平均速度越快，構成的物質溫度越高，反之則越低。原來、熱即是動、動即是熱，冷熱的本質就是內部原子、分子的混亂運動。

氣體分子的平均速度，可達每秒一公里左右

因此我們猜測：對一個物質，例如一缸氧氣，同一個溫度，就對應同一個平均速度值。在十九世紀中葉，經過精細的研究，物理學家確認了這個結果。尤其對氣體來說，更精準的說法是溫度就是分子的平均動能。動能是運動時攜帶的能量，約是速度的平方。至於固體與液體，因為分子之間力的束縛，平均速度與溫度的關係沒有如此簡單的形式，但在定性上與氣體相似。氣體的平均速度非常快，可以達到每秒一公里左右，就發生在你我周圍的空氣中，很難想像吧！這給了我們一個很有趣的圖像，日常環境中，幾乎所有事物，樹木、土石、金屬、看不見的氣體，感覺似乎恆常靜逸，但內在可是波濤洶湧、充滿活力。這個外表看不出來、微觀分子的混亂運動，就以溫度表現出來。



同專輯的其他音檔

【物理好好玩S2EP0

【物理好好玩S2EP0

【物理好好玩S2EP0

【物理好好玩S2EP0

【物理好好玩S2EP0

看全



我們要從理想氣體性質比較技術性得來推導：

如果微觀的原子可以解釋巨觀的元素的化學性質，

那麼，原子是否也可以解釋物體的巨觀的熱Thermal現象，例如理想氣體？

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

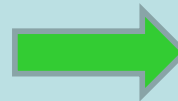
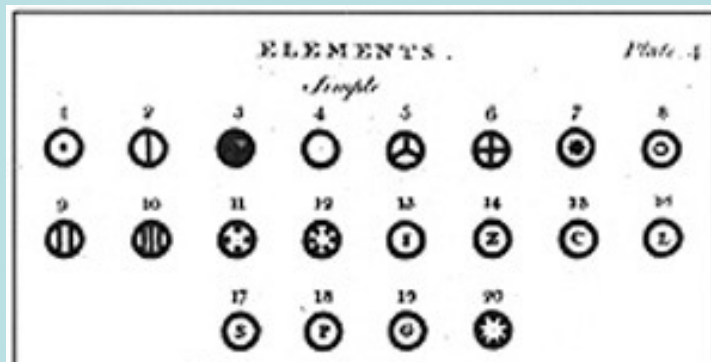
$$E_{\text{int}} = nc_V T$$

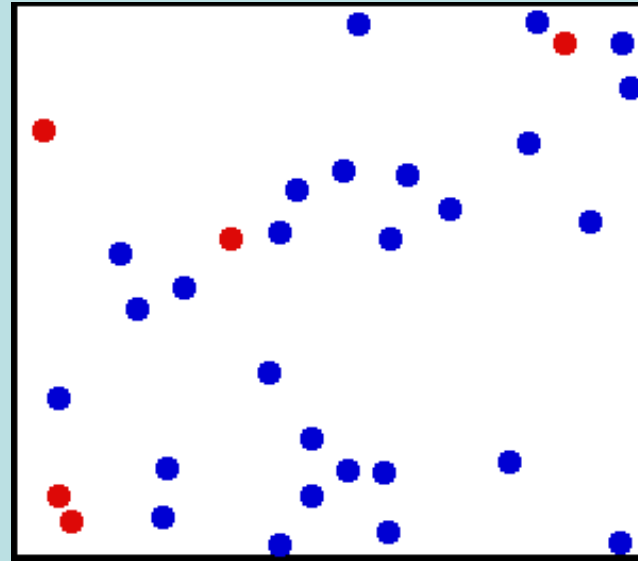
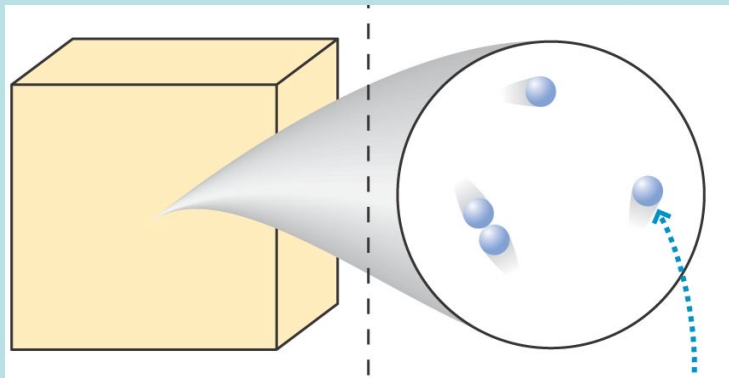
理想氣體特性，與氣體的化學性質無關。

因此只能和原子或分子，最普遍的共有性質有關！

不同元素的原子或分子的唯一共同特徵：它們都是帶著質量的粒子！

這樣的粒子的運動滿足牛頓力學，讓我們稱它們為牛頓粒子 **Particles**。

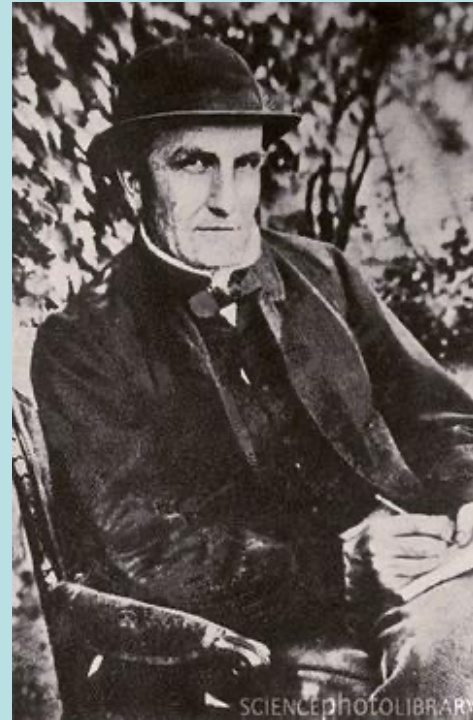




氣體就是一羣不斷運動碰撞moving colliding的牛頓粒子！

熱力學不過就是牛頓力學。

這個想法如此自然，以至最早的發現者竟是一位英國派駐印度孟買的海軍學院教師所提出（他事實上是土木工程師）1843



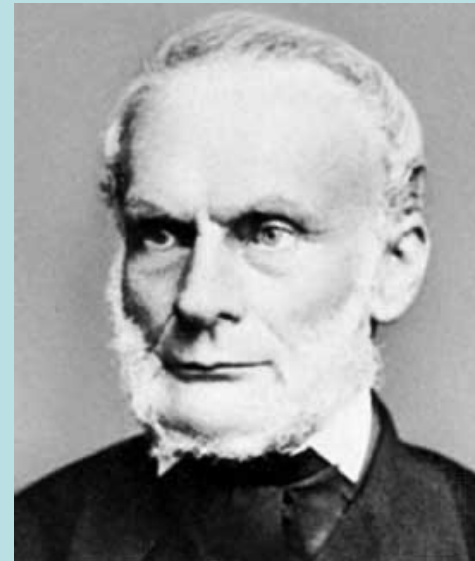
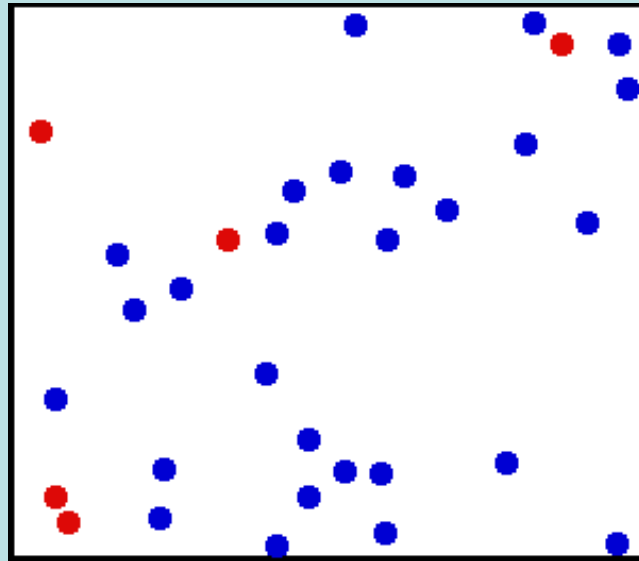
John James Waterston 1811-1883

Waterston很自然猜想：溫度越高，運動越厲害！

當然，這個想法也足夠新奇，英國皇家學院拒絕了這個論文。

審查人的評語：The paper is nothing but nonsense.

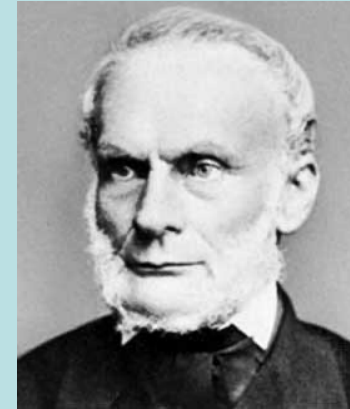
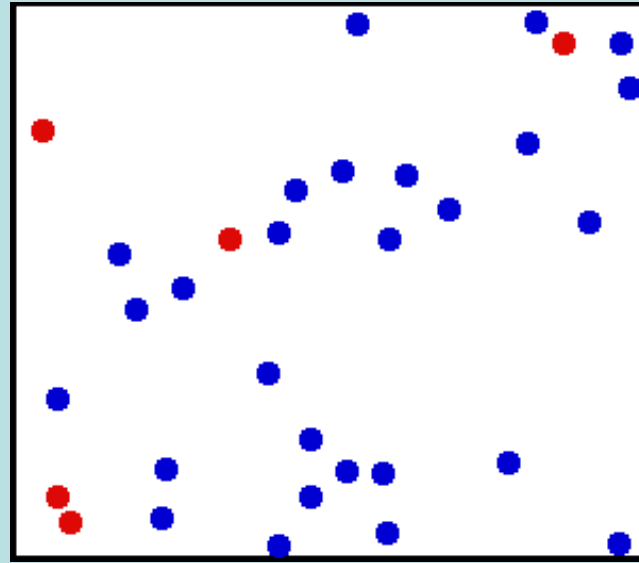
十年後，已經因熱學研究聞名的Clausius在1857提出與Waterston類似的想法
論文的標題就是：The Kind of Motion We Call Heat。



Clausius

稱為：Kinetic Theory of Gas 氣體動力論

氣體就是一羣不斷運動碰撞的牛頓粒子！



Clausius

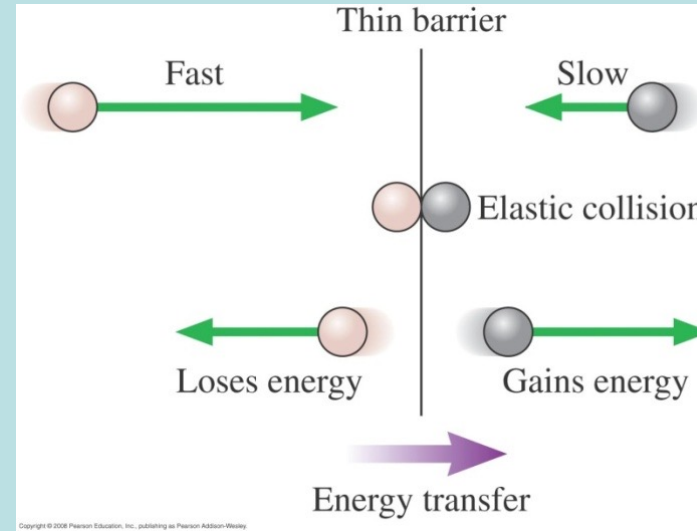
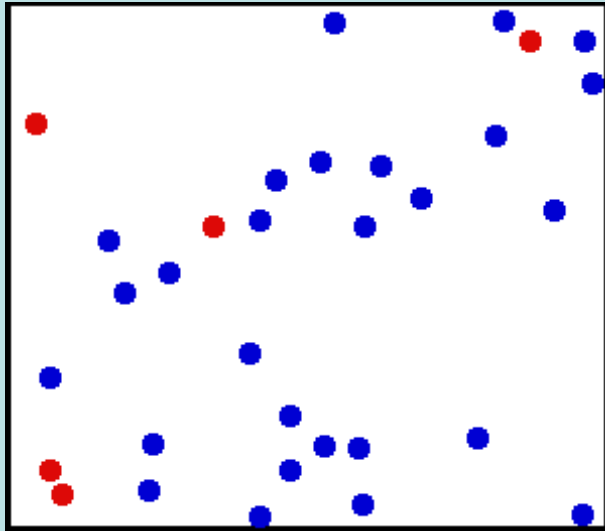
除了碰撞時之外，分子彼此的吸引力可以忽略。

所以這些粒子，都是自由粒子。

這樣的圖像對熱物理似乎非常適合。

粒子**碰撞**時，彼此會交換動量與能量！

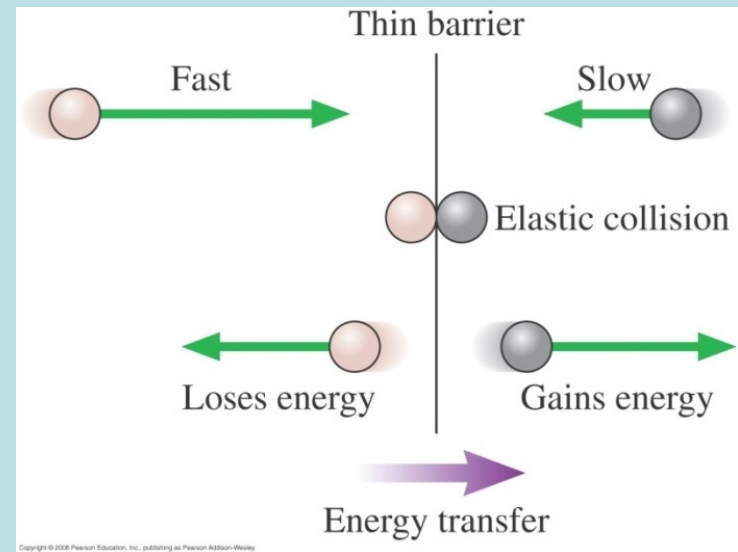
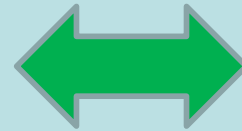
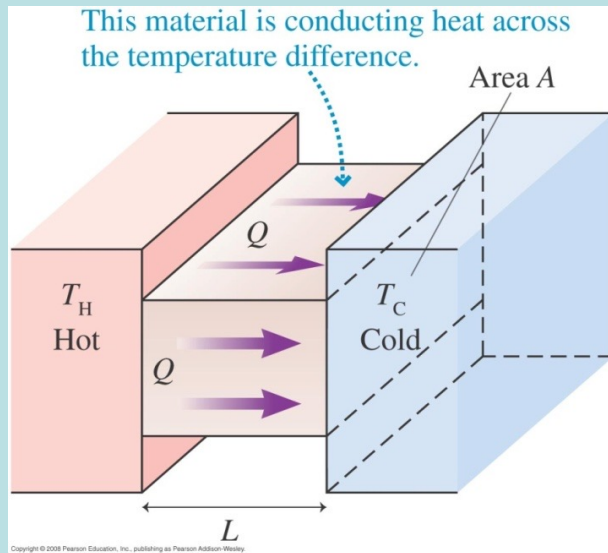
直覺地猜測，速度較快的粒子與速度較慢的粒子漸漸會趨向一致！



原子分子的觀點似乎提供了一個非常自然的描寫熱交換的圖像。



巨觀的熱量Heat流動，就是微觀的粒子碰撞所造成的能量交換！



理想氣體的性質為何如此簡單而普遍？

氣體動力論必須可以解釋以下理想氣體的兩個公式：

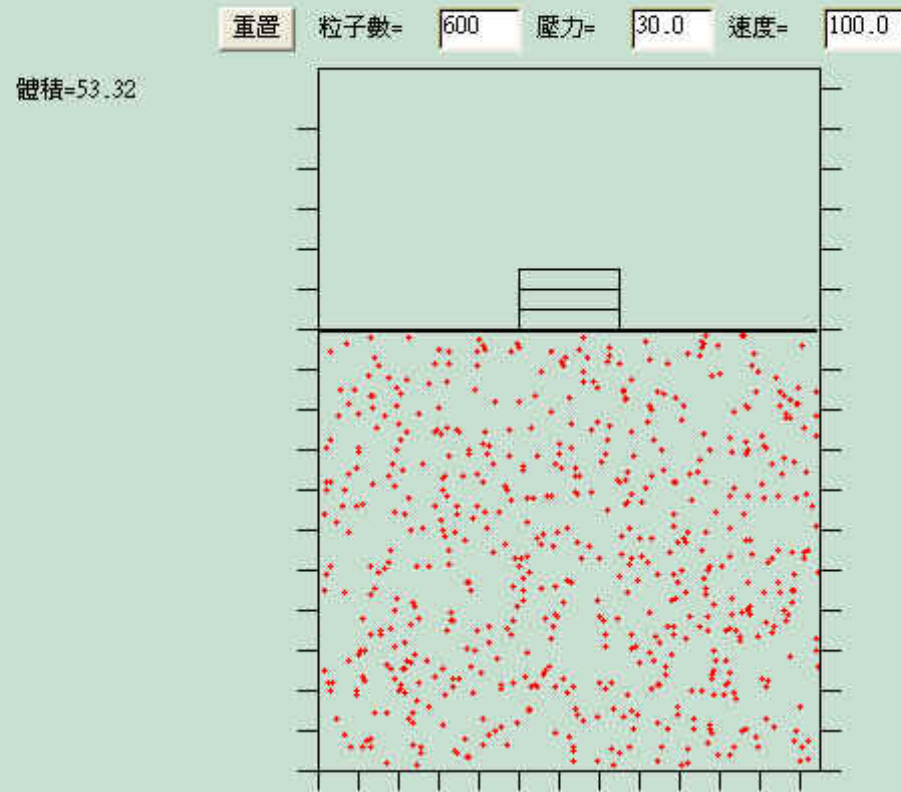
$$T = \frac{PV}{nR}$$

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

你可以以模擬得到理想氣體方程式！

Image captured with HyperSnap-DX
Get a free temporary license at
<http://www.hyperionics.com>

理想氣體的分子模型



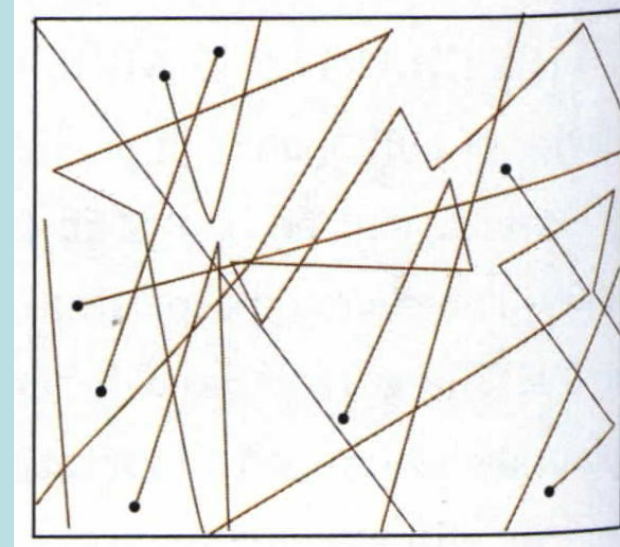
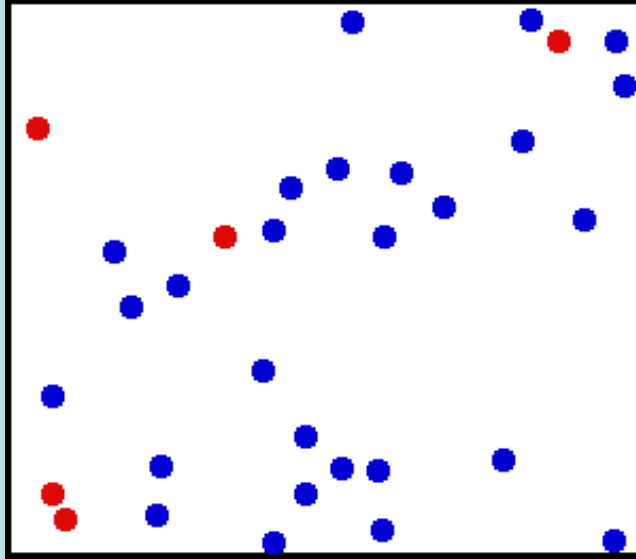
本程式顯示理想氣體的微觀狀態模型。

$$PV = nRT$$

理想氣體所施予在容器壁上的壓力是由於氣體分子撞擊容器表面時，
單位時間單位面積上的動量變化。

<http://www.phy.ntnu.edu.tw/java/idealGas/>

我們將嘗試比較困難、但比較精確的數學推導：



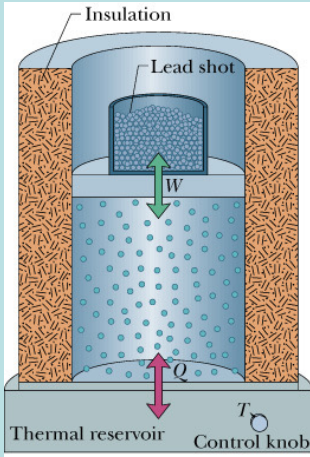
氣體就是一羣不斷運動碰撞的牛頓粒子！

技術上、數學上就是一個質點系統system of particles。

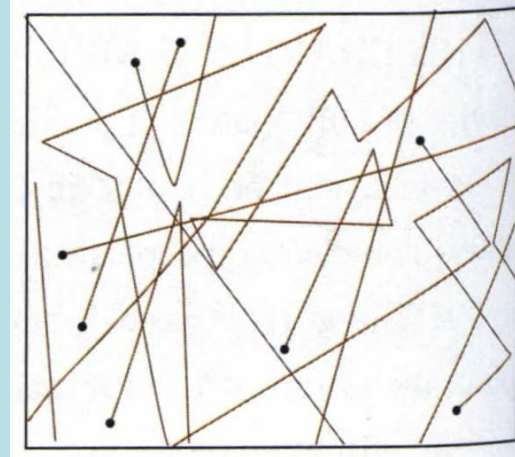
要描述一個質點系統，需要所有粒子的位置與速度。

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

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



巨觀的氣體



微觀看是質點系統

我們的策略：

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

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

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

巨觀描述氣體的物理量是來自微觀的質點物理量！

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！

找到巨觀物理量的微觀統計解釋，或許就可以找到巨觀物理量彼此的關係！

P

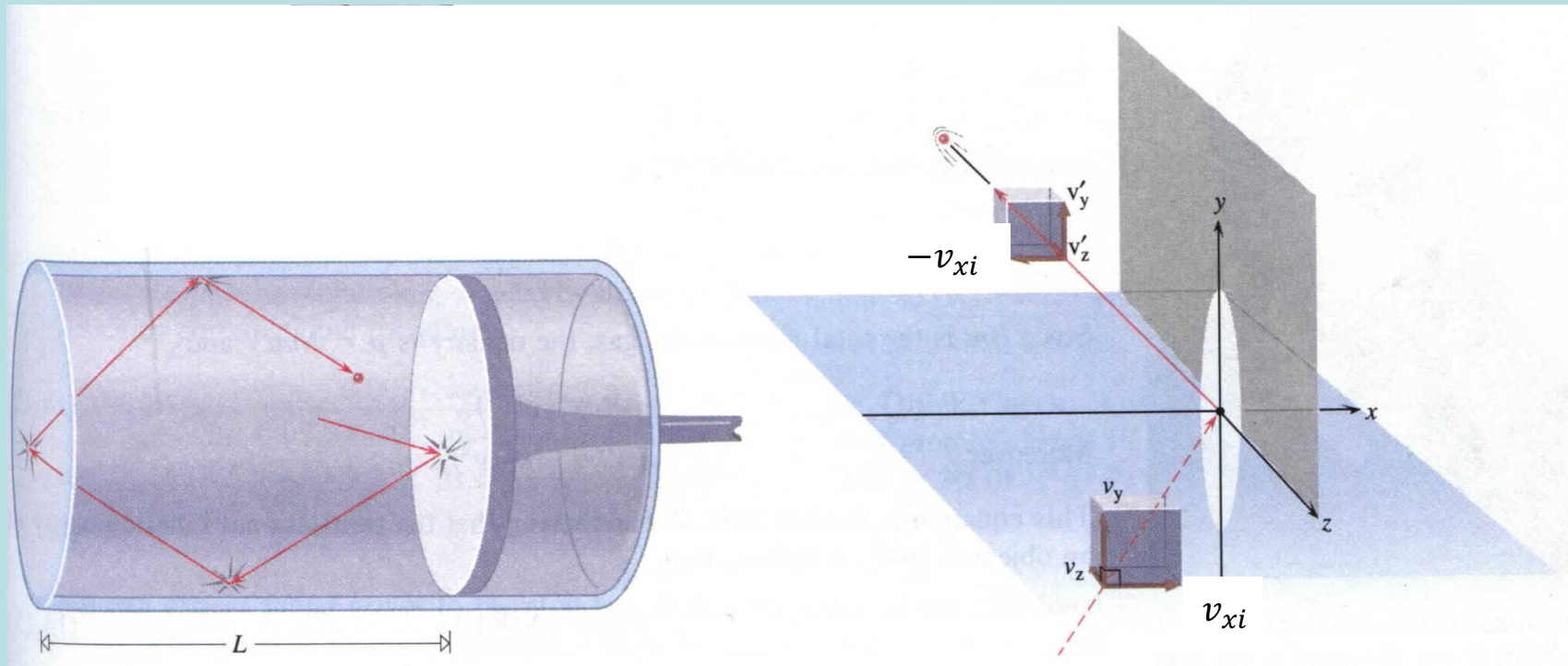
T

$$\langle f(\vec{r}_i, \vec{v}_i) \rangle_{\text{average}}$$

微觀統計解釋相同。

$$P \propto T$$

壓力 Pressure P 的微觀意義 Microscopic Explanation

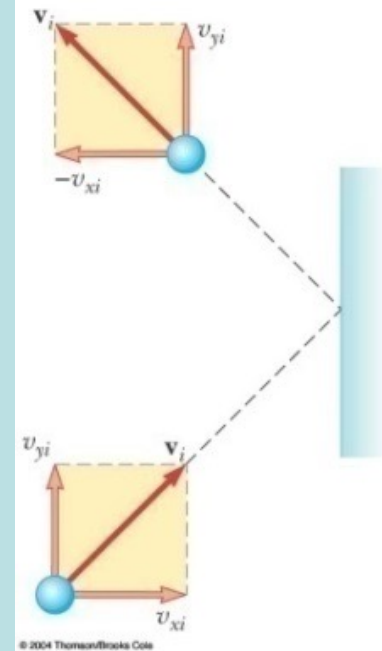


氣體的壓力來自分子撞擊器壁後反彈，施予器壁的力！

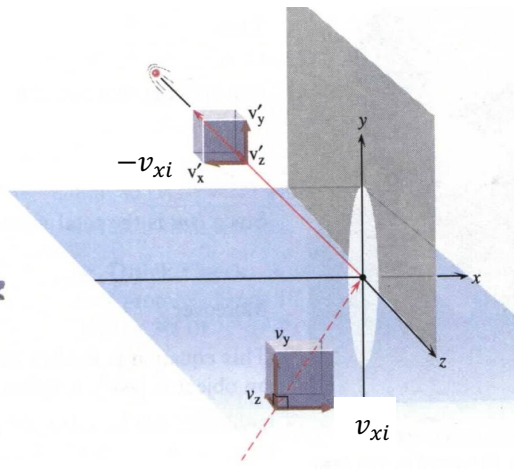
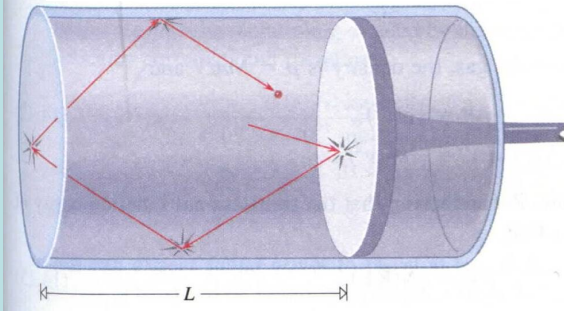
考慮一顆粒子，編號為 i ， x 方向速度分量為 v_{xi} ：

當它撞擊 y - z 器壁時，假設為彈性碰撞，且器壁相對很重，
反彈後 x 方向速度分量為 $-v_{xi}$ ，

因此粒子前後的動量差為：
$$\Delta p_x = 2mv_{xi}$$



較簡易的推導：



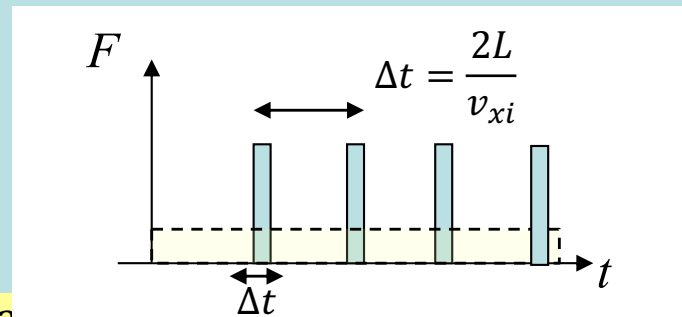
假設容器是一個邊長為 L 的立方體。

此第 i 個粒子對 y - z 器壁的施力：

$$F = \frac{2mv_{xi}}{\Delta t} = \frac{2mv_{xi}}{\frac{2L}{v_{xi}}} = \frac{mv_{xi}^2}{L}$$

嚴格說 Δt 應取撞擊時間：如此施力會是間斷的pulse。巨觀的力是一段時間 Δt 的力的平均值。

若取 Δt 為來回一趟時間，這段時間內動量差即 $2mv_{xi}$ 。



取 Δt 為來回一趟的時間。

壓力即是施力總和除以面積：

$$P = \frac{\sum_i F_i}{L^2} = \frac{\sum_i mv_{xi}^2}{L^3} = \frac{N \sum_i mv_{xi}^2}{N L^3} = \frac{N \langle mv_x^2 \rangle_{\text{avg}}}{V}$$

$$\langle v_x^2 \rangle_{\text{avg}} = \langle v_y^2 \rangle_{\text{avg}} = \langle v_z^2 \rangle_{\text{avg}}$$

$$P = \frac{N \langle mv^2 \rangle_{\text{avg}}}{3V}$$

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

$$\langle v_x^2 \rangle_{\text{avg}} = \frac{1}{3} \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle_{\text{avg}} = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle_{\text{avg}}$$

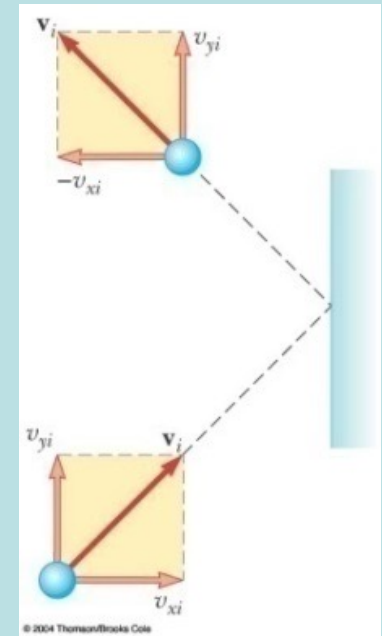
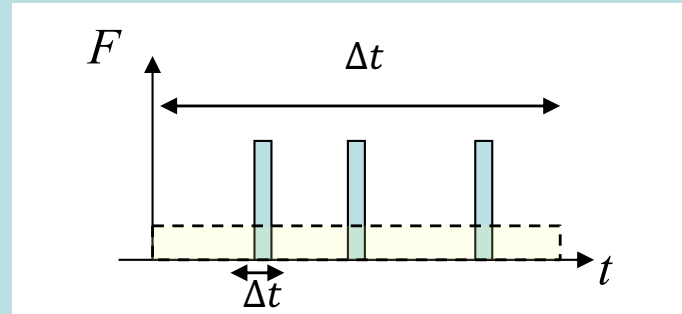
可惜此推導有問題，因為分子的平均自由路徑很短 $\sim 10^{-5}$ cm。來回之間必定發生撞擊。但所得到的結果，透過更細密的證明確認是正確的

較有說服力的推導：

器壁所受的反作用力等於粒子動量差除以時間差：

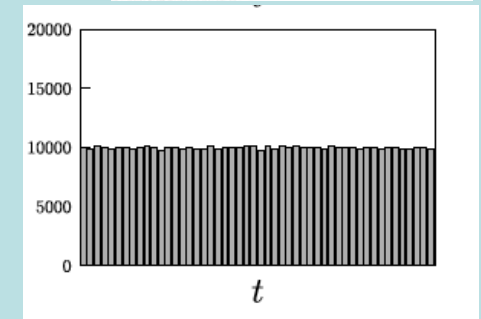
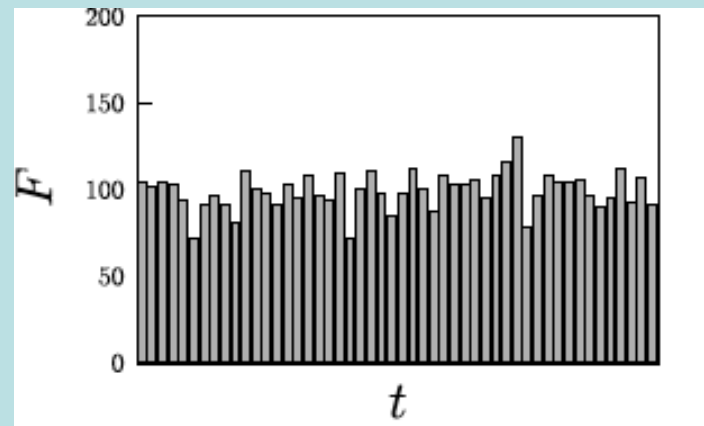
$$\Delta p_x = 2mv_x$$

$$F = \frac{2mv_x}{\Delta t}$$



嚴格說 Δt 應取撞擊時間：

如此施力會是間斷的pulse。

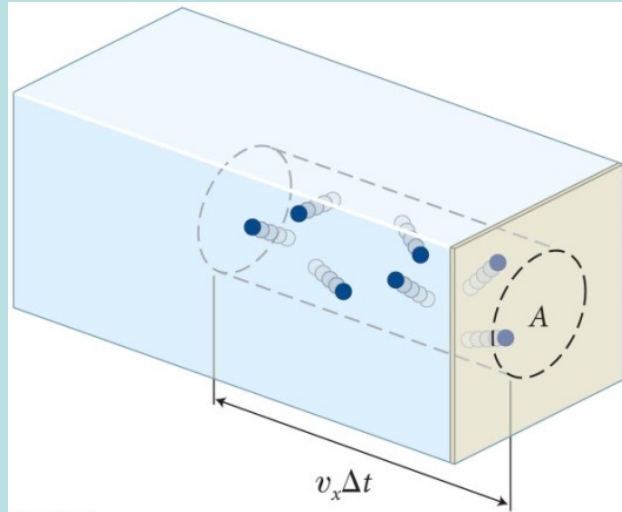


但人的測量無法如此精確，巨觀的力是一段巨觀長時間 Δt 的力的平均值。

因此力應該是一段時間 Δt 內的總動量差 Δp_x 除以 Δt 。如此還需要知道撞擊的次數。

需要數： Δt 時間內撞擊器壁， x 方向速度為 v_x 的粒子數。

數： x 方向速度為 v_x ，未來在 Δt 的時間內，會撞擊 $y-z$ 器壁上面積 A 的粒子，這樣的粒子，現在一定在面積 A 垂直延伸 $v_x \Delta t$ 所形成的體積內，



如果斜向速度大時，粒子可能飛離開圓柱，這樣的粒子在 $\Delta t \rightarrow 0, A \rightarrow \infty$ 是很少的，可忽略。或者也可論證飛入的與飛出的正好抵消。

此體積內總粒子數為 $\frac{N}{V} \cdot (A v_x \Delta t)$

在此體積內的粒子，其 x 方向速度有很多可能，

假設 x 方向速度為 v_x 的粒子數分佈比例為 $f(v_x)$ 。

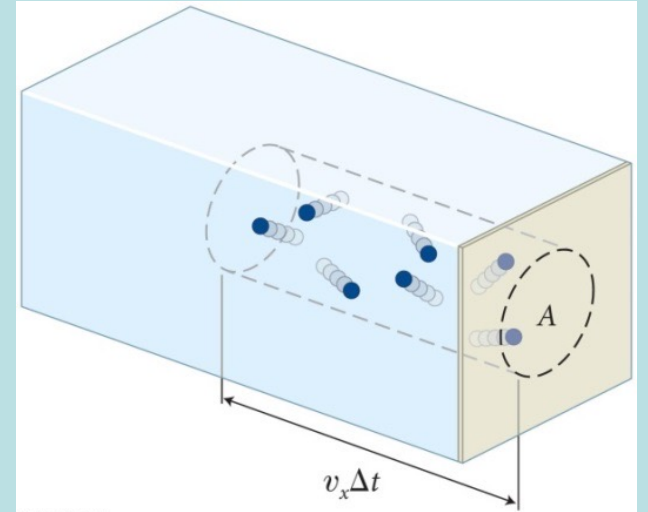
那麼在此體積內，速率洽為 v_x ，又向右移動的粒子數為：

$\frac{1}{2} f(v_x) \cdot \frac{N}{V} (A v_x \Delta t)$ 而這就是未來在 Δt 內，會撞擊 A 的 x 方向速度為 v_x 的粒子數！

一次撞擊的動量差：
$$F = \frac{2mv_x}{\Delta t}$$

未來在 Δt 內，撞擊的次數：
$$\frac{1}{2} f(v_x) \frac{N}{V} (Av_x \Delta t)$$

因此 y - z 器壁的平均受力為：注意要對所有可能 v_x 求和



$$F = \sum_{v_x} \frac{2mv_x}{\Delta t} \cdot \frac{1}{2} f(v_x) \frac{N}{V} (Av_x \Delta t) = \frac{AN}{V} \cdot \sum_{v_x} f(v_x) \cdot (mv_x^2) = \frac{AN}{V} \cdot \langle mv_x^2 \rangle_{\text{avg}}$$

壓力即是施力總和除以面積：

$f(v_x)$ 為速率為 v_x 的機率或比例

$$P = \frac{F}{A} = \frac{N}{V} \cdot \langle mv_x^2 \rangle_{\text{avg}} = \frac{N}{3V} \cdot \langle mv^2 \rangle_{\text{avg}}$$

$$\langle v_x^2 \rangle_{\text{avg}} = \langle v_y^2 \rangle_{\text{avg}} = \langle v_z^2 \rangle_{\text{avg}}$$

$$P = \frac{2N}{3V} \cdot \left\langle \frac{1}{2} mv^2 \right\rangle_{\text{avg}}$$

$$\langle v_x^2 \rangle_{\text{avg}} = \frac{1}{3} \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle_{\text{avg}} = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle_{\text{avg}}$$

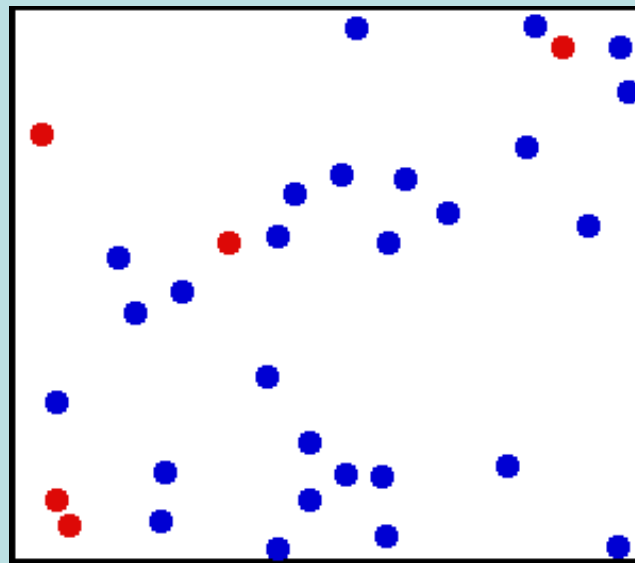
壓力 P 的微觀意義

$$P = \frac{2N}{3V} \cdot \left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle_{\text{avg}}$$

壓力等於氣體分子動能平均值 $\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle_{\text{avg}}$

(乘單位體積分子數 $\frac{2N}{3V}$) !

(巨觀量是微觀量的統計結果)



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

代入狀態方程式

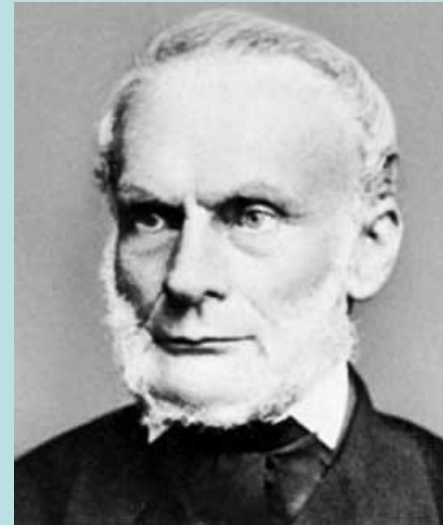
$$PV = nRT = \frac{N}{N_A} RT$$



$$\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle_{\text{avg}} = \left(\frac{3}{2} \frac{R}{N_A} \right) \cdot T = \frac{3}{2} kT$$

$$k \equiv \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$$

Boltzmann 常數



Clausius (1822-1888)

The Kind of Motion We Call Heat 1857

若是如此，熱的真相就是運動的表現，微觀的運動，氣體整體是靜止的。
越熱的物體，內部的微觀運動越激烈。

這也是第一次人類可以估計氣體分子速度：

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

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

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

$$N = nN_A$$

$$mN_A = M$$

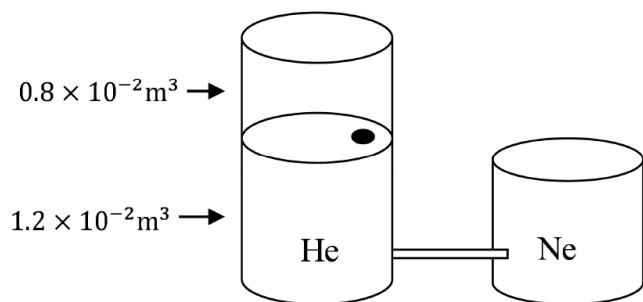
以室溫 300K 的氫氣為例 $M = 0.002 \text{ kg/mol}$

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

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。

如圖所示，考慮一莫耳的氦氣（He 原子量 4），裝在體積 $1.2 \times 10^{-2} \text{m}^3$ 的容器內，以及同樣是一莫耳的氖氣（Ne 原子量 20），裝在體積 $1.0 \times 10^{-2} \text{m}^3$ 的容器內。這兩缸氣體起初的壓力相同，已知氦氣的溫度是 300K。

- (a) 問這兩缸氣體內氣體分子的方均根速率的比例為何？請注意氦氣和氖氣都是由單原子分子組成。(5 分)
- (b) 假設氦氣的容器包含一活門，通往如圖所示隔壁體積為 $8.0 \times 10^{-3} \text{m}^3$ 的密閉空間，我們打開活門，使氦氣分子自由地擴散充滿整個容器，假設在此過程中氦氣與外界沒有熱量交換，等到氦氣再次達到熱平衡之後，請問此時氦氣的壓力是多少 N/m^2 ？ $R = 8.314 \text{ J/mol K}$ 。(5 分)
- (c) 在 b 的步驟之後我們將兩容器以一導管連接，使兩氣體都擴散到對方容器之中，等到兩種氣體再次達到熱平衡之後，請問其中氖氣分子的平均動能與原來未混合前的平均動能的比例為何？容器內總壓力是多少 N/m^2 ？假設在此過程中氣體與外界沒有熱量交換，但彼此會有熱交互作用。(10 分)



解答：(a) 理想氣體分子的方均根速度是由平均動能決定，而平均動能是正比於溫度，由於氦氣體積是氖氣的 1.2 倍，其他條件相同，由 $PV = nRT$ ，得知氦氣溫度是氖氣的 1.2 倍（氖氣溫度為 250K），故氦氣平均動能亦是氖氣的 1.2 倍，但 He 分子質量為 Ne 分子的 1/5，所以 He 分子方均根速度是 Ne 分子的 $\sqrt{(1.2 \times 5)} = \sqrt{6} = 2.45$ 倍。

(b) 在自由擴散的過程中，因為氦氣分子與外界沒有任何能量交換，所以平均動能不變，溫度也就沒有改變，仍是 300K。但擴散之後體積成為 20 公升，用 $PV = nRT$ ， $P = 1.24 \times 10^5 \text{ N/m}^2$ 。

(c) 可以把問題中的過程分成兩段，想像兩氣體先自由擴散，如同 b) 的討論，溫度不會改變，然後兩氣體分子交換能量，最後溫度必須相同，也就是平均動能要一樣，根據能量守衡，末溫度為兩氣體原來溫度的平均為 275K。氖氣分子混合前後平均動能的比即為溫度的比 $300/275 = 1.1$ 。

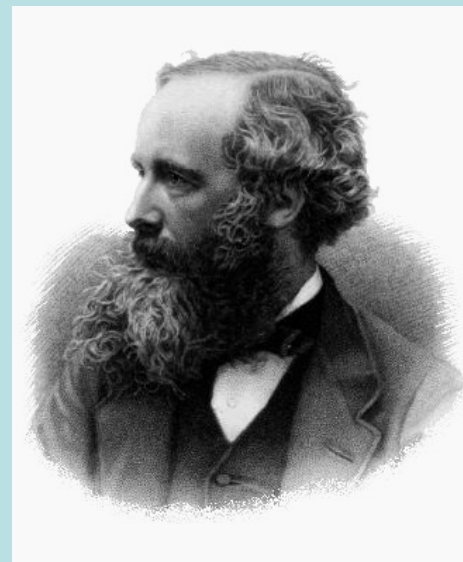
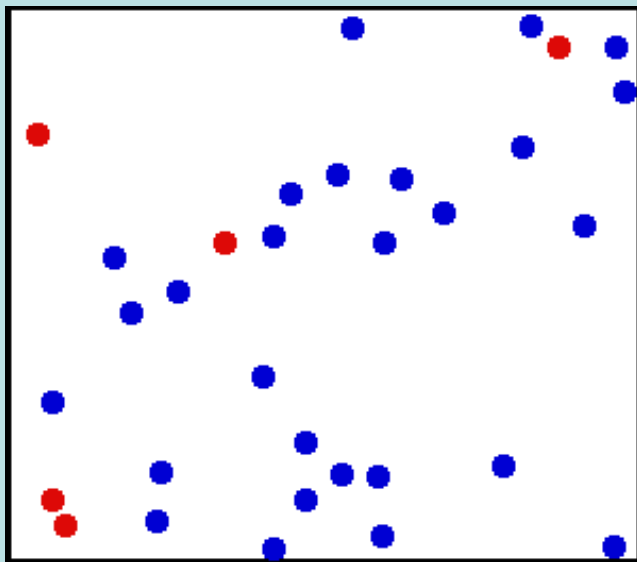
但若是我們的目標是希望推導狀態方程式， $T = \frac{PV}{nR}$

我們就不能直接假設狀態方程式為已知。

要導出壓力與溫度的關係，就必須尋找：**溫度 T 的微觀統計解釋！**

溫度是熱平衡的指標！

熱平衡狀態從**微觀**的角度看是怎麼樣的情況？平衡如何達到？



Maxwell

統計的力量進入了物理，統計是有強迫性的！

XXVIII. *On the Dynamical Theory of Gases.*

(Received May 16,—Read May 31, 1866.)

THEORIES of the constitution of bodies suppose them either to be continuous and homogeneous, or to be composed of a finite number of distinct particles or molecules.

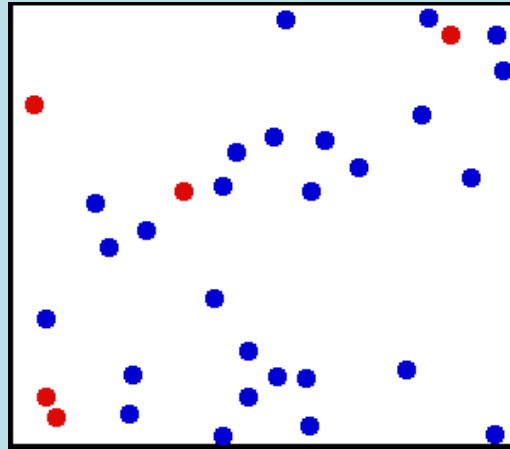
In certain applications of mathematics to physical questions, it is convenient to suppose bodies homogeneous in order to make the quantity of matter in each differential element a function of the co-ordinates, but I am not aware that any theory of this kind has been proposed to account for the different properties of bodies. Indeed the properties of a body supposed to be a uniform *plenum* may be affirmed dogmatically, but cannot be explained mathematically.

Molecular theories suppose that all bodies, even when they appear to our senses homogeneous, consist of a multitude of particles, or small parts the mechanical relations of which constitute the properties of the bodies. Those theories which suppose that the molecules are at rest relative to the body may be called statical theories, and those which suppose the molecules to be in motion, even while the body is apparently at rest, may be called dynamical theories.

If we adopt a statical theory, and suppose the molecules of a body kept at rest in their positions of equilibrium by the action of forces in the directions of the lines joining their centres, we may determine the mechanical properties of a body so constructed, if distorted so that the displacement of each molecule is a function of its co-ordinates when in equilibrium. It appears from the mathematical theory of bodies of this kind, that the forces called into play by a small change of form must always bear a fixed proportion to those excited by a small change of volume.

氣體的動力理論（牛頓力學就是了！）

巨觀的靜態氣體，微觀下是動態的！



在熱平衡狀態，巨觀來說氣體已不再變化，巨觀物理量不再改變。
但微觀來說，每一個粒子仍不斷碰撞，改變運動速率與方向！
微觀物理量 \vec{r}_i, \vec{v}_i 卻持續不斷改變。

微觀下動態的氣體，巨觀卻呈現靜態！這不是偶然的，
微觀一定要滿足某種條件才能實現，而這條件正是平衡態的特徵！
我們問：微觀不斷變化下怎麼可能維持巨觀的不變？

Page captured with HyperSnap-DX
at a free temporary license at
http://www.hyperionics.com

台灣師大物理系 物理教學/示範實驗教室

$E = m a ?$ 下一個會是什麼呢!
 $F = m a$ $E = m b ?$
 $E = m c^2$ $D = m ???$

[討論區首頁](#)

新增留言主題

留言回應

[註冊](#) [編輯個人資料](#) [編輯個人設定](#) [搜尋](#)
[私人訊息](#) [會員列表](#) [常見問題](#) [登入](#)

[物理教學](#) >> [物理教學單元網頁](#) >> [動畫](#) 氣體分子速度Maxwell-Boltzmann的由來

要通告:由於本網站電腦硬碟損壞(幸好我們有定期備份) 準備順便將系統全面更新
近會有偶而斷線,部分功能無法正常使用等情形! 請見諒!

氣體分子速度 Maxwell-Boltzmann 的由來

作者: (動畫)氣體分子速度Maxwell-Boltzmann的由來

黃福坤 討論老師

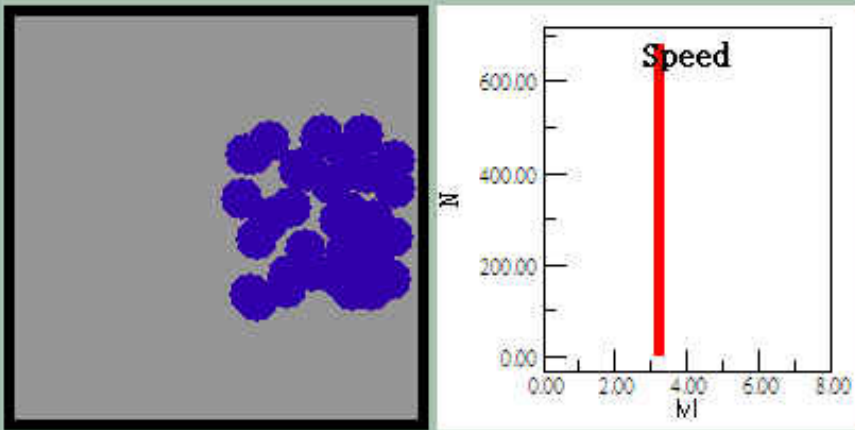
加入日期: Feb 18, 2001

文章: 8307

來自: 台灣師大物理系

最高 或 目前 學歷: 研究所

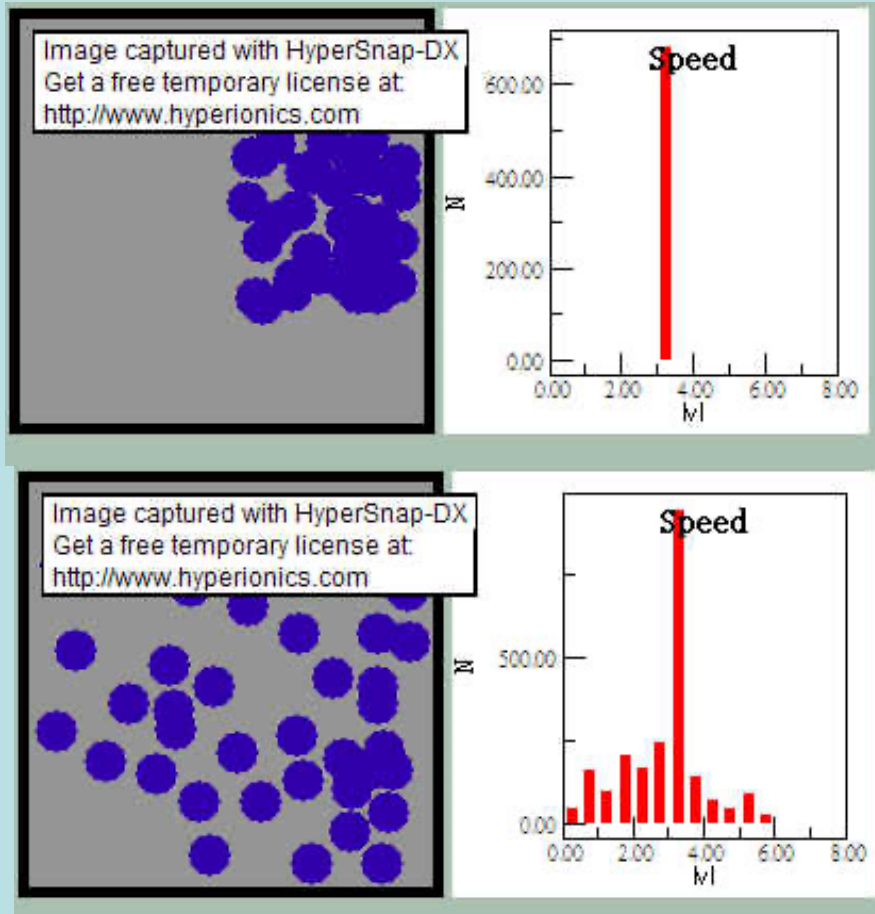
張貼: 2001-11-08 19:21



粒子的速率分布

<http://www.phy.ntnu.edu.tw/demolab/phpBB/viewtopic.php?topic=2743>

瞬間分布 長時間速度平均



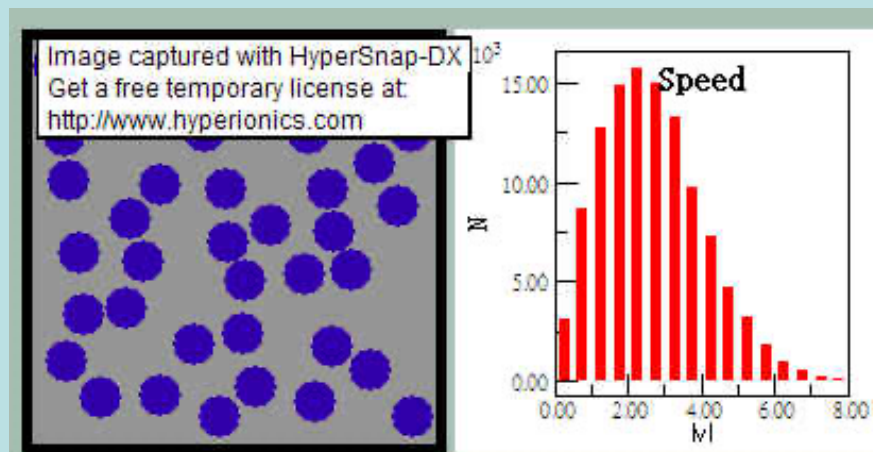
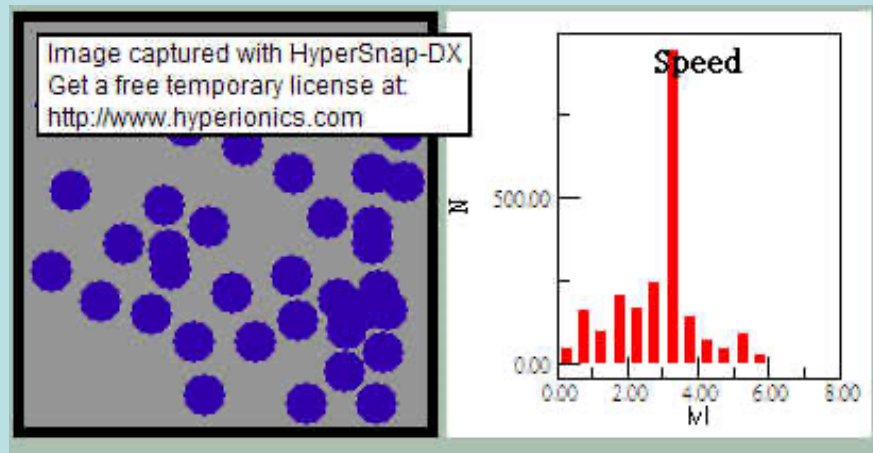
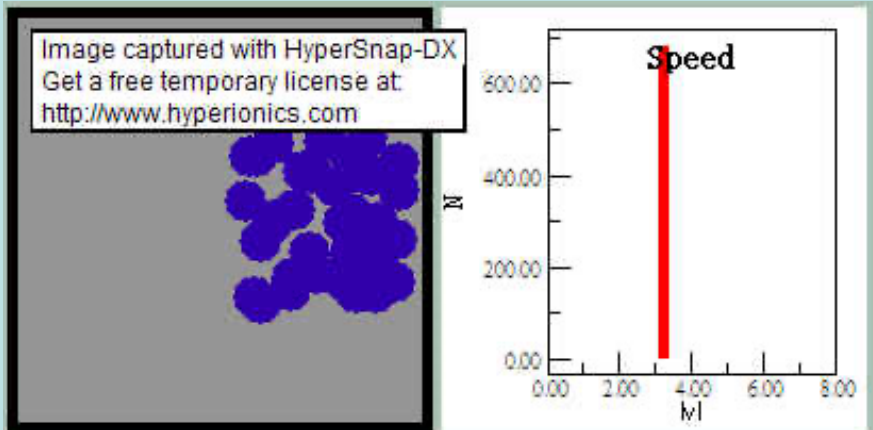
速率分布

一開始，分子運動非常整齊，
經過多次碰撞後就會被**強迫變亂**。

氣體中分子的速率各個不同。

如果統計一下各個速率的分子數目，
寫成一個函數 $f(v)$ 。就稱為分子速率分布。

Speed Distribution Functions



粒子的速率分布會因碰撞而改變！

但碰撞一陣子後，速率分布就不改變了！

即使此時粒子依舊繼續碰撞，

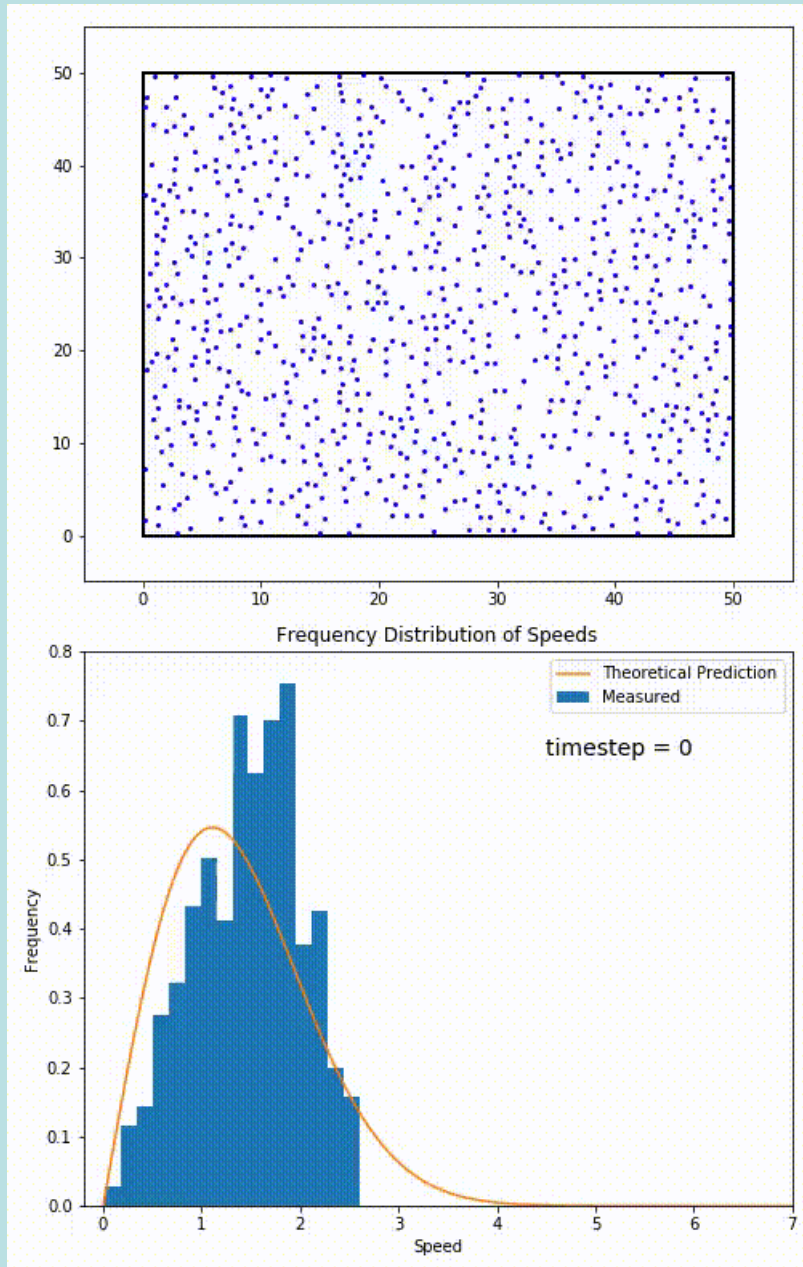
這時巨觀應該不變了。

這就是巨觀所謂平衡態 **Equilibrium State**。

每一次測試結果，不變的速率分布都一樣！

巨觀不變的時候分子速率有一個特定分佈！

分子速率到達此特定分佈時，巨觀就不變！

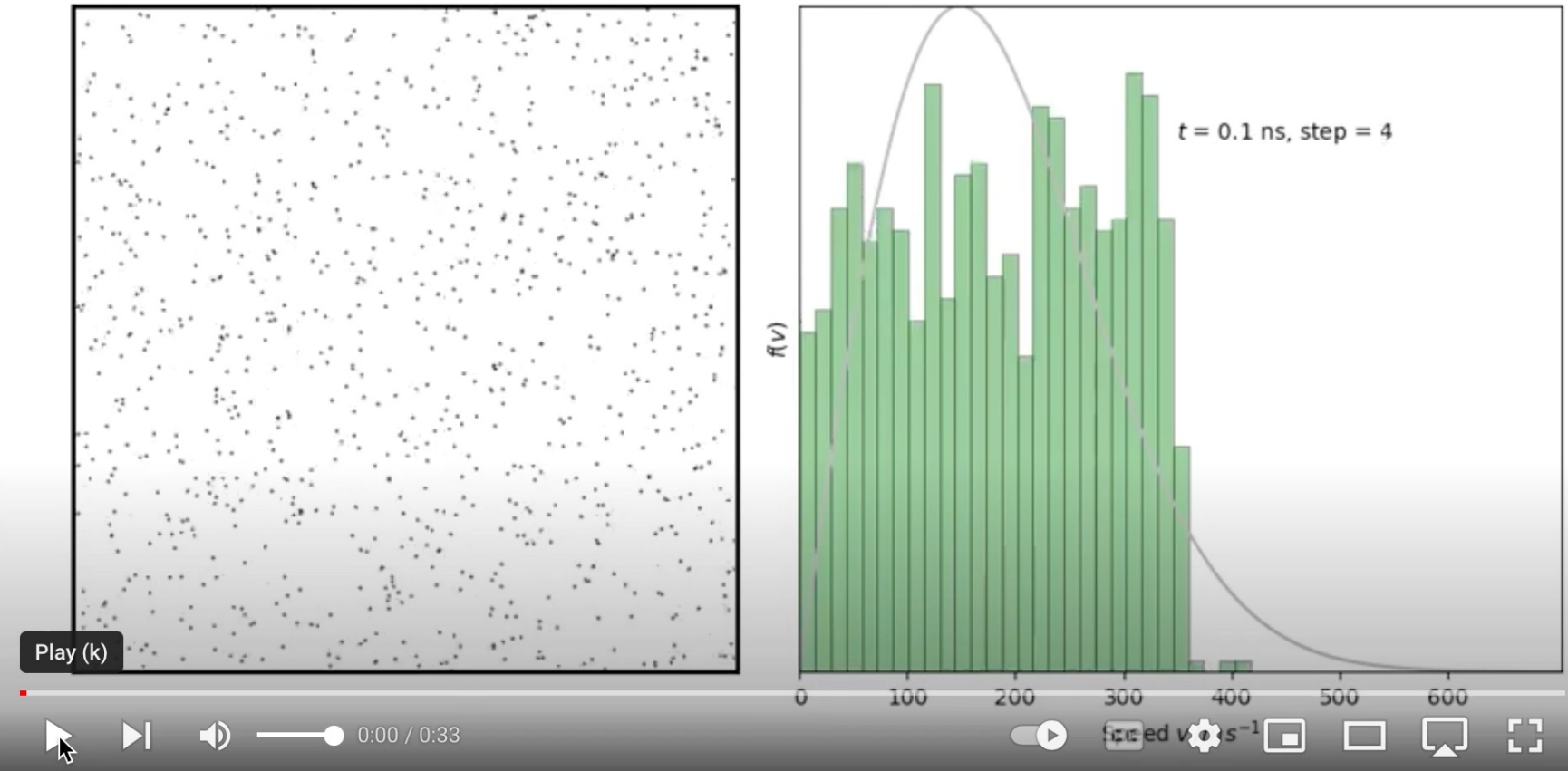


這個特定的速率分佈，稱為馬克斯威爾分布！


Maxwell Distribution




Simulation of 2D gas relaxing towards an equilibrium Maxwell-Boltzmann Distribution, Wiki

<https://www.youtube.com/watch?v=GpTDkARVOuE&t=19s>



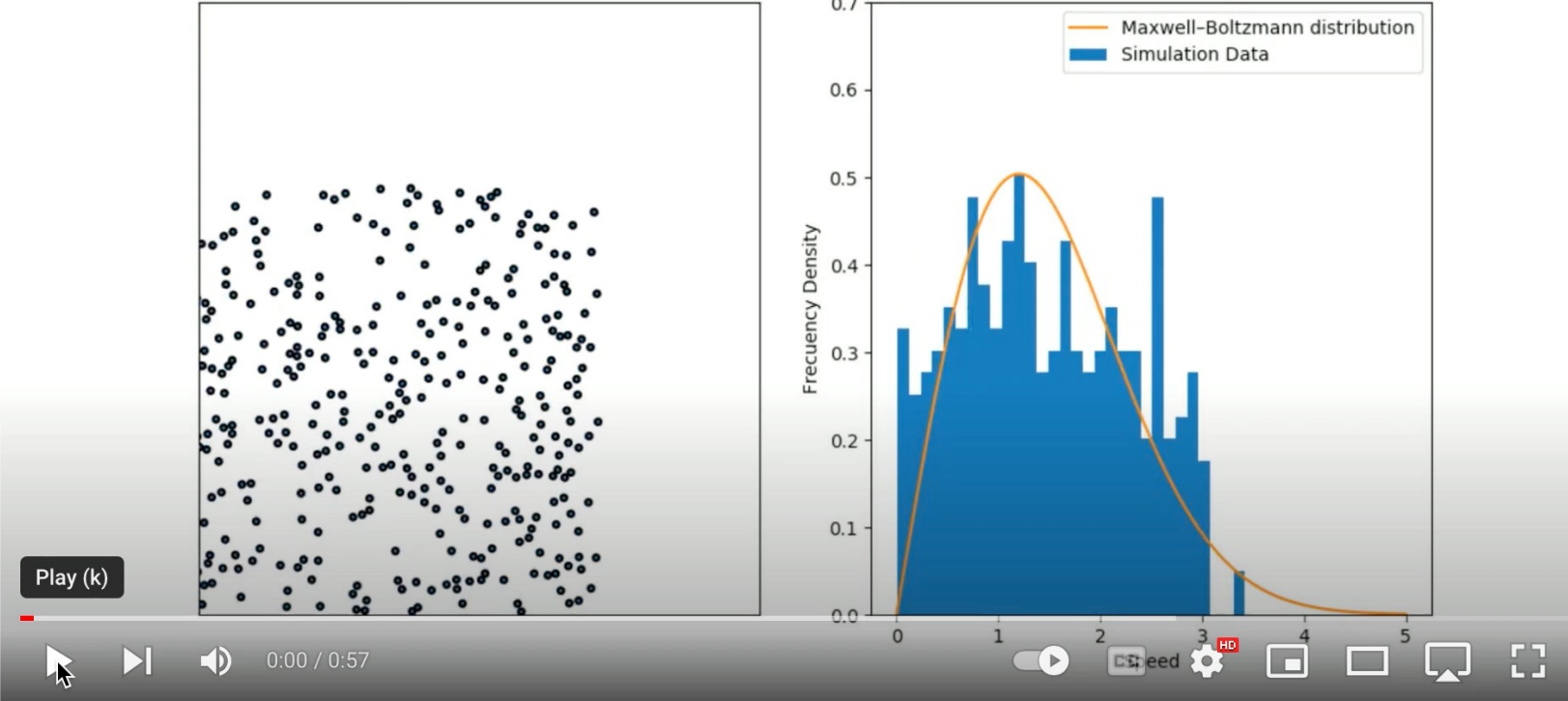
The Maxwell-Boltzmann distribution in two dimensions

 **Christian Hill**
28 subscribers [Subscribe](#)

 15   Share  Save 

Screenshot

https://www.youtube.com/watch?v=KZ4s24x_FTQ



The video player displays a simulation of an ideal gas on the left, showing a chaotic distribution of particles. On the right, a histogram of simulation data is overlaid with a Maxwell-Boltzmann distribution curve. The y-axis is labeled 'Frequency Density' and ranges from 0.0 to 0.7. The x-axis ranges from 0 to 5. The legend indicates 'Maxwell-Boltzmann distribution' (orange line) and 'Simulation Data' (blue bars).

Simulation of an Ideal Gas to Verify Maxwell-Boltzmann distribution in Python with Source Code

Simulating Physics
3.09K subscribers

Subscribe

140 | Share | Save

混亂似乎並不是完全無跡可尋，完全沒有秩序。
這個速度的分布曲線正就是由混亂製造出來的！

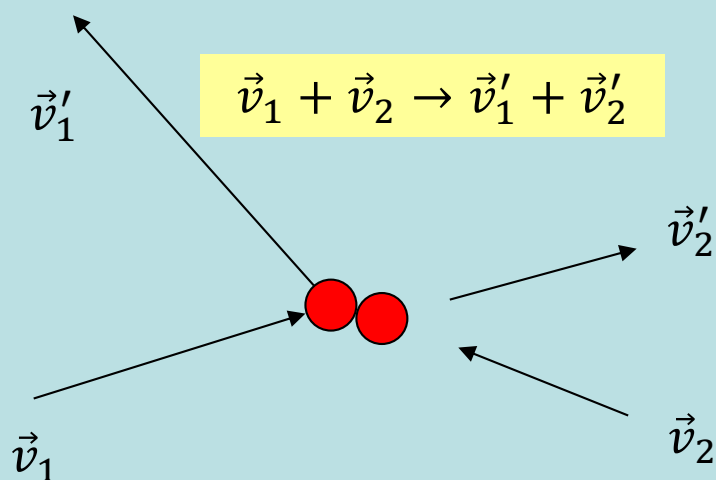
氣體中數目眾多的分子，速度 \vec{v} 各個不同。

如果，在某處、一單位體積內，統計一下速度為特定的 \vec{v} 的分子數目，

寫成一個函數 $f(\vec{v})$ 。這就稱為分子的速度分布。

因為氣體是均勻的，性質在容器內各處都完全一樣。

我們可以合理假設：**速度分佈 $f(\vec{v})$ 與位置無關。**



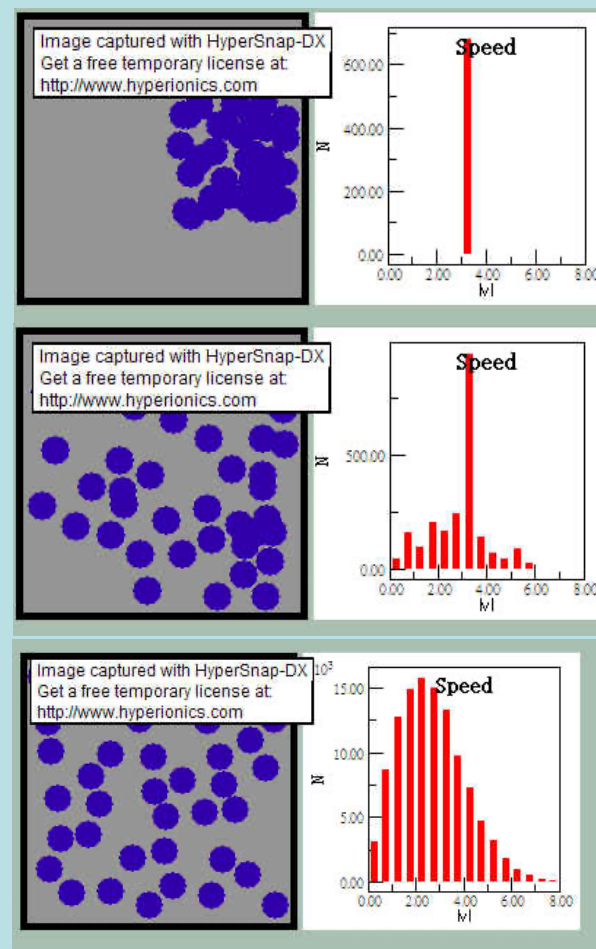
因為分子一直彼此碰撞，碰撞會改變速度。

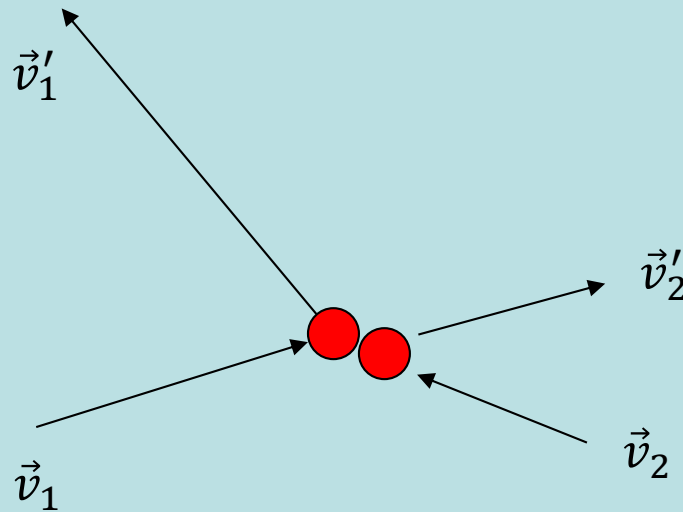
照理講，分子速度分布函數 $f(\vec{v})$ 應該一直在變化，

以上模擬顯示，一開始的確如此，

但一陣子後，分布函數 $f(\vec{v})$ 就穩定於一個同樣的函數，而這時碰撞還在持續。

可以說這個分布函數 $f(\vec{v})$ 是經得起碰撞的試煉。這如何可能呢？





若 $\vec{v}_1 + \vec{v}_2 \rightarrow \vec{v}'_1 + \vec{v}'_2$ 這樣的碰撞發生一次，速度為某 \vec{v}_1 的粒子數 $f(\vec{v}_1)$ 就減一！
這樣的碰撞的發生次數，就正比於在某處，出現速度為 \vec{v}_1, \vec{v}_2 的兩個粒子的機率！

$\propto f(\vec{v}_1)f(\vec{v}_2)$ 此機率正比於該處速度 \vec{v}_1 的粒子數目，乘上 \vec{v}_2 的粒子數目。

但注意：反向碰撞也會發生， $\vec{v}'_1 + \vec{v}'_2 \rightarrow \vec{v}_1 + \vec{v}_2$ 。若發生， $f(\vec{v}_1)$ 就會 +1。

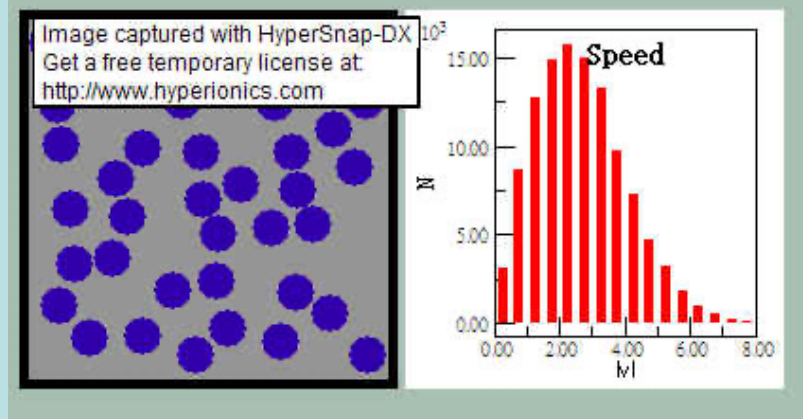
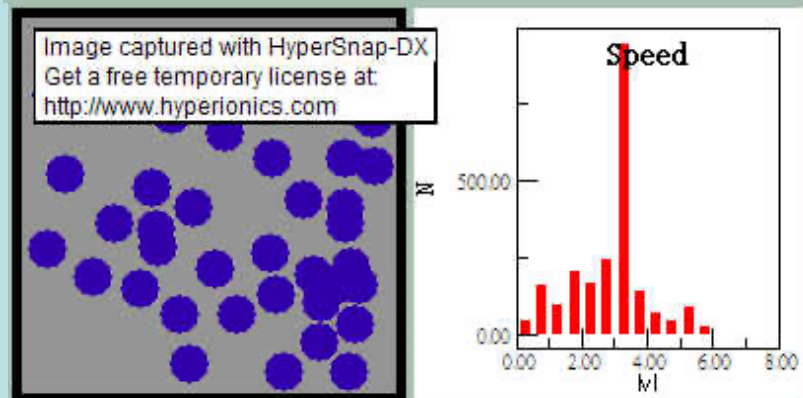
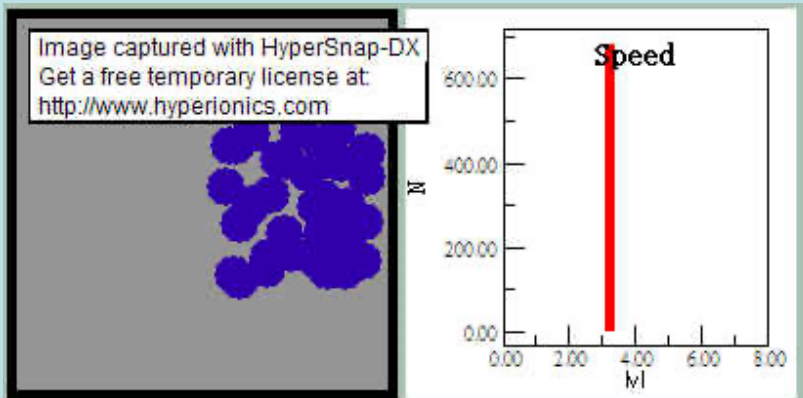
\vec{v}'_1, \vec{v}'_2 碰撞為 \vec{v}_1, \vec{v}_2 的次數 \propto 出現速度分別為 \vec{v}'_1, \vec{v}'_2 兩個粒子的機率： $\propto f(\vec{v}'_1)f(\vec{v}'_2)$

總結以上的討論：對於任一組可能的碰撞過程的速度組合： $\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}'_1, \vec{v}'_2$ ：

如果第一種碰撞發生的次數，洽等於第二種碰撞發生的次數，

那麼分子的速度分佈 $f(\vec{v}_1)$ 就不會改變！

$f(\vec{v}'_1)f(\vec{v}'_2) - f(\vec{v}_1)f(\vec{v}_2) = 0$ 這就是平衡態必須滿足的微觀條件。



$$f(\vec{v}'_1)f(\vec{v}'_2) - f(\vec{v}_1)f(\vec{v}_2) = 0$$

這是平衡態必須滿足的微觀條件，若不滿足，那麼分子的速度分佈 $f(\vec{v}_1)$ 就會繼續改變！

此時 $f(\vec{v}_1 = 300) \gg$ 其他

$\vec{v}_1 (= 300) + \vec{v}_2 \rightarrow \vec{v}'_1 + \vec{v}'_2$ 發生的次數：

$$\propto f(300)f(\vec{v}_2)$$

將遠大於 $\vec{v}'_1 + \vec{v}'_2 \rightarrow \vec{v}_1 (= 300) + \vec{v}_2$ 的次數。

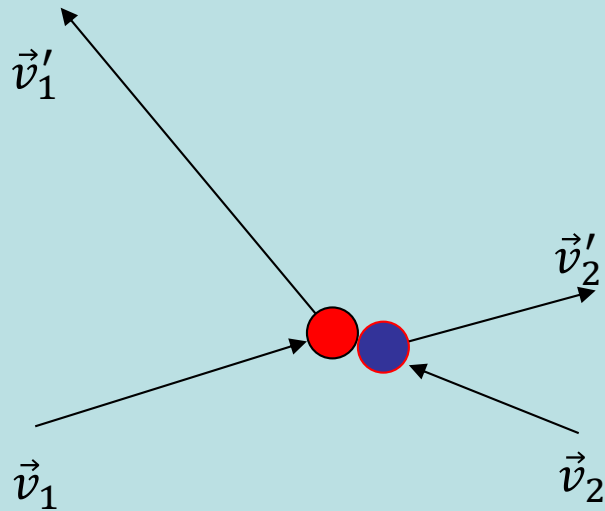
$$\propto f(\vec{v}'_1)f(\vec{v}'_2)$$

$f(\vec{v}_1 = 300)$ 將一直減少，其他則一直增加！

這會一直持續，直到平衡條件被滿足為止！

對於任一組可能的碰撞過程的速度組合： $\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}'_1, \vec{v}'_2$ ： $f(\vec{v}'_1)f(\vec{v}'_2) = f(\vec{v}_1)f(\vec{v}_2)$

你可能覺得這個條件太難達成了，馬克斯威爾可是猜出了答案！



平衡態條件：

$$f(\vec{v}_1) \cdot f(\vec{v}_2) = f(\vec{v}'_1) \cdot f(\vec{v}'_2)$$

可能對於任一組碰撞過程的變量 $\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}'_1, \vec{v}'_2$ 都對嗎？
馬克斯威爾猜出了一個簡單的答案，就是：

$$f(\vec{v}) \sim e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \sim e^{-\frac{KE}{kT}}$$

When the number of pairs of molecules which change their velocities from OA, OB to OA', OB' is equal to the number which change from OA', OB' to OA, OB , then the final distribution of velocity will be obtained, which will not be altered by subsequent exchanges. This will be the case when

$$f_1(a)f_2(b) = f_1(a')f_2(b') \dots\dots\dots(22).$$

Now the only relation between a, b and a', b' is

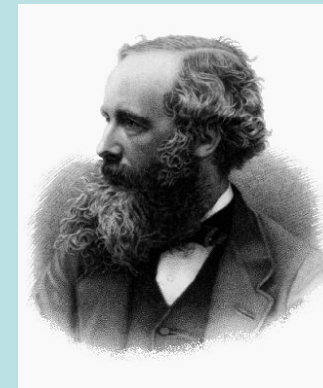
$$M_1a^2 + M_2b^2 = M_1a'^2 + M_2b'^2 \dots\dots\dots(23),$$

whence we obtain

$$f_1(a) = C_1 e^{-\frac{a^2}{\alpha^2}}, f_2(b) = C_2 e^{-\frac{b^2}{\beta^2}} \dots\dots\dots(24),$$

where

$$M_1\alpha^2 = M_2\beta^2 \dots\dots\dots(25).$$



代入馬克斯威爾速度分佈： 可能的碰撞過程的速度組合 $\vec{v}_1, \vec{v}_2, \vec{v}'_1, \vec{v}'_2$ 不能隨便！

$$f(\vec{v}_1) \cdot f(\vec{v}_2) \sim e^{-\frac{mv_1^2}{2kT}} \cdot e^{-\frac{mv_2^2}{2kT}} \sim e^{-\frac{1}{2kT}(mv_1^2 + mv_2^2)}$$

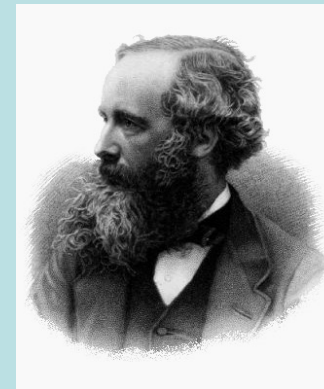
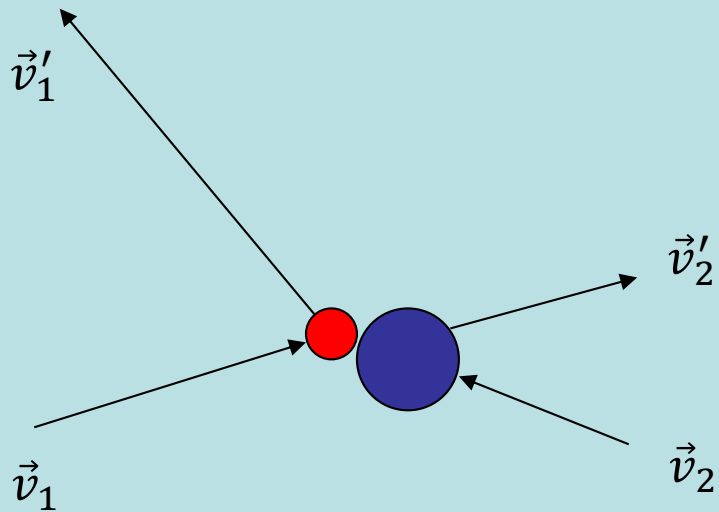
彈性碰撞，能量守恆：
以一維碰撞為例：

$$f(\vec{v}'_1) \cdot f(\vec{v}'_2) \sim e^{-\frac{mv_1'^2}{2kT}} \cdot e^{-\frac{mv_2'^2}{2kT}} \sim e^{-\frac{1}{2kT}(mv_1'^2 + mv_2'^2)}$$

$$(mv_1^2 + mv_2^2) = (mv_1'^2 + mv_2'^2)$$

因此對於Maxwell 速率分佈，平衡態條件永成立！

$$f(\vec{v}_1) \cdot f(\vec{v}_2) = f(\vec{v}'_1) \cdot f(\vec{v}'_2)$$



When the number of pairs of molecules which change their velocities from OA, OB to OA', OB' is equal to the number which change from OA', OB' to OA, OB , then the final distribution of velocity will be obtained, which will not be altered by subsequent exchanges. This will be the case when

$$f_1(a)f_2(b) = f_1(a')f_2(b') \dots\dots\dots(22).$$

Now the only relation between a, b and a', b' is

$$M_1a^2 + M_2b^2 = M_1a'^2 + M_2b'^2, \dots\dots\dots(23),$$

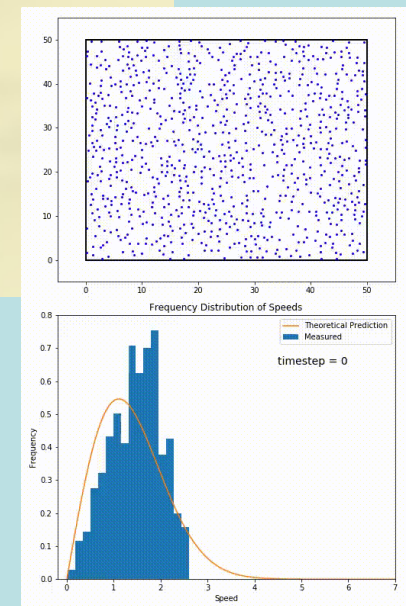
whence we obtain

$$f_1(a) = C_1 e^{-\frac{a^2}{\alpha^2}}, f_2(b) = C_2 e^{-\frac{b^2}{\beta^2}} \dots\dots\dots(24),$$

where

$$M_1\alpha^2 = M_2\beta^2 \dots\dots\dots(25).$$

在個體不斷變化下，整體仍維持不變。
 在微觀不斷變化下，巨觀仍維持不變。
 這就是熱平衡的本質。





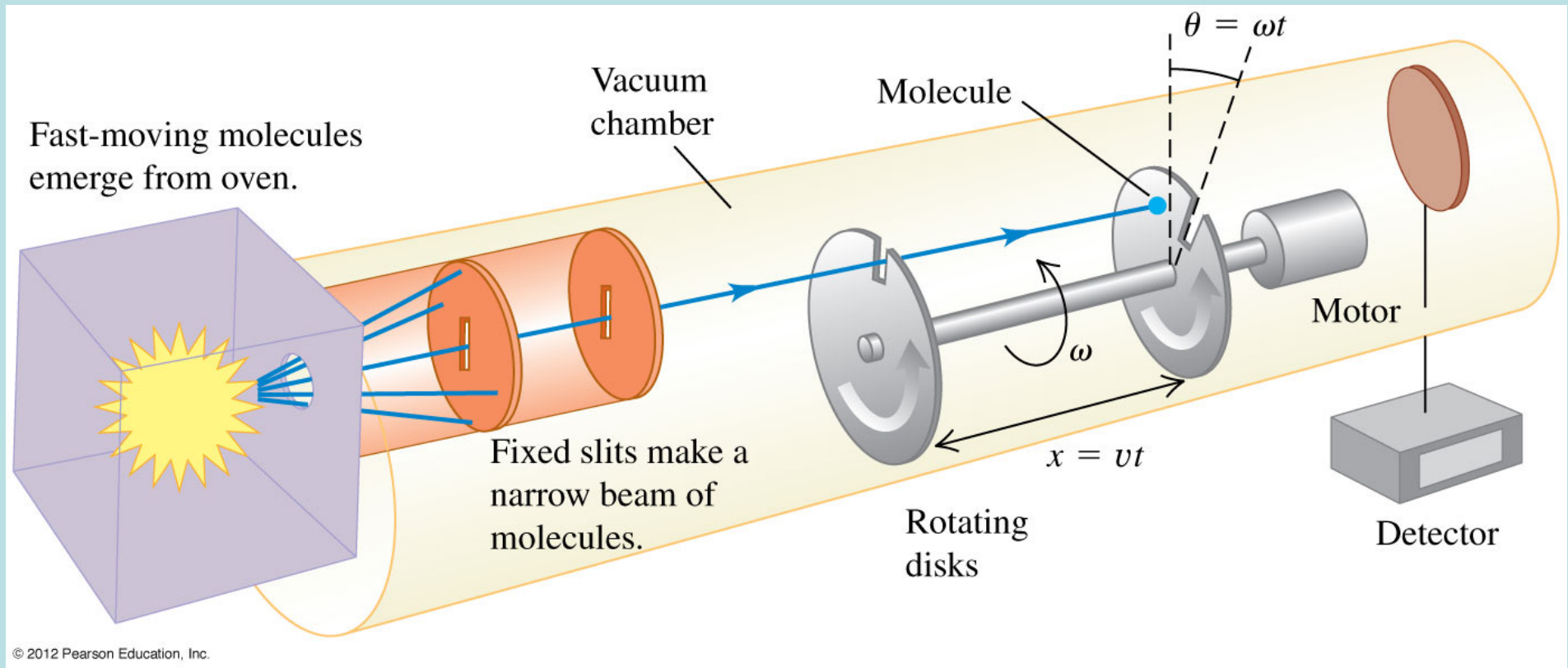
自然界的冷熱變化，就是一個以平衡為目標的過程

馬克思威爾從數學的角度思考這個問題，他得到一個驚人的答案。一般來說，在不斷碰撞之下，分子速度分布的確會變。若把變化率寫成數學式子，你會發現當速度分布滿足一定條件時，變化率等於零，也就是即使碰撞繼續發生，總體速度分布卻是不變的。在碰撞中，有的分子速度增加，有的分子速度減小，但每一個速度區間內，遷出的與遷入的數目若恰好抵消，那麼每一區間內的分子數就不隨時間而改變了。針對氣體，馬克思威爾解出了滿足此條件的分布，這自然就被稱為馬克思威爾速度分布。

這個分布通常表示為各個速度區間的分子數目，圖形像一個突起的鐘形曲線。曲線的最高點就大致對應於平均速度、也就是氣體的溫度。可見越熱的氣體，最高點越向右移，顯示平均速度就越快。令人驚訝的是分布與分子的化學性質完全無關。只要考慮了分子的質量差異之後，易燃的氫氣、與遲鈍的氮氣的速度分布，竟然完全一樣。如此簡單的結果，可說是人類科學進展的一個里程碑。每一個溫度，就對應一個平均速度值。而每一個平均速度值，就對應出一個馬克思威爾分布。所以溫度，從微觀來說，本質上就是一個對應的馬克思威爾速度分布。

馬克思威爾得到肯定的答案！

這是真實可以測量的。

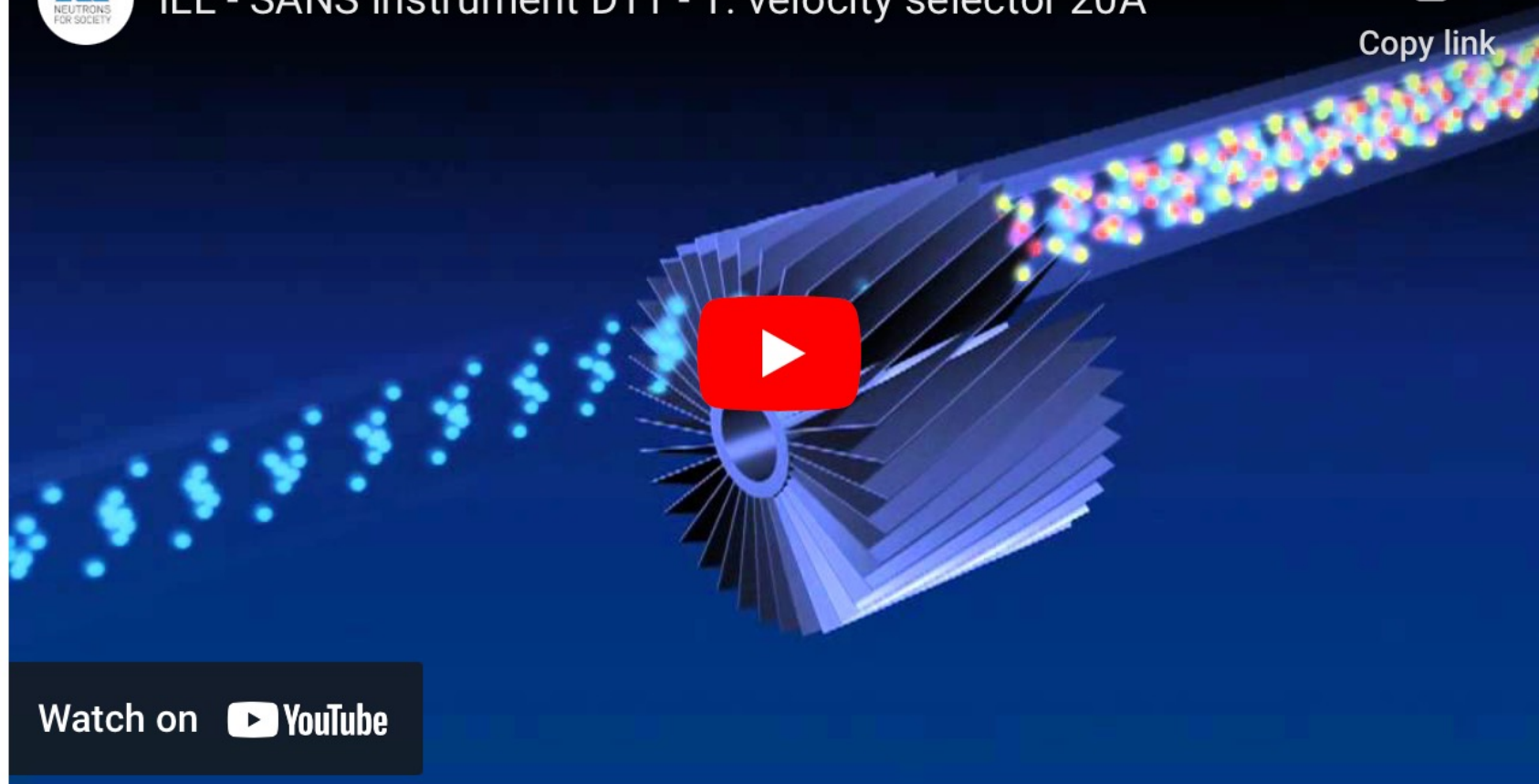




ILL - SANS instrument D11 - 1. velocity selector 20Å



Copy link



Watch on  YouTube

Fractions of Molecules in an Ideal Gas with Speeds Less Than Various Multiples of v_{rms}

TABLE 18.2

v/v_{rms}	Fraction
0.20	0.011
0.40	0.077
0.60	0.218
0.80	0.411
1.00	0.608
1.20	0.771
1.40	0.882
1.60	0.947
1.80	0.979
2.00	0.993

有了這個速率分布，我就能算動能的平均值。

以在一維空間中的自由粒子的運動為例，在溫度為 T 的環境，

粒子運動速率為 v 的分佈 $f(v)$ 正比於 $\propto e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$

動能的平均值：

粒子的總數目。粒子的動能。粒子的數目。

$$\left\langle \frac{1}{2}mv^2 \right\rangle_{\text{av}} = \frac{1}{\int_0^{\infty} dv \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}}} \int_0^{\infty} \frac{1}{2}mv^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2kT}} \cdot dv = \frac{1}{2}kT$$

定義一個新的符號： $\beta \equiv \frac{1}{kT}$

$$\frac{1}{\int_0^\infty dv' \cdot e^{-\frac{mv'^2}{2}\beta}} \int_0^\infty dv \cdot \frac{1}{2} mv^2 \cdot e^{-\frac{mv^2}{2}\beta} = -\frac{1}{\int_0^\infty dv' \cdot e^{-\frac{mv'^2}{2}\beta}} \frac{\partial}{\partial \beta} \int_0^\infty dv \cdot e^{-\frac{mv^2}{2}\beta}$$

分子積分中的 mv^2 可以由對 β 的微分得到！

注意分子與分母中的積分是一樣的，因此可寫成對數的微分：

$$= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \int_0^\infty dv \cdot e^{-\frac{mv^2}{2}\beta}$$

$$\frac{\partial}{\partial x} \ln f = \frac{1}{f} \cdot \frac{df}{dx}$$

接著變換變數：

$$x \equiv \sqrt{\frac{m\beta}{2}} v$$

$$dv \equiv \sqrt{\frac{2}{m\beta}} dx$$

如此，注意式中的 β 可以與積分分離。
積分可以不用算。

$$\begin{aligned} &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sqrt{\frac{2}{m\beta}} \int_0^\infty dx \cdot e^{-x^2} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \left[\ln \sqrt{\frac{1}{\beta}} + \ln \sqrt{\frac{2}{m}} \int_0^\infty dx \cdot e^{-x^2} \right] \\ &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln \sqrt{\frac{1}{\beta}} = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial \beta} \ln \beta = \frac{1}{2} \frac{1}{\beta} = \frac{1}{2} kT \end{aligned}$$

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

這是一維空間的動能平均值。

$$\langle v_x^2 \rangle_{\text{avg}} = \langle v_y^2 \rangle_{\text{avg}} = \langle v_z^2 \rangle_{\text{avg}}$$

$$\langle v_x^2 \rangle_{\text{avg}} = \frac{1}{3} \langle v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \rangle_{\text{avg}} = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle_{\text{avg}}$$

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

在三度空間，每一個維度的動能平均值應該是相等的。

壓力與溫度原來都是同一個微觀量的統計結果:動能平均。

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

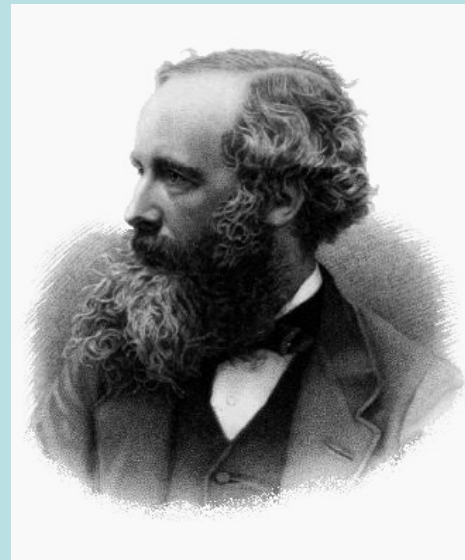


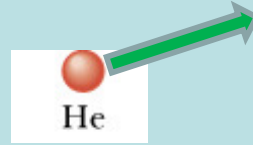
$$PV = NkT = nRT$$

$$N = nN_A$$

$$kN_A = R$$

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

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

由速度分佈 $f(\vec{v})$ 寫出速率分佈 $f(v)$:

Maxwell 速率分佈 Distribution

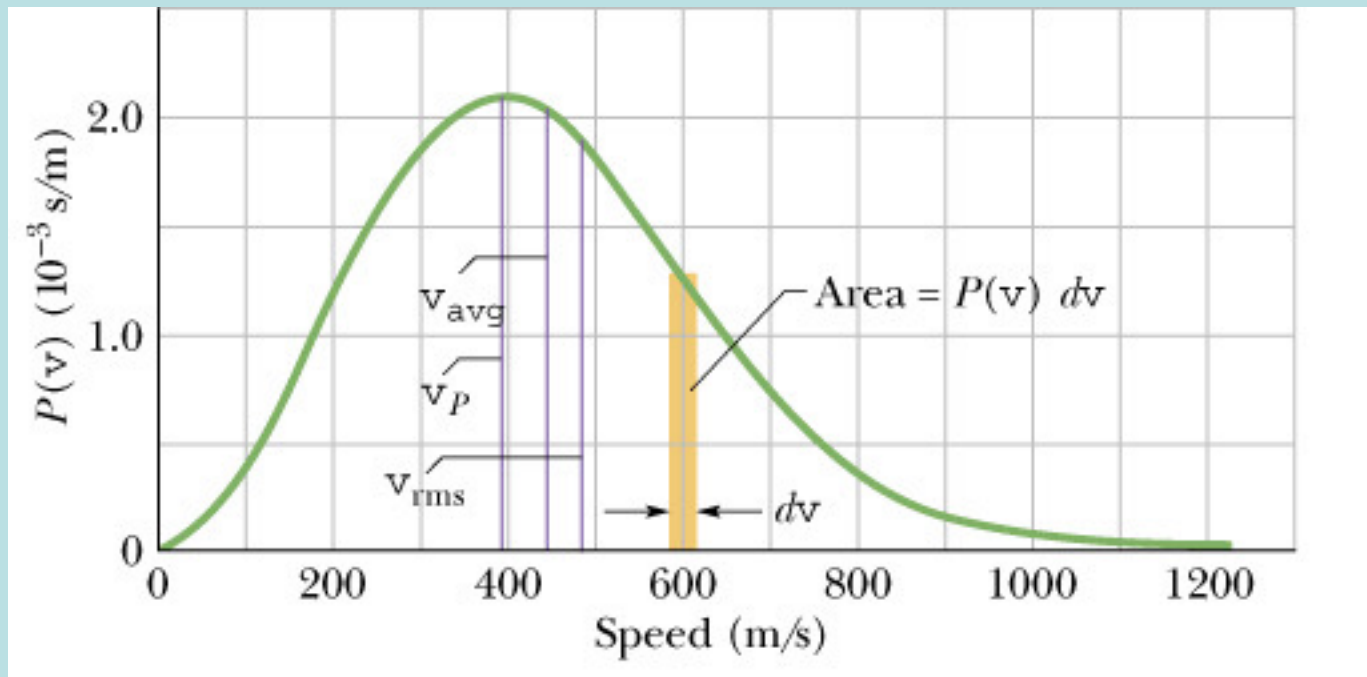
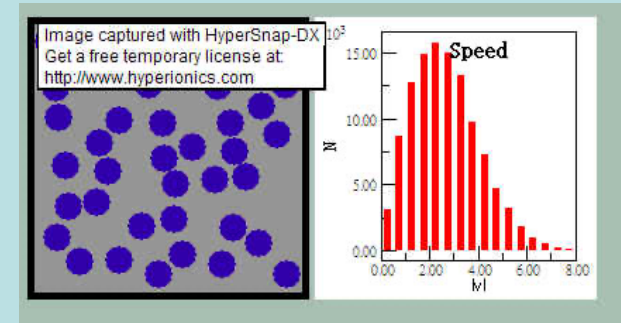
在一單位體積內，速率為特定的 v 的分子數目：

$$f(v) = N \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

$\propto v^2$ $e^{-\frac{E}{kT}}$

三度空間效應

Boltzmann Factor



完全的混亂反而造成可預測的秩序

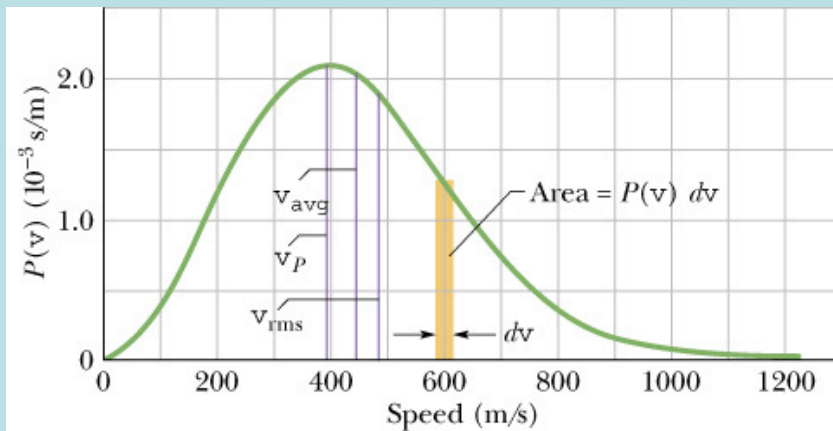
粒子的速率分佈密度 Distribution Density

$$f(v) = N \cdot 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

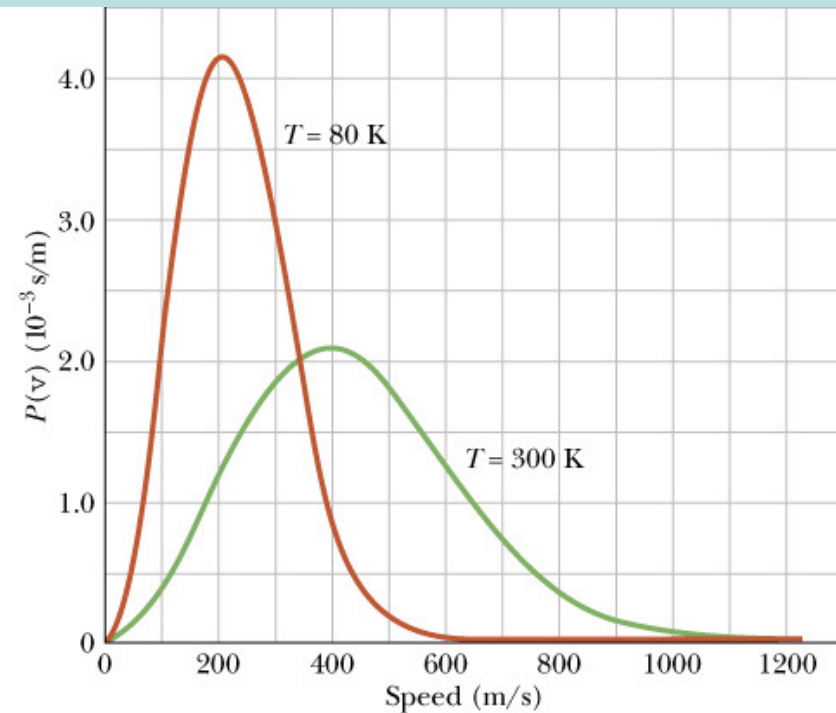
溫度升高，分佈會往高速部分移動。

$f(v) \cdot dv$ 粒子的速率在 v 與 $v + dv$ 之間的數目。

$\int_{v_1}^{v_2} f(v) \cdot dv$ 粒子的速率在 v_1 與 v_2 之間的數目。



(a)



(b)

$$v_P = \sqrt{\frac{2kT}{m}}$$

$$v_{\text{avg}} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$$



自然界的冷熱變化，就是一個以平衡為目標的過程

馬克思威爾從數學的角度思考這個問題，他得到一個驚人的答案。一般來說，在不斷碰撞之下，分子速度分布的確會變。若把變化率寫成數學式子，你會發現當速度分布滿足一定條件時，變化率等於零，也就是即使碰撞繼續發生，總體速度分布卻是不變的。在碰撞中，有的分子速度增加，有的分子速度減小，但每一個速度區間內，遷出的與遷入的數目若恰好抵消，那麼每一區間內的分子數就不隨時間而改變了。針對氣體，馬克思威爾解出了滿足此條件的分布，這自然就被稱為馬克思威爾速度分布。

這個分布通常表示為各個速度區間的分子數目，圖形像一個突起的鐘形曲線。曲線的最高點就大致對應於平均速度、也就是氣體的溫度。可見越熱的氣體，最高點越向右移，顯示平均速度就越快。令人驚訝的是分布與分子的化學性質完全無關。只要考慮了分子的質量差異之後，易燃的氫氣、與遲鈍的氮氣的速度分布，竟然完全一樣。如此簡單的分布，可說是人類科學進展的一個里程碑。每一個溫度，就對應一個平均速度值。而每一個平均速度值，就對應出一個馬克思威爾分布。所以溫度，從微觀來說，本質上就是一個對應的馬克思威爾速度分布。

將三個方向的動能平均加總：

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

與前面得到的結果一致。

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

$$N = nN_A$$

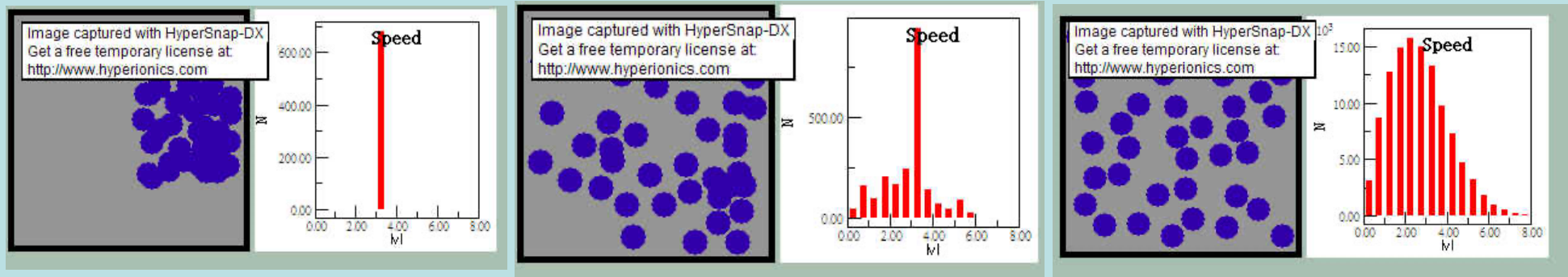
$$mN_A = M$$

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。

另一個不用算積分的論證法：

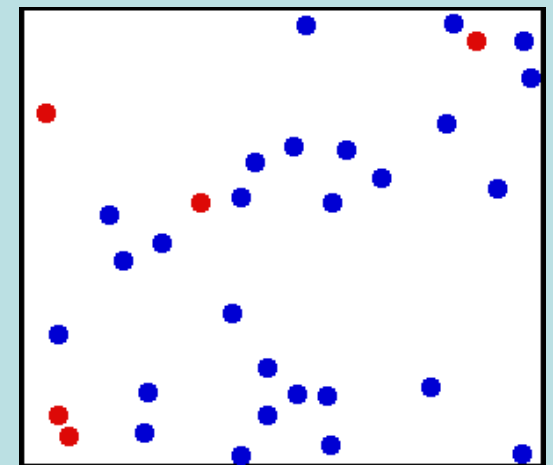


粒子的碰撞推動了平衡態的達成！

碰撞將狀態搞亂，到達平衡態後，巨觀不再改變，雖然微觀下，繼續碰撞。

不斷地被弄亂之下如何能夠維持不變、不亂？

已經足夠亂的狀態就不怕越來越亂了！



平衡態就是足夠亂而碰撞無法使之更亂的狀態。

辦公桌凌亂 有助思緒清晰



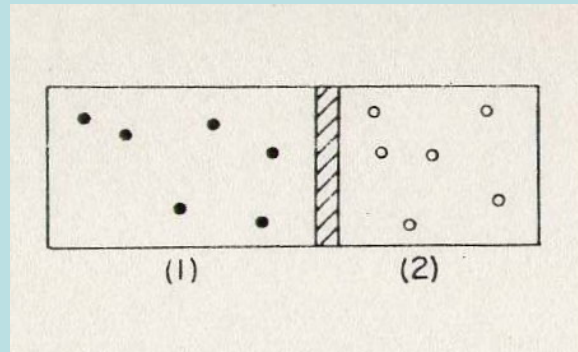
施翹·編譯

有人稱乾淨的辦公桌有助升遷，讓許多忙碌的上班族，為了保持辦公桌的整潔傷透腦筋。但德國一項研究卻發現，凌亂的辦公桌有助人簡化思緒。該研究讓受試者在雜亂的櫃台、書桌等環境下進行測試，發現受試者的思考模式反而變得簡單，思緒也更加透徹。舉例來說，現代物理學之父、《相對論》的創立者愛因斯坦，他的書桌就以凌亂著稱。

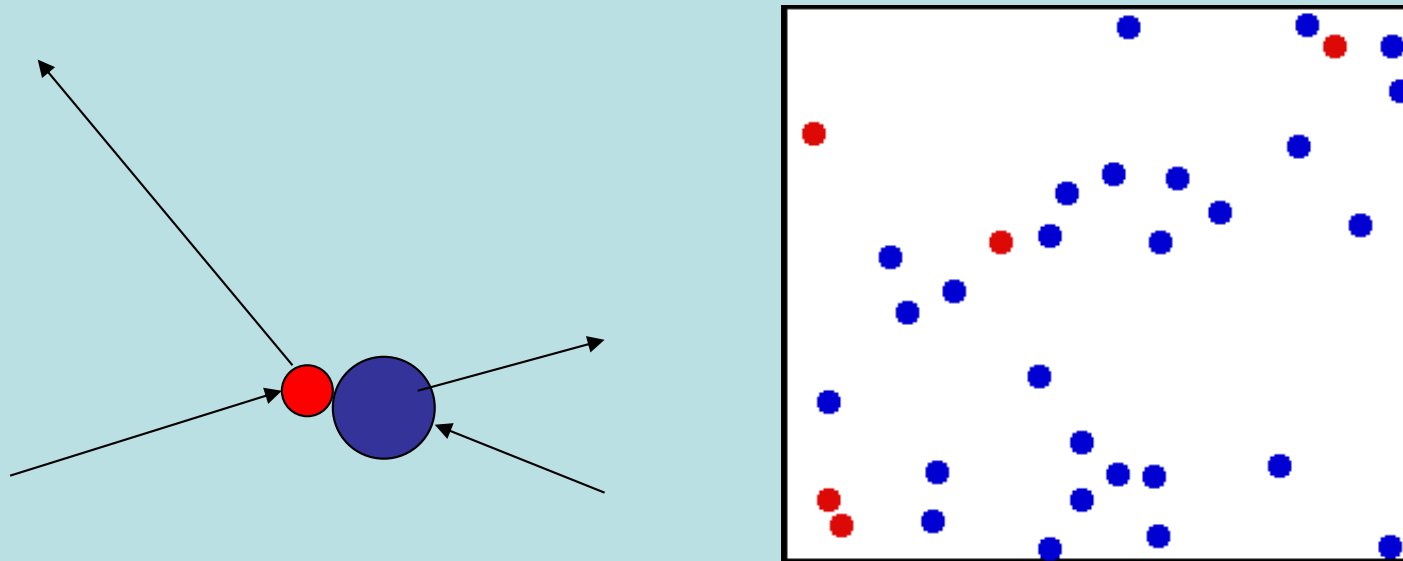


甚麼是亂？足夠亂在數學上如何描述？

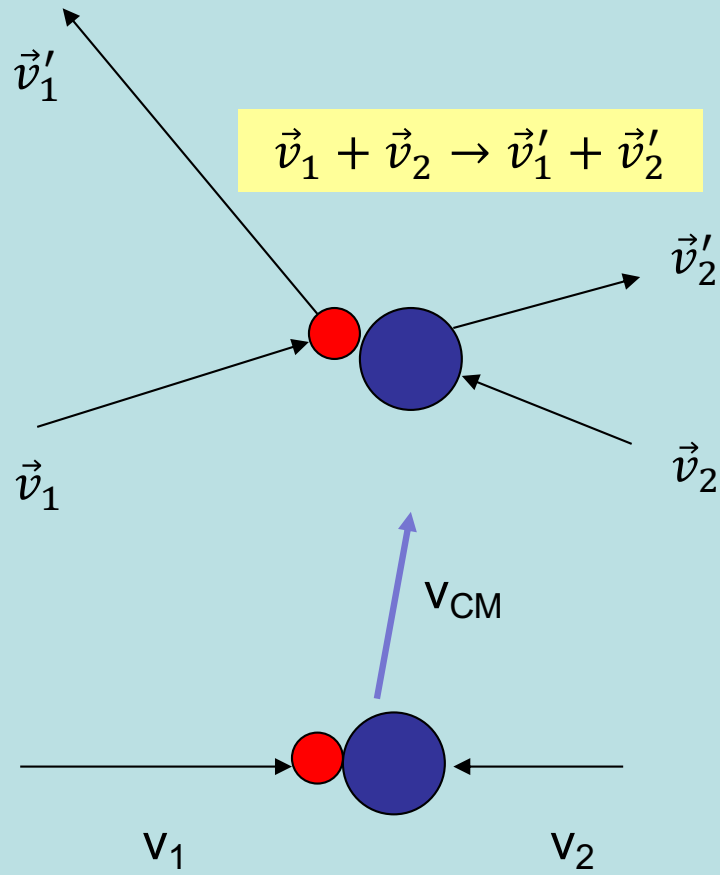
簡化版的平衡態條件，或稱足夠亂條件：



混合溫度不同的兩種氣體1號與2號，透過粒子碰撞趨近熱平衡：
平衡態就是足夠亂而碰撞無法使之更亂的狀態。



I



如何把碰撞造成的亂寫成一個定量的表示呢？

亂的意思就是可能性很多、物理量變得無法預料！

考慮氣體1號分子與氣體2號分子的碰撞。

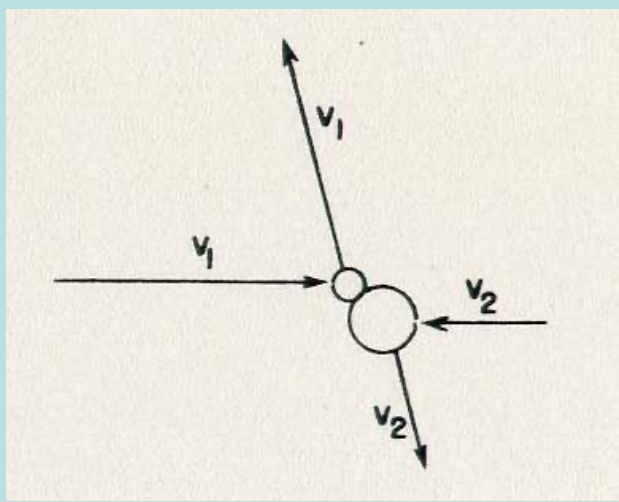


若取質心系統，粒子會以相反方向對撞。

因為動量與能量要同時守恆：

質點的前後速率不變！

碰撞會任意隨機改變相對速度的方向。



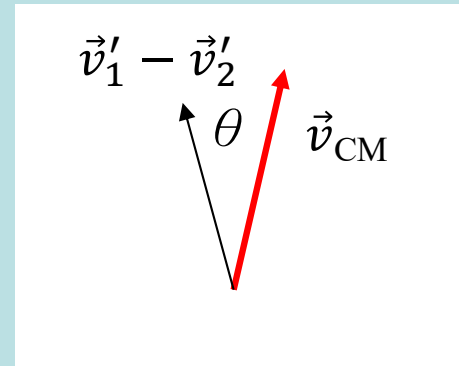
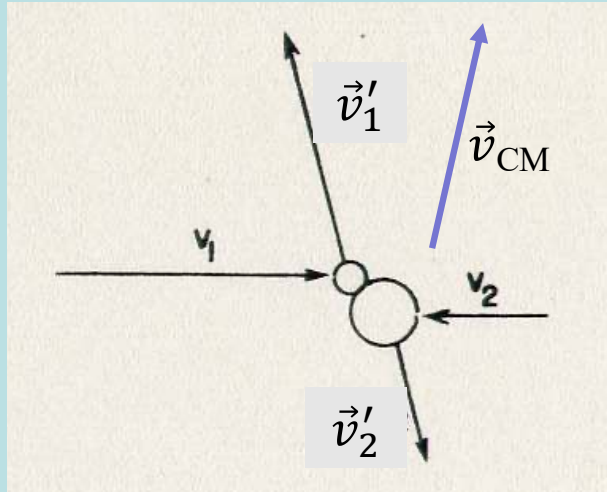
碰撞後粒子飛向任一個方向的機率必須相等！

碰撞造成的亂使相對速度的方向變得無法預料！

碰撞造成的亂使相對速度的方向變得無法預料！

Maxwell選取質心速度 \vec{v}_{CM} 與相對速度 $\vec{v}'_1 - \vec{v}'_2$ 之間的夾角 θ 來表示這個方向！

這樣選的好處是，相對速度與 \vec{v}_{CM} 與相對速度 $\vec{v}'_1 - \vec{v}'_2$ ，都與觀察座標系無關，



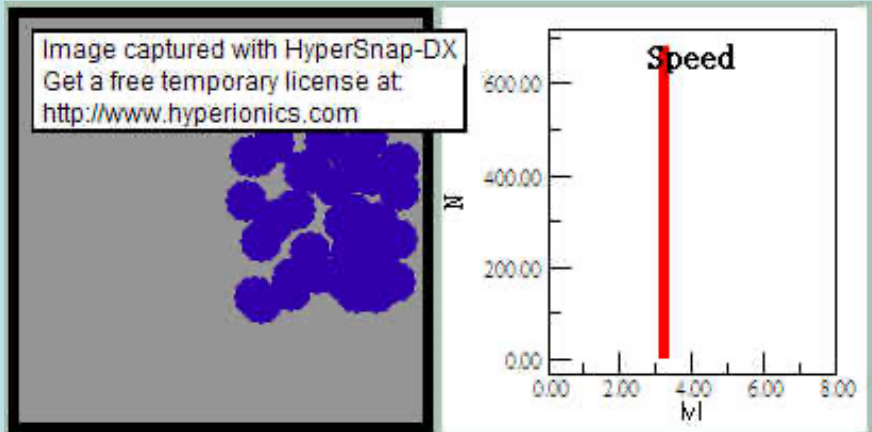
碰撞後， θ 應該是 $0^\circ - 180^\circ$ 任一角度都有相等的可能性，也就是相等的機率。

$\cos \theta$ 的機率平均為零：

$$\langle \cos \theta \rangle_{\text{average}} \propto \sum_{\theta} \cos \theta \propto \int_0^{\pi} d\theta \cdot \cos \theta = \sin \theta \Big|_0^{\pi} = 0$$

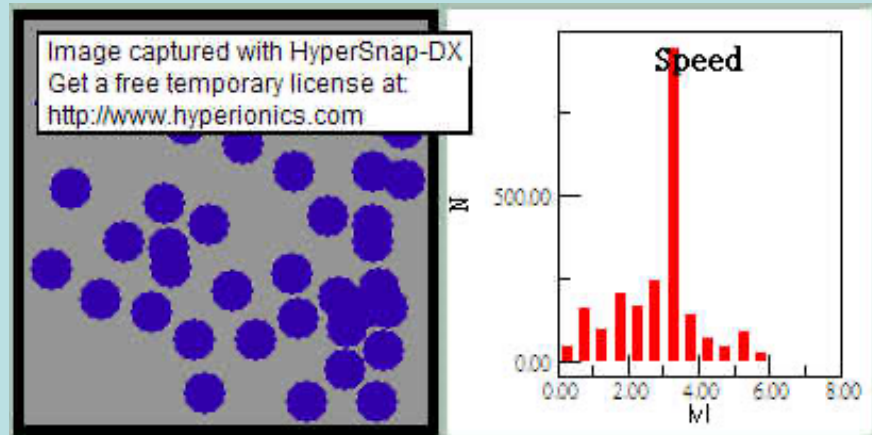
$$\langle (\vec{v}'_1 - \vec{v}'_2) \cdot \vec{v}_{\text{CM}} \rangle_{\text{average}} \propto \langle \cos \theta \rangle_{\text{average}} = 0$$

方向完全無法預料，等於：平均來說，質心速度 \vec{v}_{CM} 與相對速度 $\vec{v}'_1 - \vec{v}'_2$ 的內積為零。



如果粒子的運動很整齊，
相對速度與質心速度會一直幾乎同向：

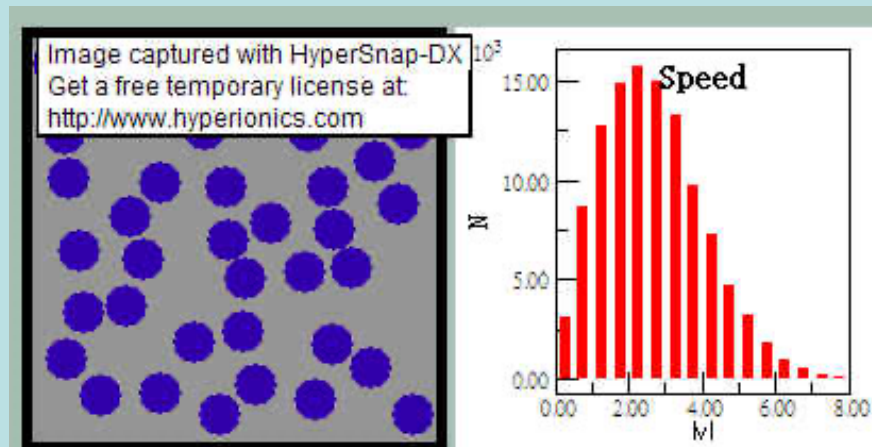
$$\langle (\vec{v}'_1 - \vec{v}'_2) \cdot \vec{v}_{CM} \rangle_{\text{average}} \propto \langle \cos \theta \rangle_{\text{average}} \neq 0$$



當相對速度的方向與質心速度方向完全無關：

$$\langle (\vec{v}'_1 - \vec{v}'_2) \cdot \vec{v}_{CM} \rangle_{\text{average}} \propto \langle \cos \theta \rangle_{\text{average}} = 0$$

此時就是足夠亂，就是對方向完全無法預料！



碰撞造成粒子方向變亂，會迫使以下的條件漸漸成立：

$$\langle (\vec{v}_1 - \vec{v}_2) \cdot \vec{v}_{\text{CM}} \rangle_{\text{average}} \propto \langle \cos \theta \rangle_{\text{average}} = 0$$

因為碰撞會使粒子的運動方向混亂！

等到狀態足夠亂，碰撞就不能再搞得更亂了！

如果在容器內隨便挑兩個粒子，

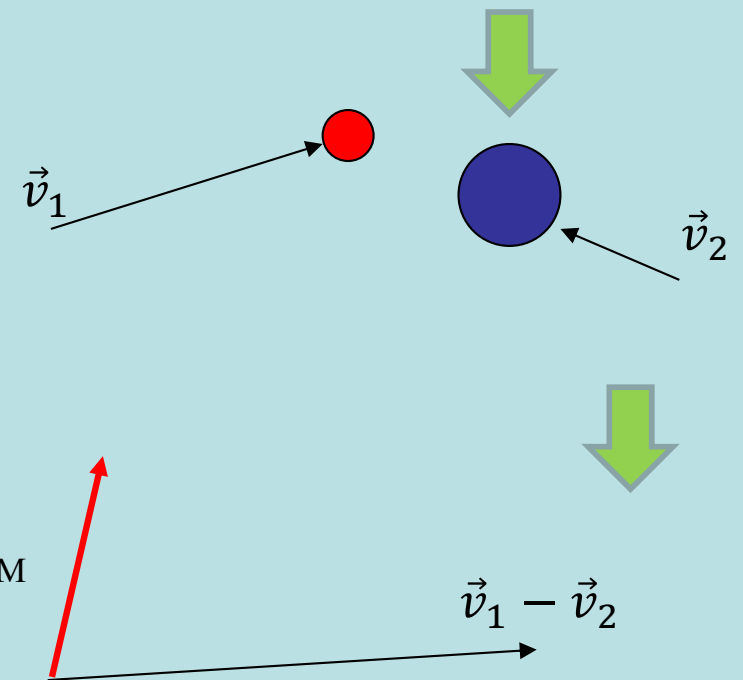
隨機抽樣的兩個粒子相對速度，平均來說，應該滿足碰撞造成的亂的條件，

III-2

重覆取樣許多許多次後平均，

$$\langle (\vec{v}_1 - \vec{v}_2) \cdot \vec{v}_{\text{CM}} \rangle_{\text{average}} = 0$$

這是氣體內的兩種分子處於平衡態該滿足的條件！



兩種氣體的分子在平衡態時滿足的分布條件

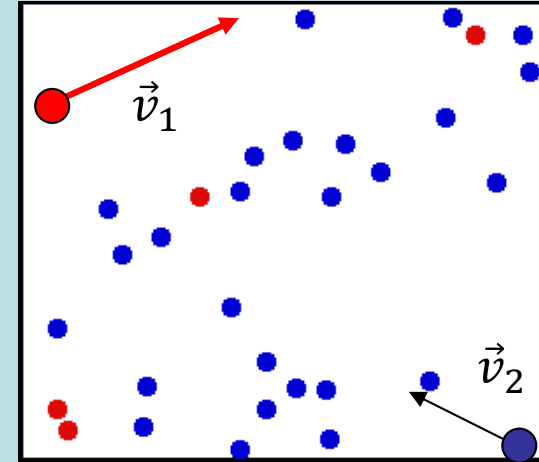
分布條件 $\langle (\vec{v}_1 - \vec{v}_2) \cdot \vec{v}_{\text{CM}} \rangle_{\text{average}} = 0$

$$\left\langle (\vec{v}_1 - \vec{v}_2) \cdot \frac{m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2}{m_1 + m_2} \right\rangle_{\text{av}} = 0$$

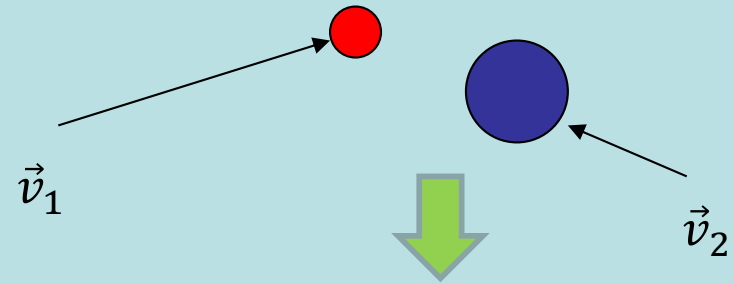
$$\langle m_1 v_1^2 - m_2 v_2^2 + (m_1 - m_2) \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \rangle_{\text{av}} = 0$$

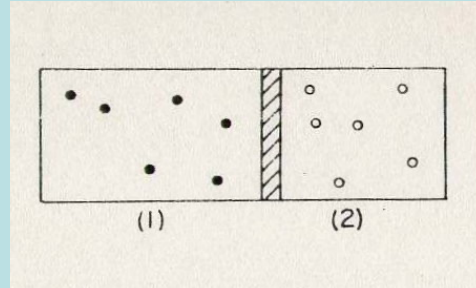
$$\langle m_1 v_1^2 \rangle_{\text{av}} - \langle m_2 v_2^2 \rangle_{\text{av}} = 0$$

$$\langle m_1 v_1^2 \rangle_{\text{av}} = \langle m_2 v_2^2 \rangle_{\text{av}}$$



$$\langle \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 \rangle_{\text{av}} = 0$$





兩種氣體平衡時，分子的動能平均相等 微觀

$$\langle m_1 v_1^2 \rangle_{\text{av}} = \langle m_2 v_2^2 \rangle_{\text{av}}$$

兩種氣體平衡時，溫度相等 巨觀

$$T_1 = T_2$$

$$\left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle_{\text{av}} \sim T \quad \text{氣體分子動能平均值就是溫度的微觀解釋！}$$

為方便起見，假設兩者成正比，且選擇比例常數為 $3k$ ：

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

k 是 Boltzmann Constant

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

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

壓力與溫度原來都是同一個微觀量的統計結果:動能平均。

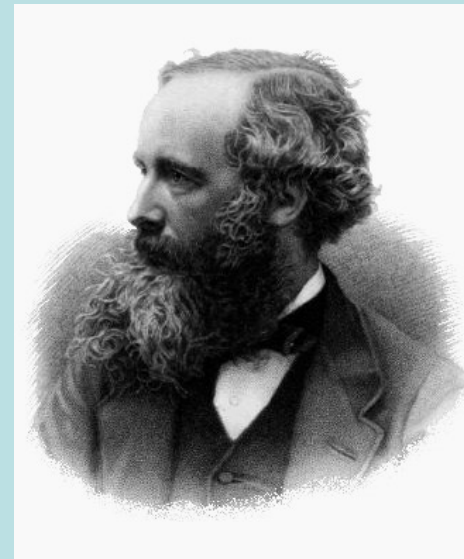


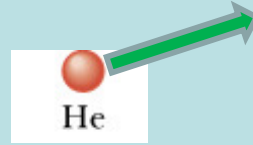
$$PV = NkT = nRT$$

$$N = nN_A$$

$$kN_A = R$$

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：

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

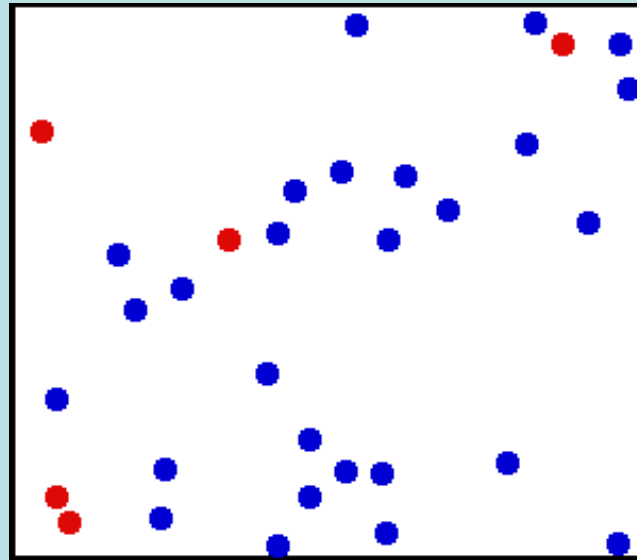
導出了內能

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

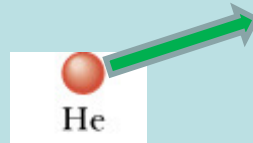
理想氣體的性質為何如此簡單而普遍？

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

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



答案：因為所有稀薄氣體都是一羣不斷運動碰撞的自由牛頓粒子！



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

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

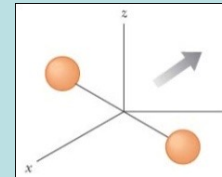
單原子分子組成的理想氣體

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



雙原子分子組成的理想氣體

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



多原子分子組成的理想氣體

$$c_V = 3R$$

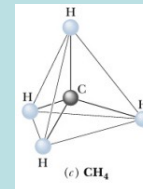
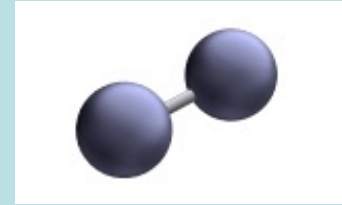


Table 19.1 Molar Heat Capacities of Gases at Low Pressure

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 ₂	20.42	28.74	8.32	1.41
	N ₂	20.76	29.07	8.31	1.40
	O ₂	20.85	29.17	8.31	1.40
	CO	20.85	29.16	8.31	1.40
Polyatomic	CO ₂	28.46	36.94	8.48	1.30
	SO ₂	31.39	40.37	8.98	1.29
	H ₂ S	25.95	34.60	8.65	1.33

如果氣體是由雙原子分子構成

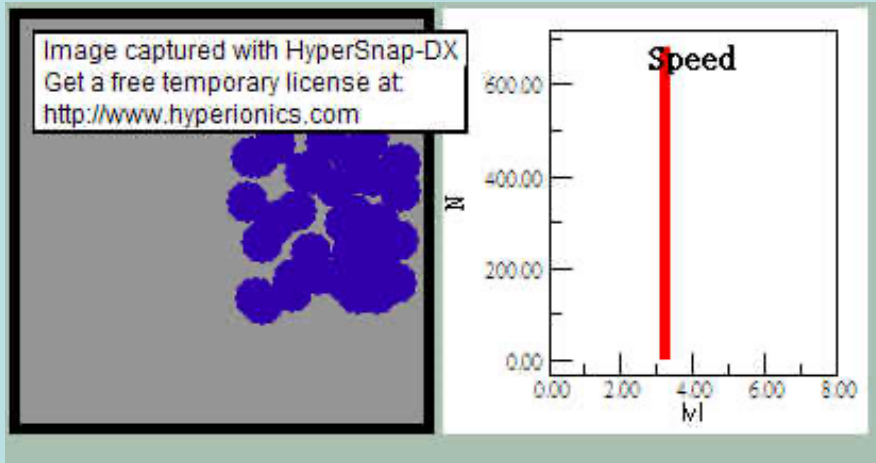


$$c_V = \frac{5}{2}R$$

$$E_{\text{int}} = \frac{5}{2}nRT > \frac{3}{2}nRT$$

內能比同溫度的單原子分子氣體高，哪裡來的呢？

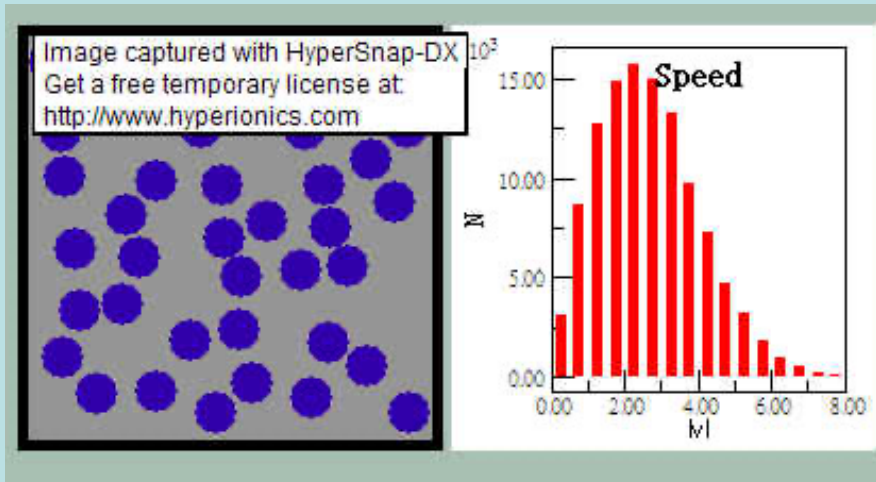
重新再看一次理想氣體達成平衡的過程！



$$\left\langle \frac{1}{2} m v_y^2 \right\rangle_{av} = \left\langle \frac{1}{2} m v_z^2 \right\rangle_{av} = 0$$

$$\left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle_{av} \neq 0$$

即使一開始相對速度的方向是單一的，經過多次碰撞後就會被**強迫分散**。

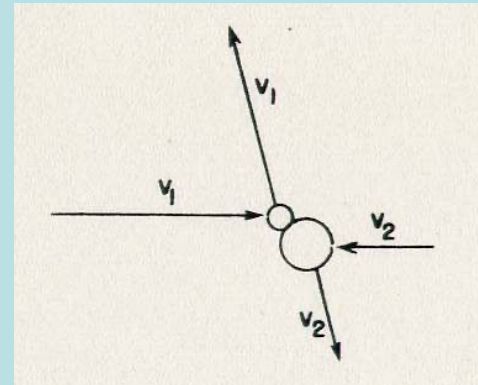


$$\left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle_{av} = \left\langle \frac{1}{2} m v_y^2 \right\rangle_{av} = \left\langle \frac{1}{2} m v_z^2 \right\rangle_{av} = \frac{1}{2} kT$$

沿單一方向的分子運動是無法維持的，分子碰撞會將動能分配到其他的的方向！

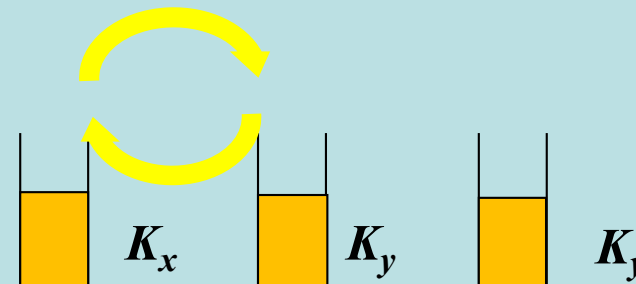
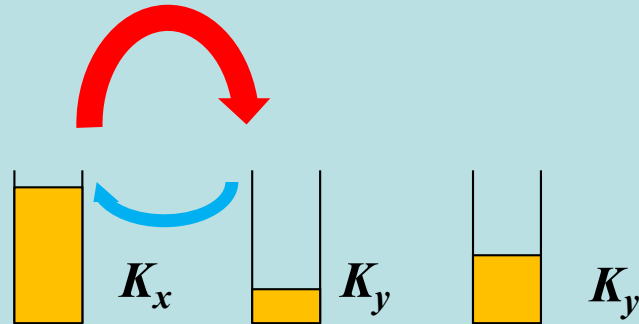
$$\left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle_{av} = \frac{3}{2} kT$$

$$\left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle_{av} = \left\langle \frac{1}{2} m v_y^2 \right\rangle_{av} = \left\langle \frac{1}{2} m v_z^2 \right\rangle_{av} = \frac{1}{2} kT$$



如果把沿 x 軸， y 軸， z 軸運動的動能視為個別的儲存能量的方式，
碰撞造成這三個方式彼此之間頻繁能量交換，

以上的結果暗示，到達平衡時每一個方式會平均地得到相等的能量： $\frac{1}{2} kT$ 。



在碰撞中，能量從能量較多的模式
移轉到能量較低的模式，發生的機
會會比反過來的移轉來得頻繁！

直到兩者能量相等，基於對稱，來
回的移轉機會就會相等，能量的移
轉恰好抵消，於是達到平衡！

同樣的道理也適用於雙原子分子的碰撞

雙原子分子除了可以平移，還可以旋轉！



碰撞後分子一般來說會開始旋轉

沒有旋轉的雙原子分子氣體，並不是處於平衡態！

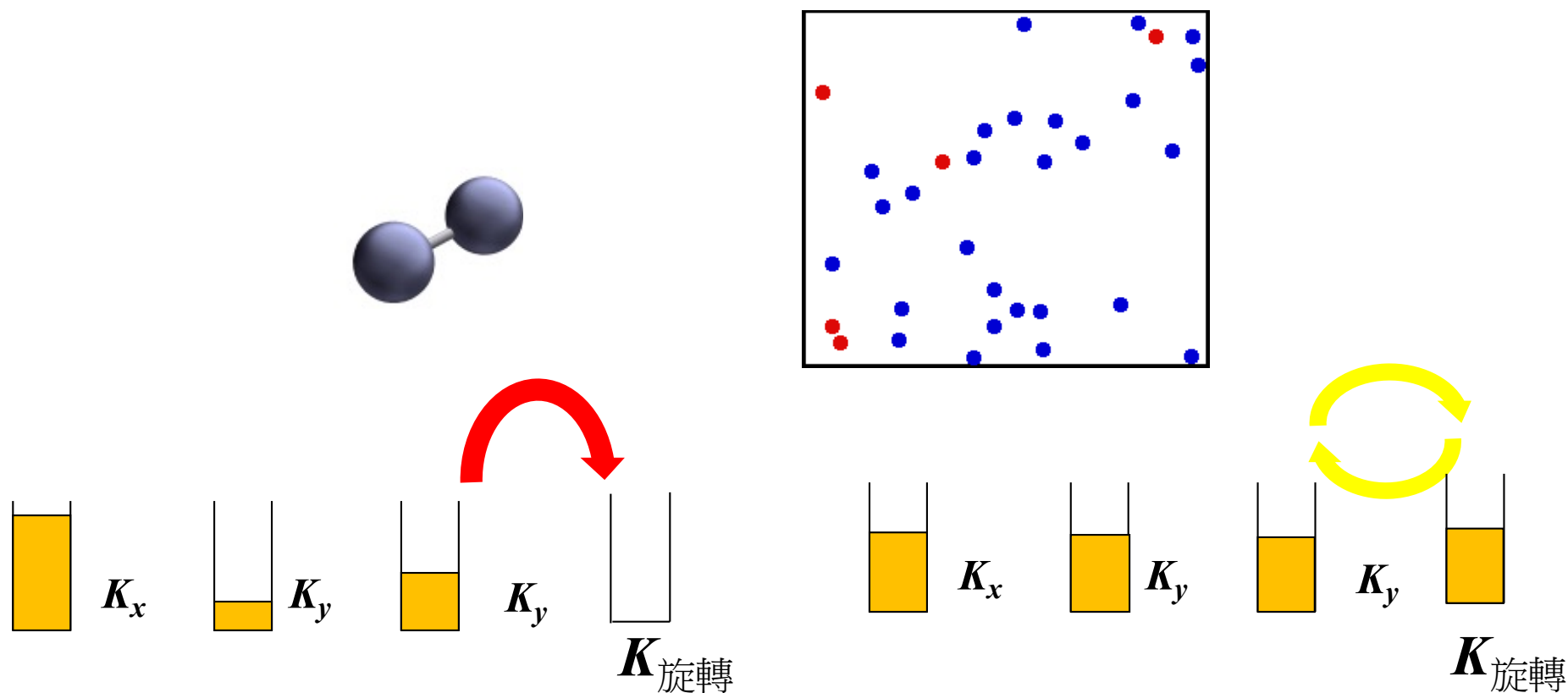
移動動能會透過碰撞轉換為轉動動能！

在碰撞後，有機率會產生的能量，在平衡態時不能為零！



雙原子分子除了可以平移，還可以旋轉！

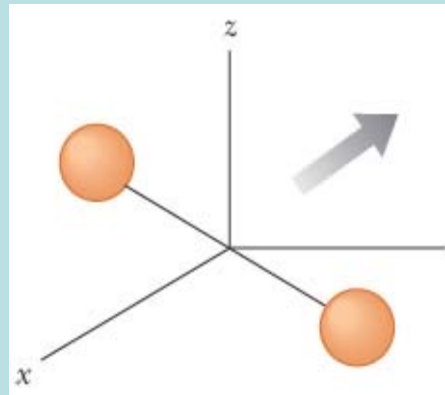
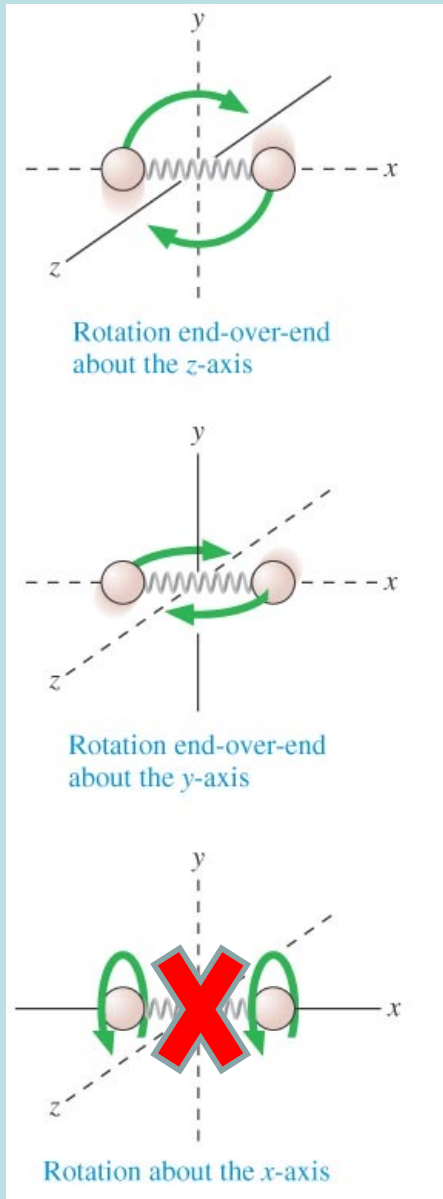
大膽假設，平衡時每一個可能的轉動動能平均也會得到相等的能量： $\frac{1}{2}kT$ 。



$$\left\langle \frac{1}{2}mv_x^2 \right\rangle_{av} = \left\langle \frac{1}{2}mv_y^2 \right\rangle_{av} = \left\langle \frac{1}{2}mv_z^2 \right\rangle_{av} = \left\langle \frac{1}{2}I\omega^2 \right\rangle_{av} = \frac{1}{2}kT$$

這樣才是不會再變化的平衡態。

雙原子分子的內能



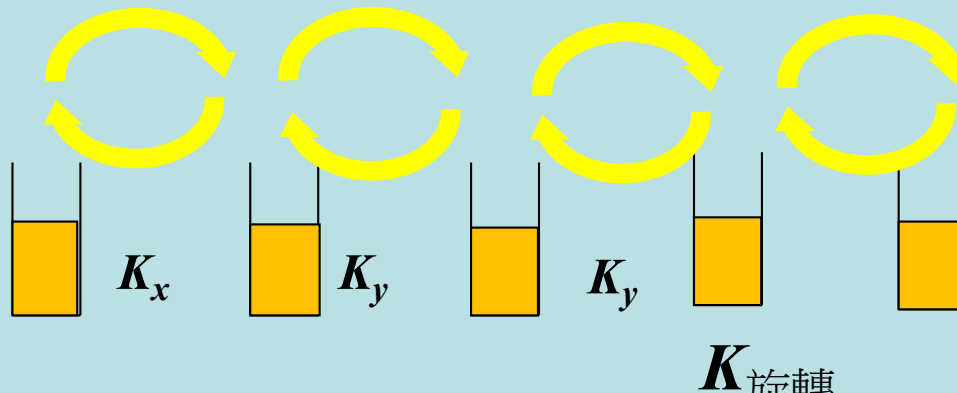
如果把可以儲存能量的轉動動能也包括進來：
 雙原子分子有兩個轉動動能、三個移動動能。
 可以儲存能量的型式的數目，稱為**自由度**。
 雙原子分子共有五個自由度。 $f = 5$

大膽假設，平衡時每一個自由度會得到相等的能量： $\frac{1}{2}kT$ 。

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

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

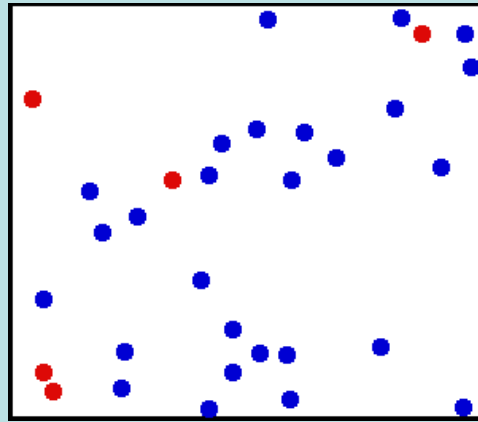
雙原子分子組成的氣體的定容比熱就可以得到解釋。



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！

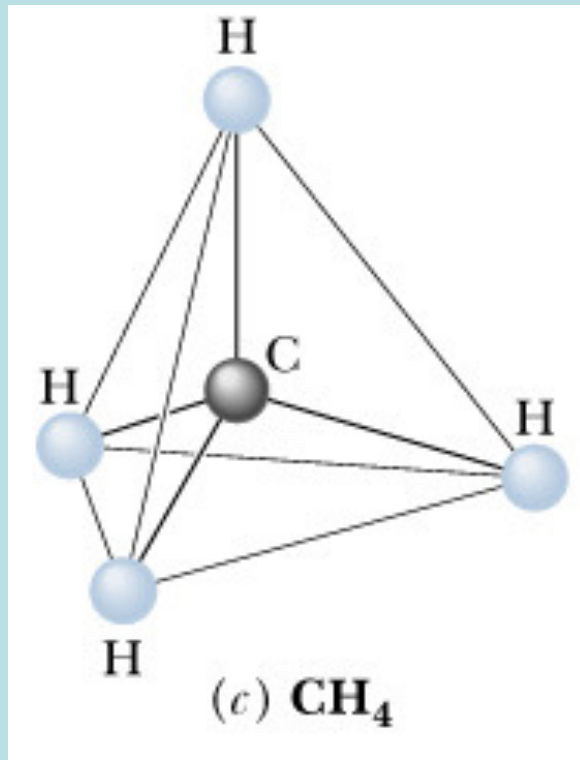
$$\langle E \rangle_{\text{av}} = \frac{1}{2}kT$$

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**。

多原子分子組成的理想氣體



$$f = 6$$

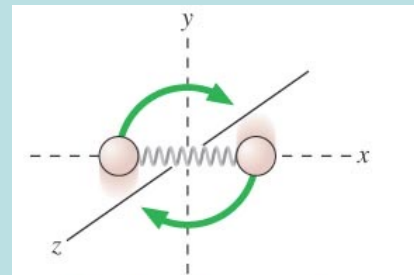
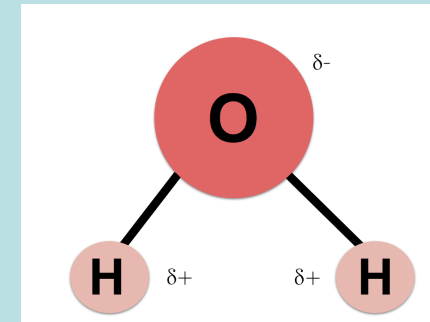
$$E_{\text{int}} = Nf \cdot \frac{1}{2} kT = 3NkT = 3nRT$$

$$c_V = 3R$$

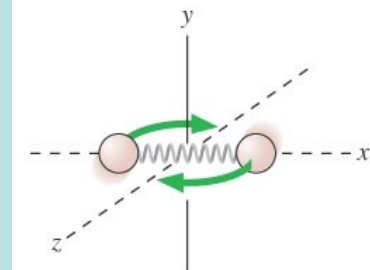
Type of Gas	Gas	C_V (J/mol · K)
Monatomic	He	12.47
	Ar	12.47
Diatomic	H ₂	20.42
	N ₂	20.76
	O ₂	20.85
	CO	20.85
Polyatomic	CO ₂	28.46
	SO ₂	31.39
	H ₂ S	25.95

© 2012 Pearson Education, Inc.

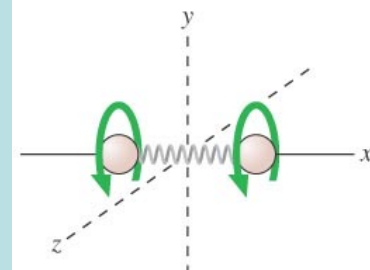
H₂O 27.0



Rotation end-over-end about the z-axis



Rotation end-over-end about the y-axis



Rotation about the x-axis

單原子分子組成的理想氣體

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

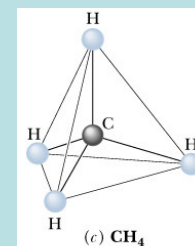
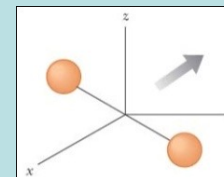
雙原子分子組成的理想氣體

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

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

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

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

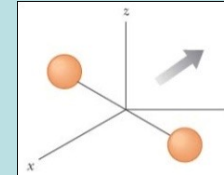
$$c_P = \frac{5}{2}R$$



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

$$c_V = 3R$$

$$c_P = 4R$$

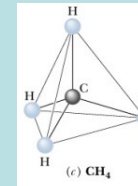


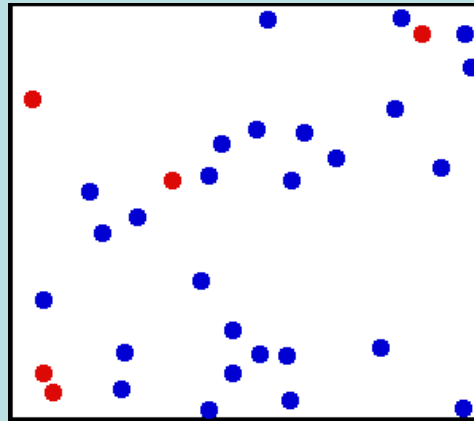
Table 19.1 Molar Heat Capacities of Gases at Low Pressure

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 ₂	20.42	28.74	8.32	1.41
	N ₂	20.76	29.07	8.31	1.40
	O ₂	20.85	29.17	8.31	1.40
	CO	20.85	29.16	8.31	1.40
Polyatomic	CO ₂	28.46	36.94	8.48	1.30
	SO ₂	31.39	40.37	8.98	1.29
	H ₂ S	25.95	34.60	8.65	1.33

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！

定壓過程
的熱量
 $c_p = c_v + R$

定容過程
的熱量 $Q = E_{int}$

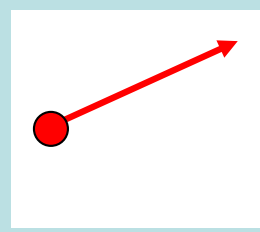
內能 $E_{int} = nc_vT$

$E_{int} = N \cdot \frac{3}{2}kT = \frac{3}{2}nRT$

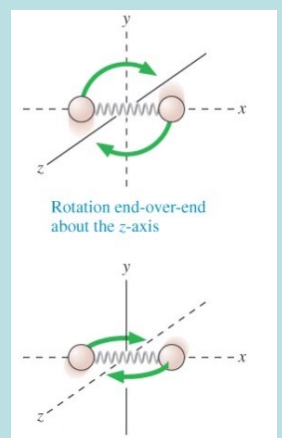
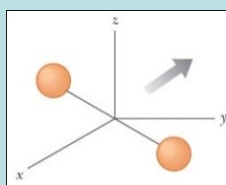
$Q = \frac{3}{2}nR\Delta T$

$Q = \frac{5}{2}nR\Delta T$

單原子分子組成
的理想氣體



雙原子分子組成
的理想氣體



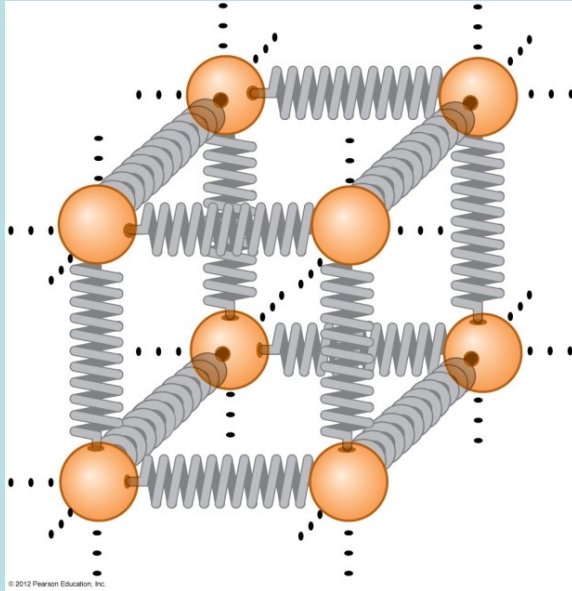
$E_{int} = \frac{5}{2}nRT$

$Q = \frac{5}{2}nR\Delta T$

$Q = \frac{7}{2}nR\Delta T$

能量均分原則可以適用於固體的比熱

在高溫時，能量均分原理適用



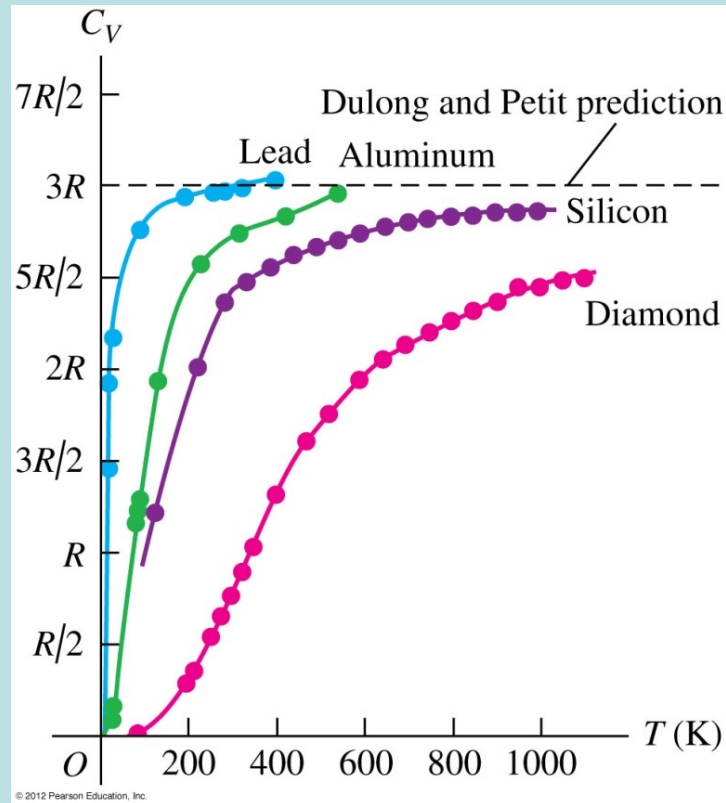
Dulong-Petit Rule

$$E \sim 3N \cdot \left(\frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT \right) \sim n \cdot 3RT$$

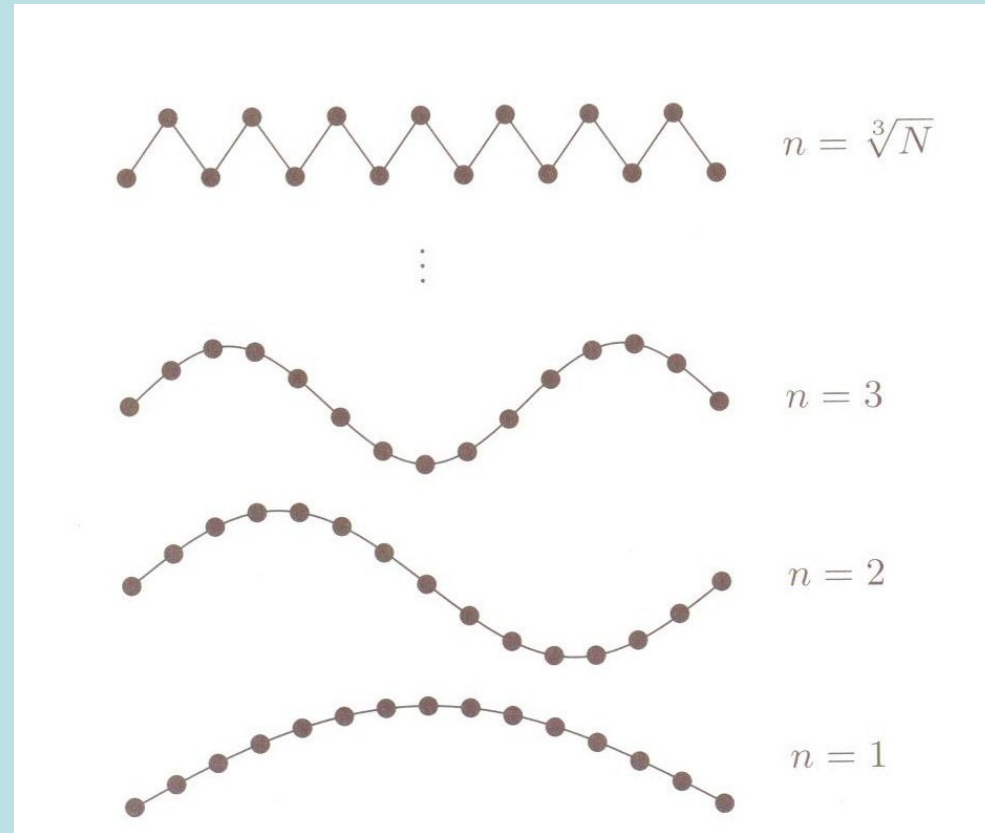
移動
動能

彈力
位能

$$c = 3R$$



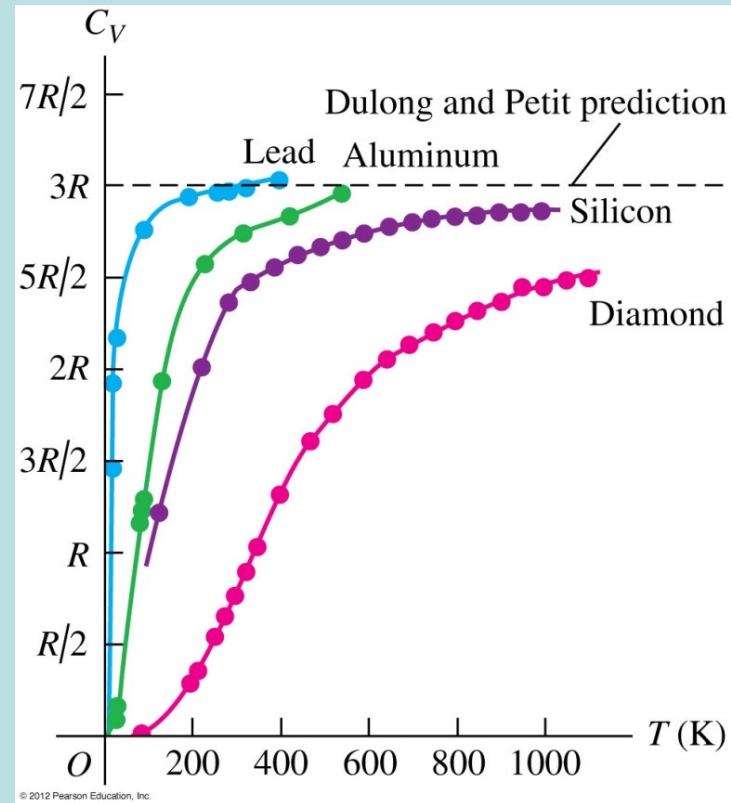
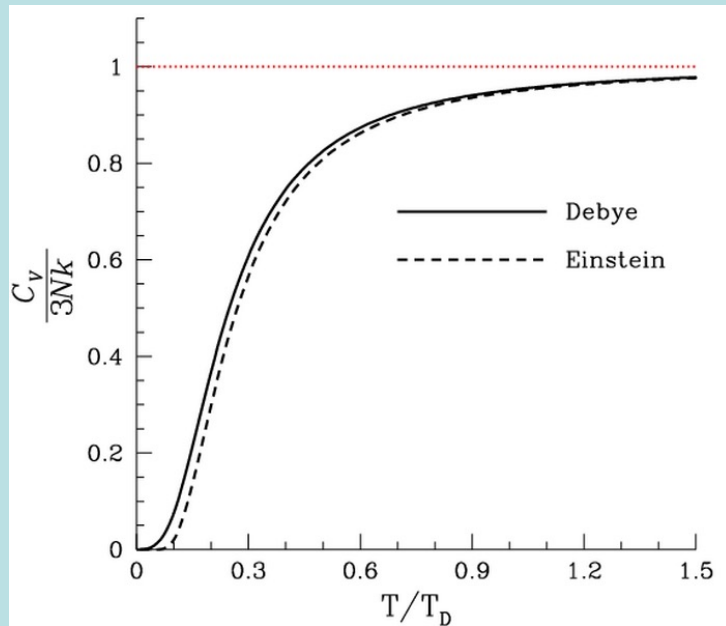
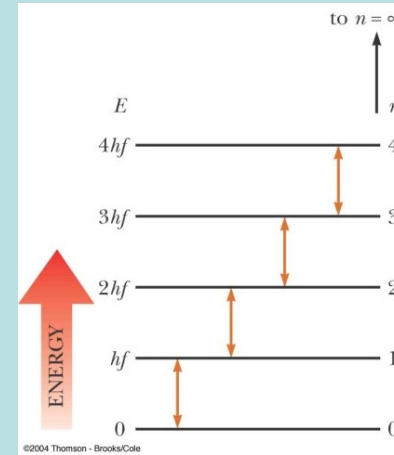
固體的振動模式



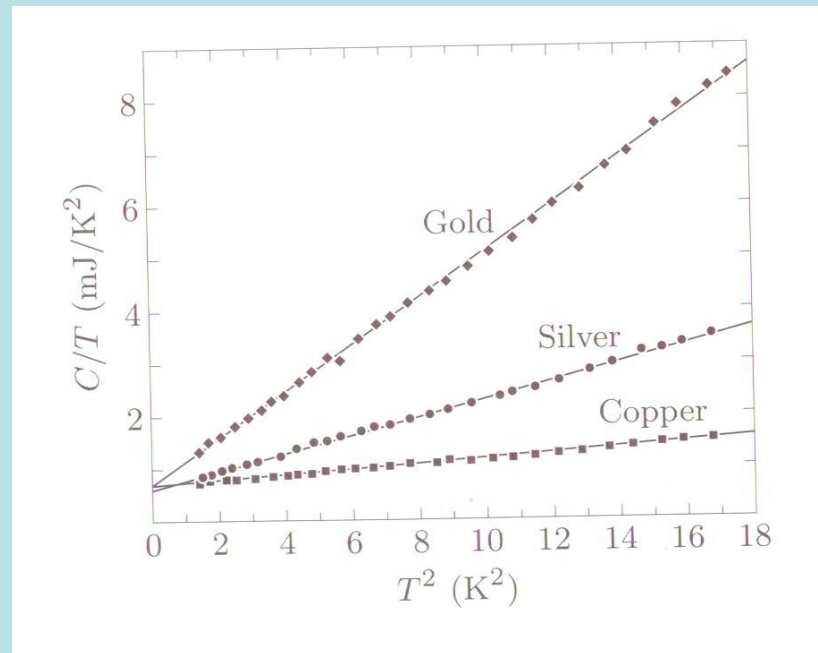
固體的比熱

在高溫時，**能量均分原理**適用。

在低溫時，必須考慮量子效應。



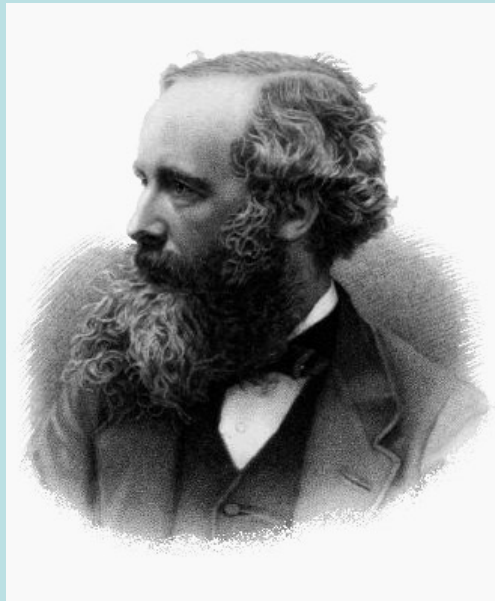
在低溫時，必須考慮量子效應：



$$C \approx aT + bT^3$$

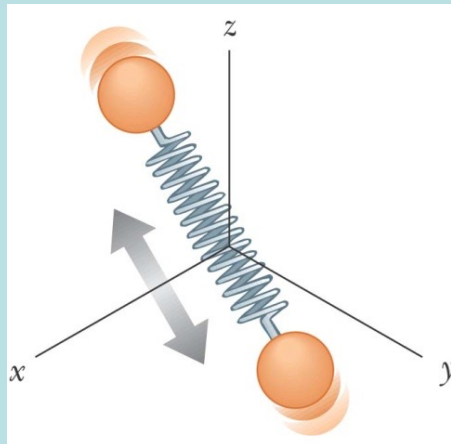
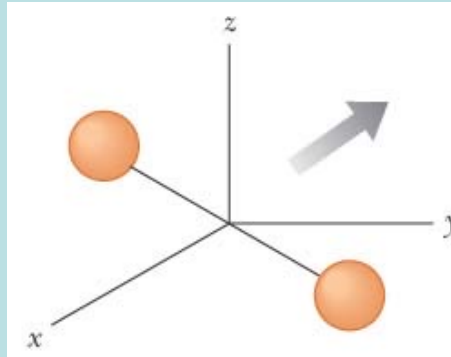
我們已可以透過微觀的圖像，解釋並預測理想氣體的所有性質

這看似一個勝利的快樂結局

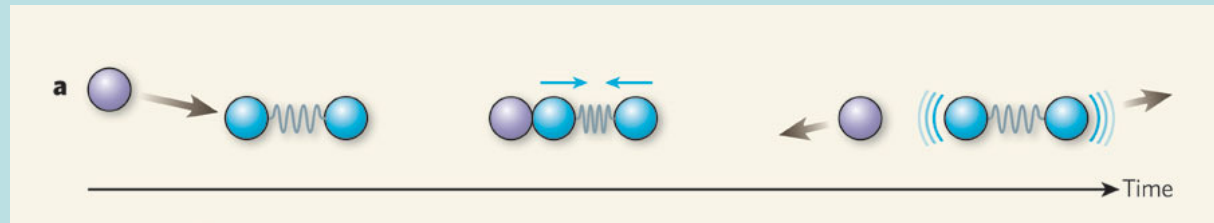


Not So Fast!

可是！雙原子分子不是還可以振動嗎？



混亂的碰撞也會使分子開始振動！



振動如簡諧運動可以有彈力位能及動能兩種能量：

$$f = 5$$



$$f = 7$$

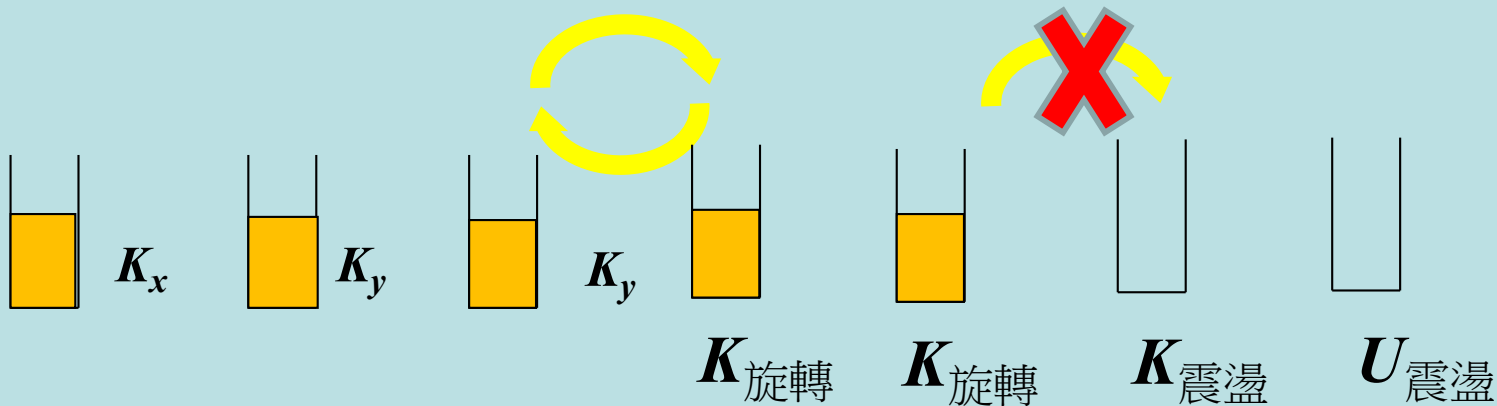
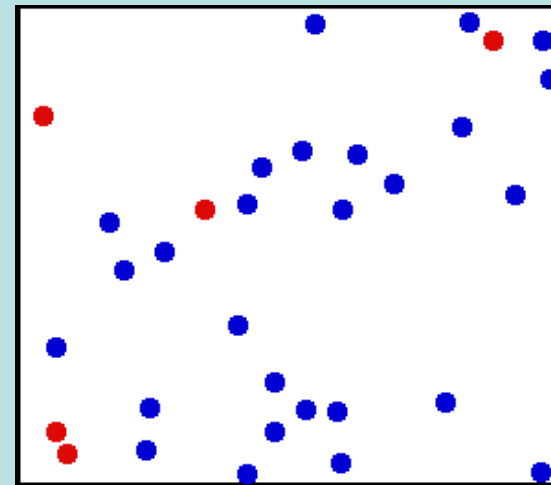
$$c_V = \frac{5}{2}R$$



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

但實驗觀察量得室溫時 $c_V = \frac{5}{2}R$ Maxwell認為這是物理學最大的危機！

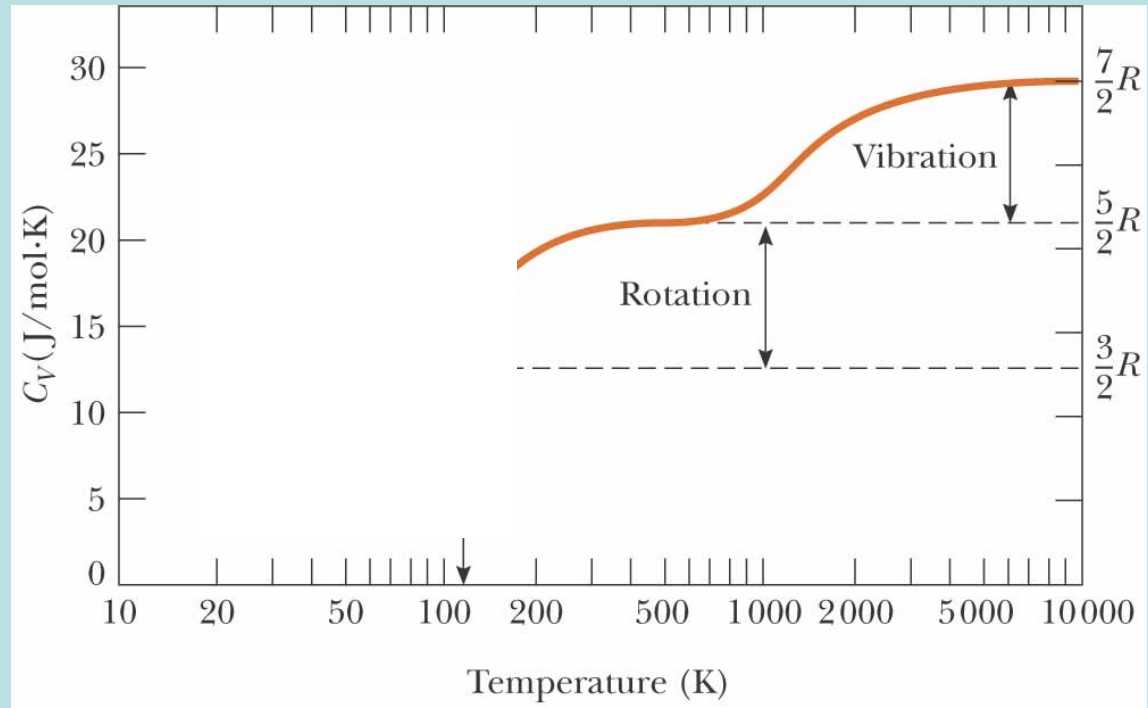
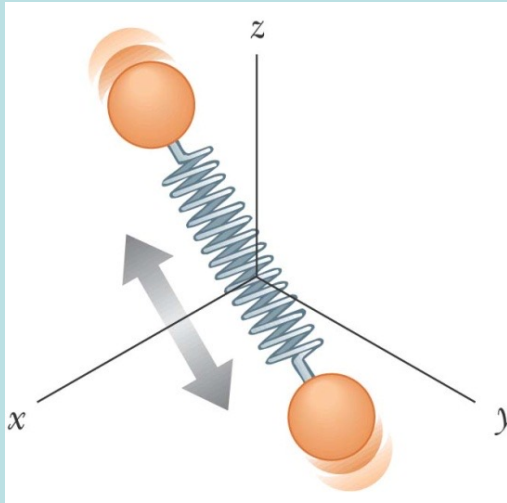
顯然在室溫時，能量無法移轉到震盪的能量中！



$$\left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle_{\text{av}} = \left\langle \frac{1}{2} m v_y^2 \right\rangle_{\text{av}} = \left\langle \frac{1}{2} m v_z^2 \right\rangle_{\text{av}} = \left\langle \frac{1}{2} I \omega^2 \right\rangle_{\text{av}} = \frac{1}{2} kT$$

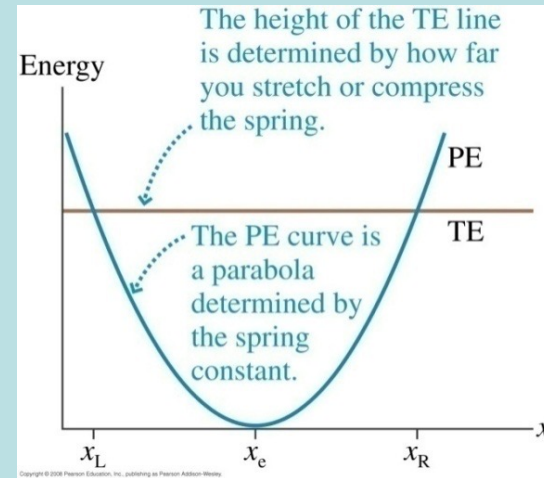
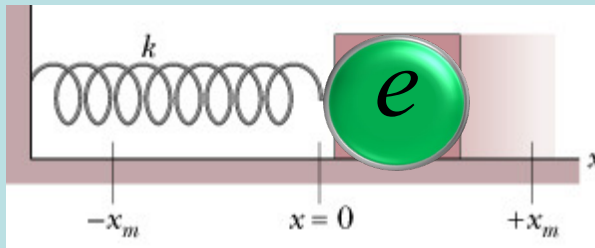
$$\left\langle \frac{1}{2} k x^2 \right\rangle_{\text{av}} \sim 0$$

實驗發現：自由度的數目與溫度有關



在室溫附近，大小約是 kT 的熱能是無法進入震盪能量之中
當溫度增加後，熱能 kT 才足夠大，**激發**分子的振盪
震盪的激發似乎有一個門檻！

量子彈簧



一個如電子的微觀粒子，位於一個彈簧般的位能內：

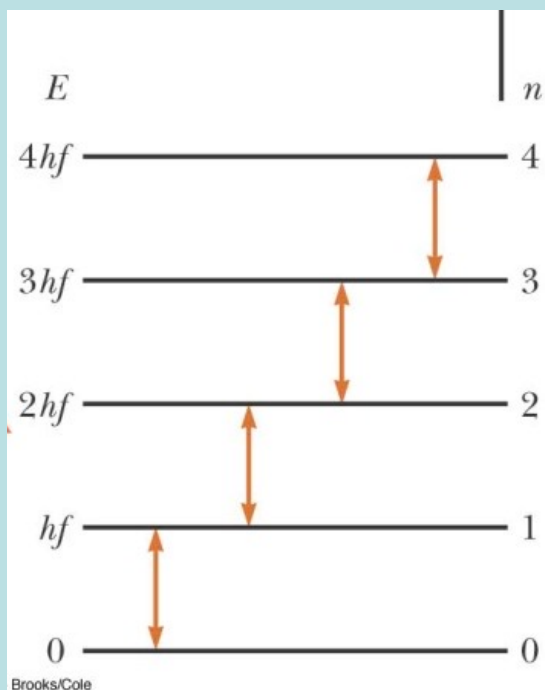
$$\frac{1}{2}kx^2 + \frac{1}{2m}p^2 = E$$

測不準原理強制微觀的位置及動量無法同時測準！

位置與動量是無法交換的算子

$$\frac{1}{2}k\hat{x}^2 + \frac{1}{2m}\hat{p}^2 = \hat{E}$$

令人驚訝的是，將位置及動量算子代入計算能量，能量的測量值竟然不是連續的



$$E_n = n \cdot hf$$

$$n = 0, 1, 2, 3 \dots$$

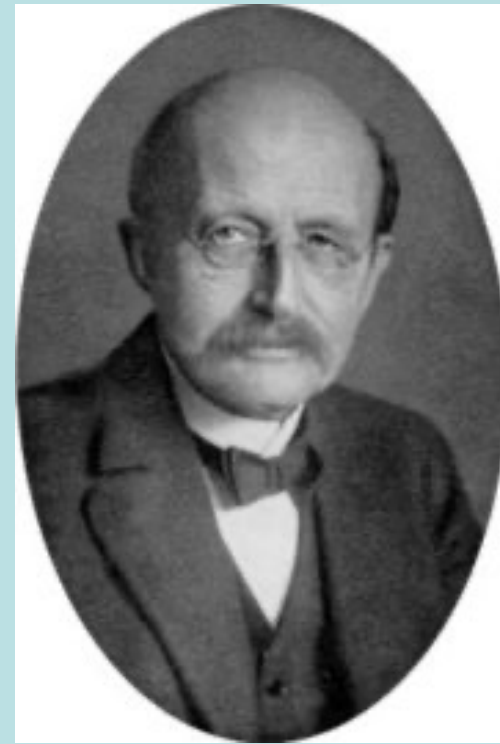
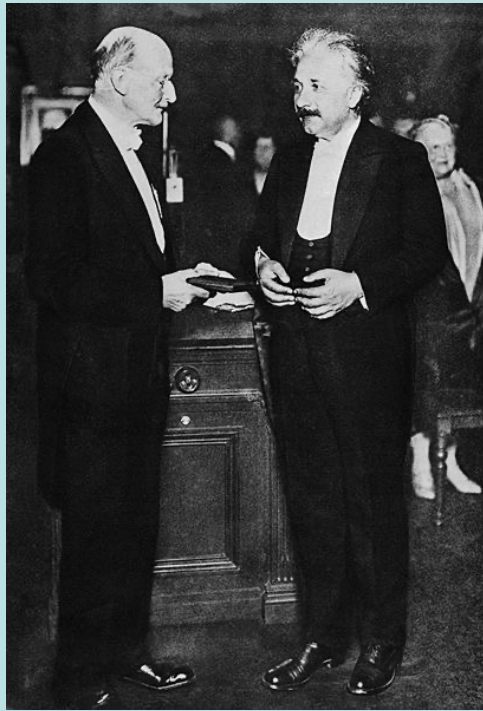
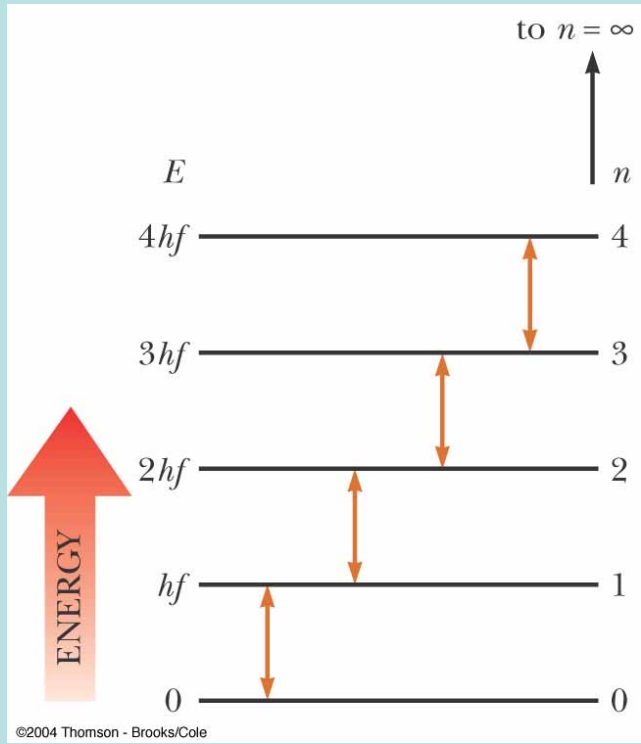
粒子位置，動量無法同時確定



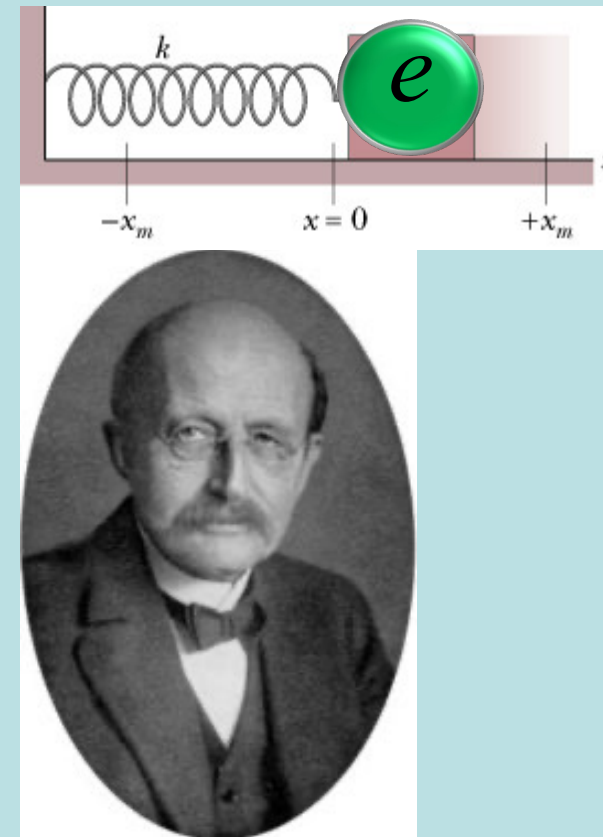
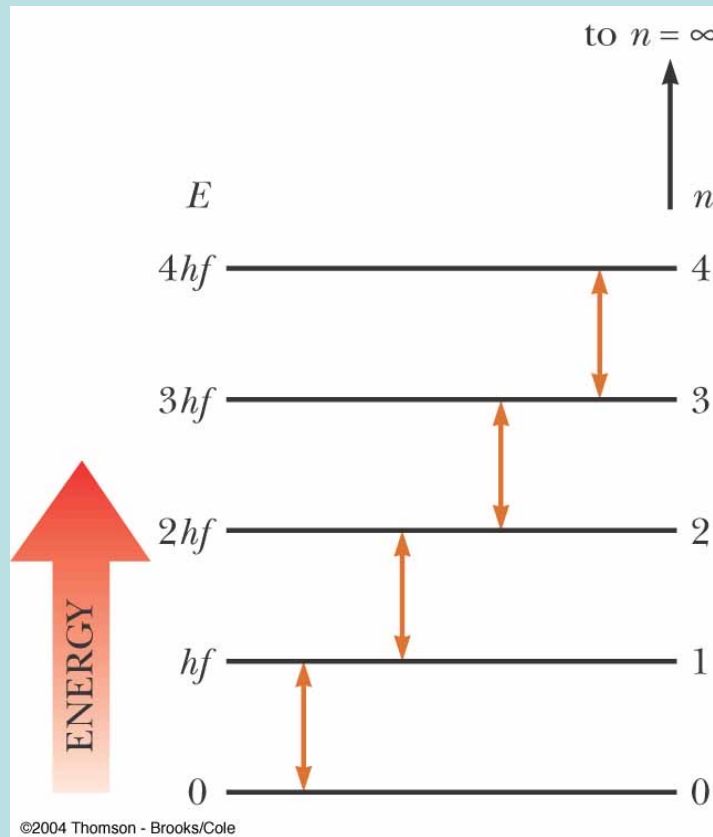
量子彈簧能量是量子化的！

處於一個能階狀態上的彈簧能量是完全確定的

由不確定所造成的完全確定的



Max Planck 1900



量子彈簧能吸收的能量不是連續的，而是固定量子的整數倍（離散型式）
 量子(Quantum)的大小與頻率成正比！

$$E_n = n \cdot hf$$

h : Planck Constant

$$h = 6.625 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

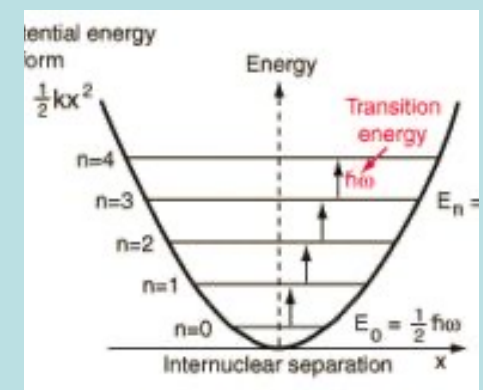
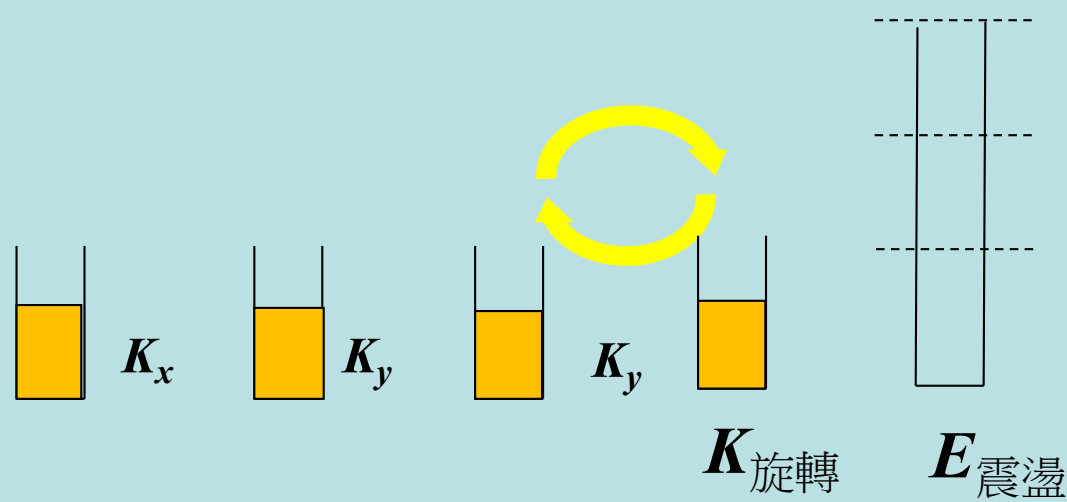
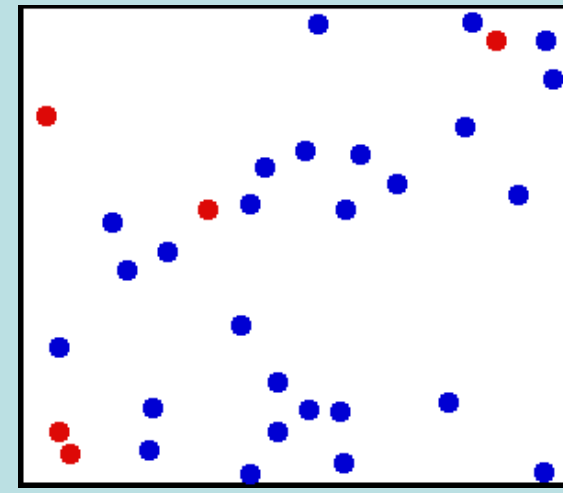
此自然數 n 稱為量子彈簧此狀態的量子數。

簡諧振動能量的儲存有一個門檻，一次必須至少加減 hf 的整數倍

所以若平均熱能遠小於門檻 $kT \ll hf$ ，則儲存的熱能就幾乎為零。

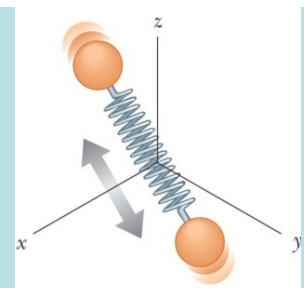
在室溫時，平均熱能比第一個能階的能量小很多
 因此幾乎無法激發震盪的發生

$$kT \ll hf$$

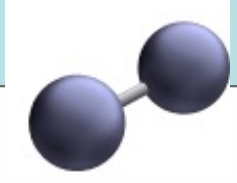


$$\left\langle \frac{1}{2} m v_x^2 \right\rangle_{av} = \left\langle \frac{1}{2} m v_y^2 \right\rangle_{av} = \left\langle \frac{1}{2} m v_z^2 \right\rangle_{av} = \left\langle \frac{1}{2} I \omega^2 \right\rangle_{av} = \frac{1}{2} kT$$

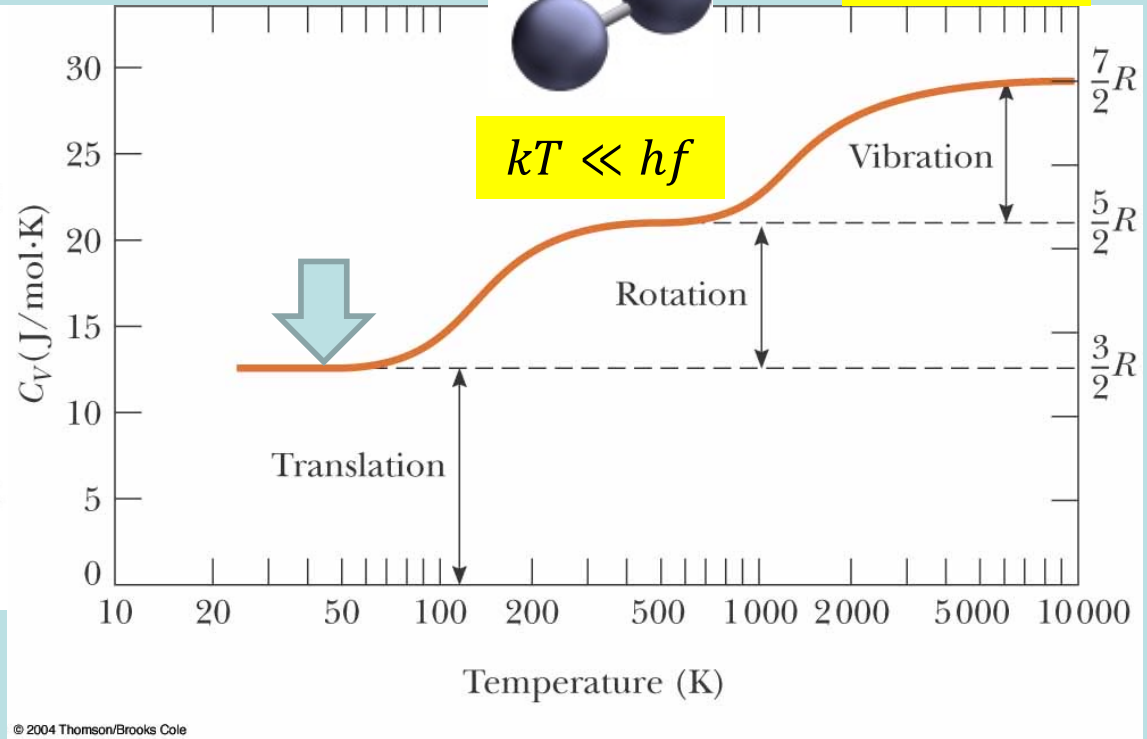
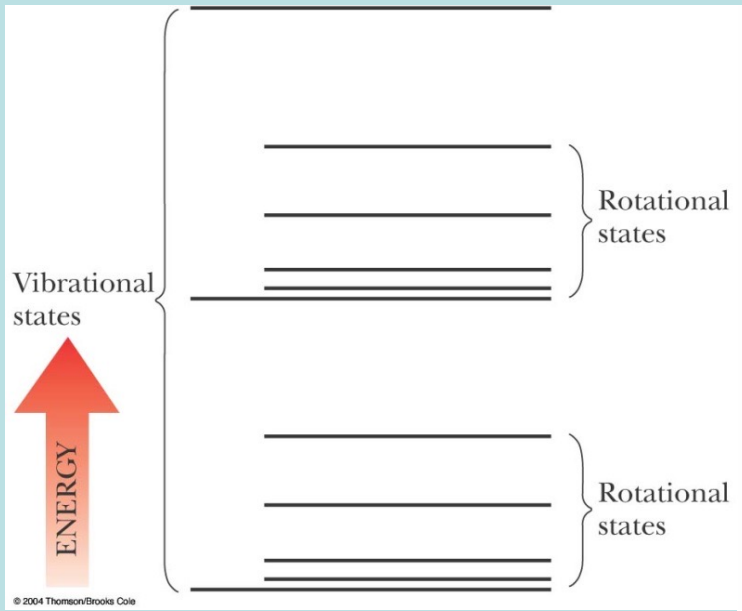
$$\left\langle \frac{1}{2} k x^2 \right\rangle_{av} \sim 0$$



$kT \gg hf$

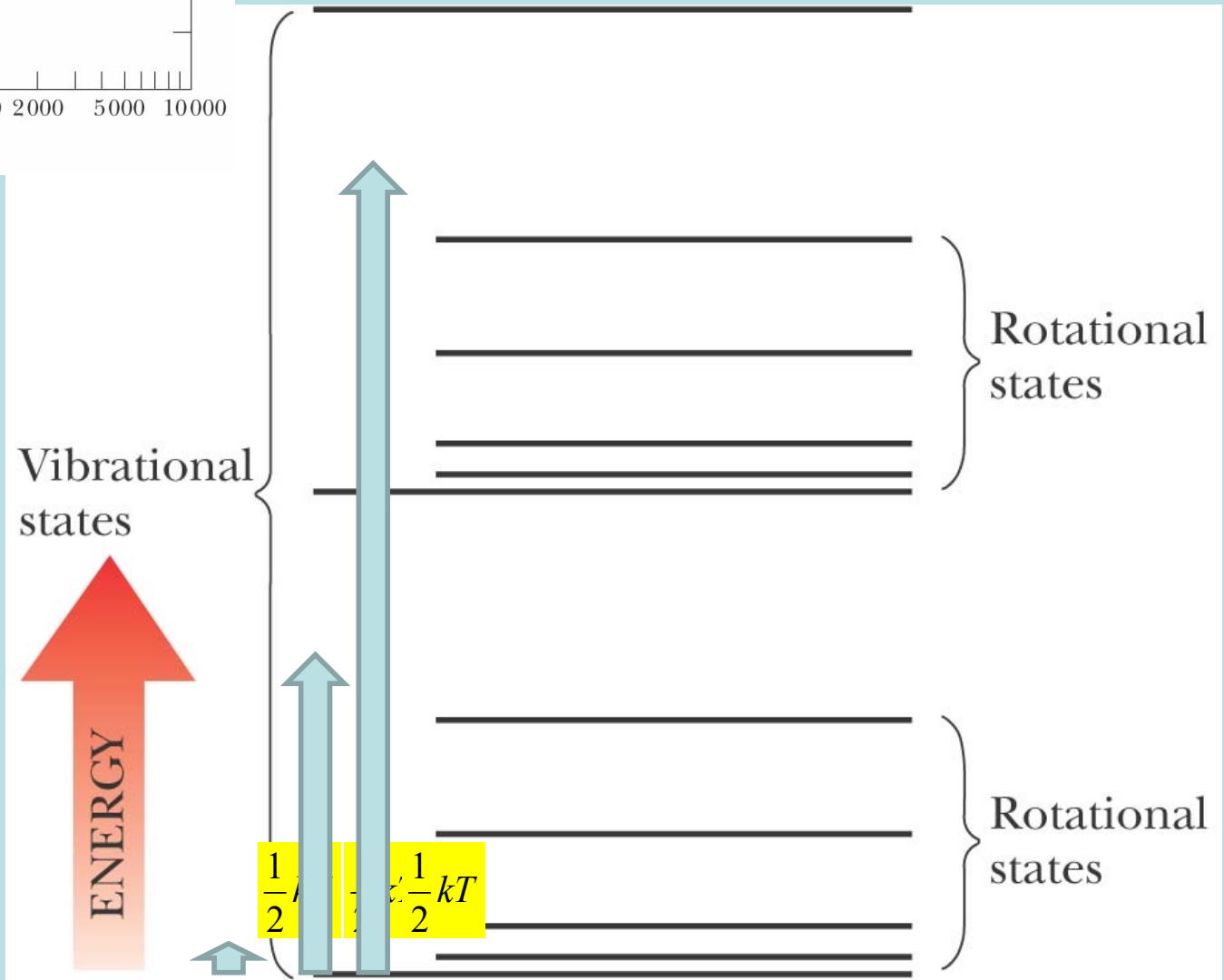
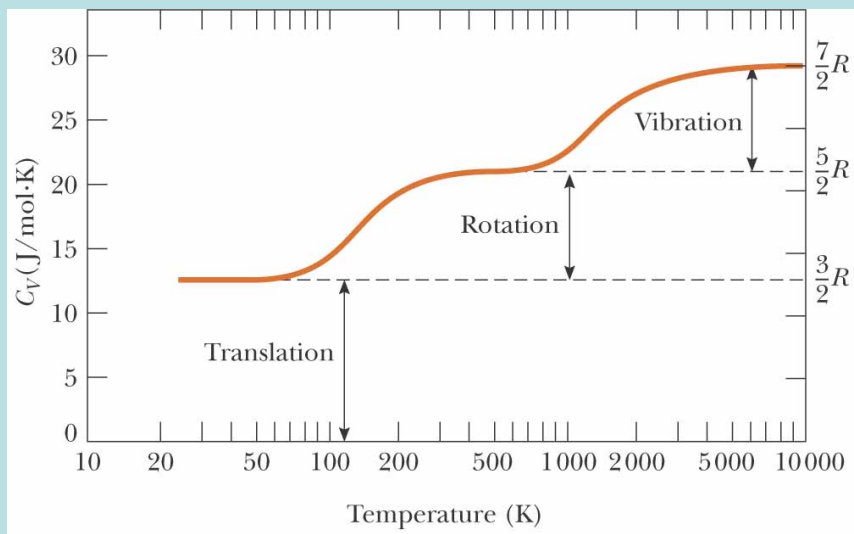


$kT \ll hf$

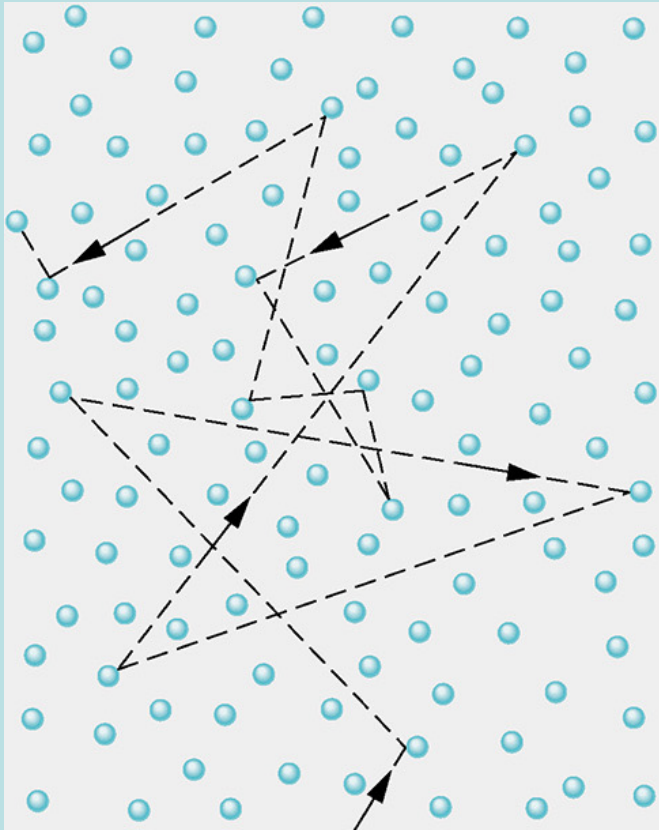


旋轉的能量也是量子化的

能階差較小，所以熱能在較低溫時就已跨越旋轉能量門檻



Mean Free Path



平均自由徑 Mean Free Path λ : 兩次碰撞之間的平均距離。

考慮一缸氣體分子，分子半徑為 r ，注意其中的一個分子A，

若兩個分子的球心距離小於 $2r$ 時，它們會發生碰撞！

所以考慮軸沿此分子A的移動方向，半徑為 $2r$ ，長度為 λ 的圓柱體，

如果平均恰有一個分子球心在此圓柱內，前述分子在柱內大約會發生一次撞擊！

如此 λ 即是兩次碰撞之間的平均距離。注意此距離只是估計，大約正確即可。

$$\pi(2r)^2 \cdot \lambda \cdot \frac{N}{V} \sim 1$$

$$\lambda \sim \frac{V}{N} \frac{1}{4\pi r^2}$$

At 室溫

$$\frac{V}{N} = \frac{kT}{P} \sim 4 \times 10^{-26} \text{m}^3$$

$$r \sim 1.5 \text{\AA} \sim 1.5 \times 10^{-10} \text{m}$$

$$\lambda \sim 1.5 \times 10^{-7} \text{m} \quad \text{約四十倍氣體中原子的平均距離。}$$

Relaxation time：兩次撞擊之間的平均時間

$$\tau \sim \frac{\lambda}{v_{\text{rms}}} \sim \frac{1.5 \times 10^{-7}}{500 \text{m/s}} \sim 3 \times 10^{-10} \text{s}$$

