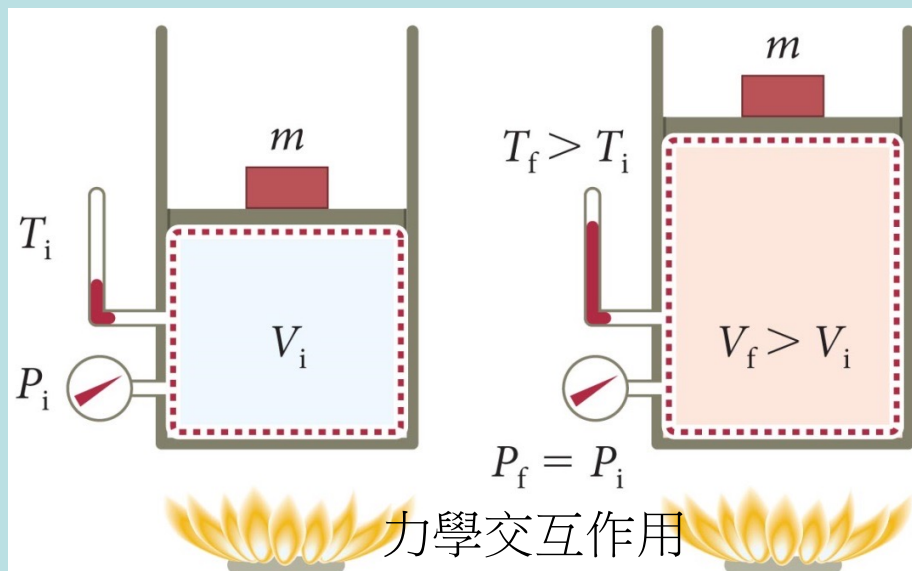


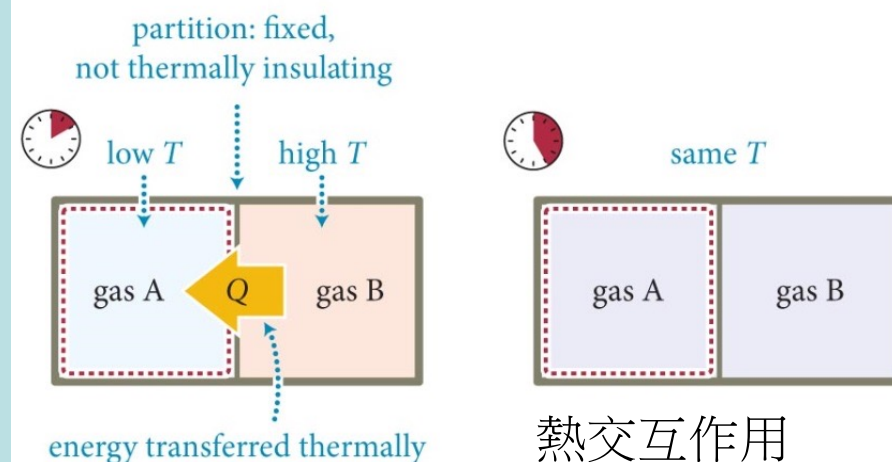


氣體 Gas





(a) Gases at different temperatures are placed in thermal contact



定容下氣體可以吸熱放熱，與固體類似！

但定壓下氣體吸熱放熱時，體積會大幅度膨脹與收縮！

因此還能對外做功。

氣體可與外界同時有熱交互作用及力學交互作用。

T 溫度 $\longleftrightarrow$ L 長度

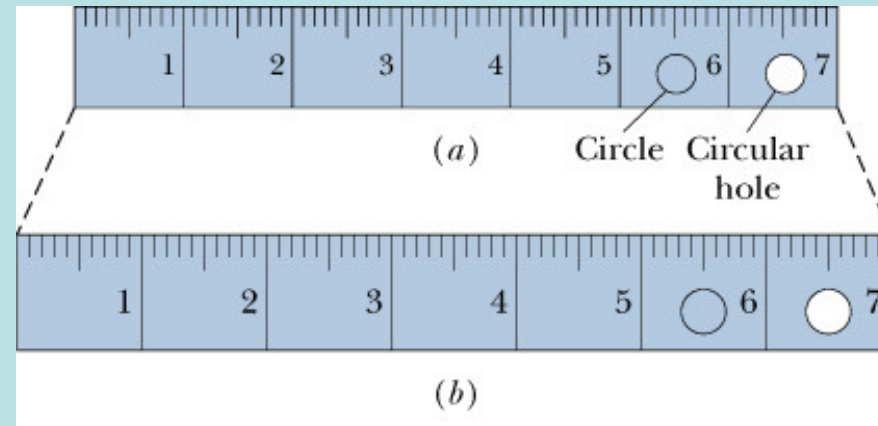
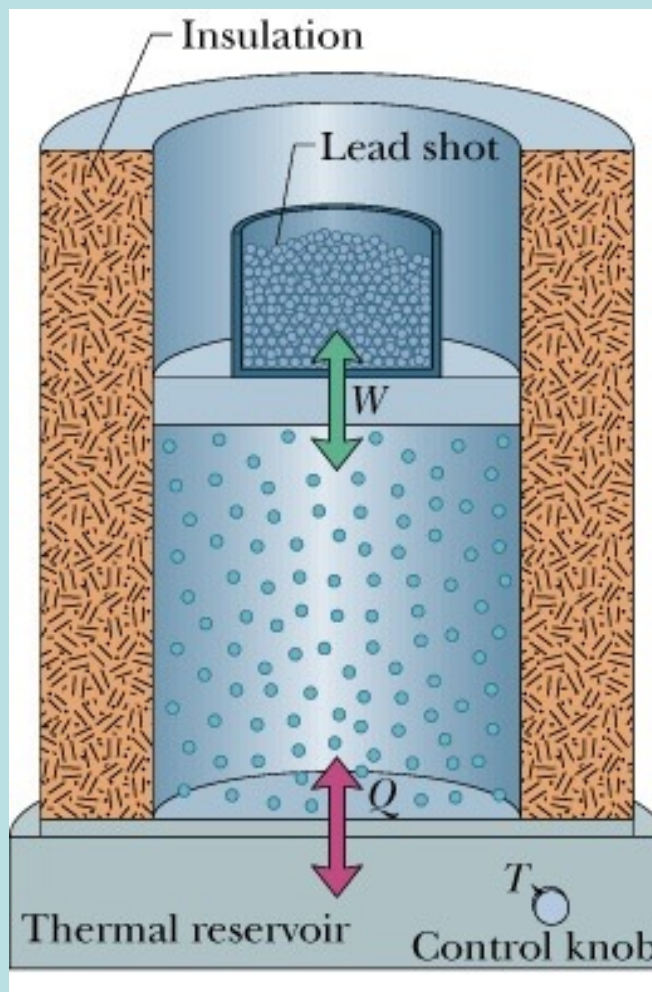


TABLE 18-2

Some Coefficients of Linear Expansion^a

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

固體膨脹所作的功太小！



氣體可與外界同時有熱交互作用及力學交互作用。

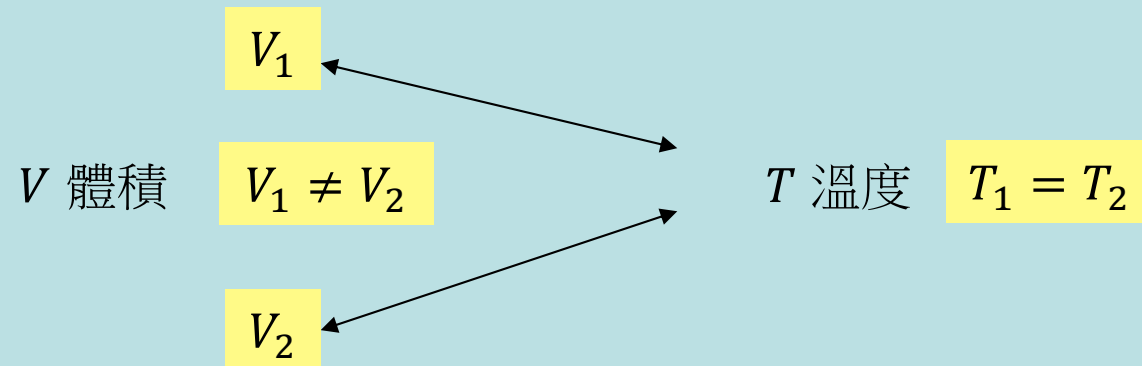
可同時交換熱量並做功

如圖上方有可調壓力活塞的引擎 Engine，就是理想且有用的討論情境！

定溫熱庫 Thermal Reservoir，使熱量交換在定溫下進行！

氣體熱性質的另一個特徵：

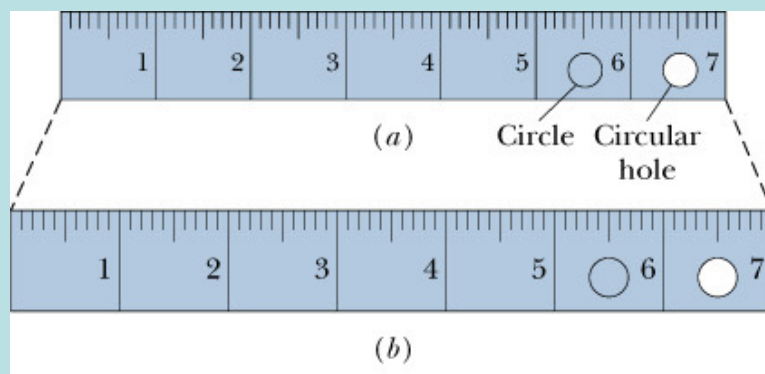
將一罐空氣帶上室溫與地面大致相等的飛機上，體積會膨脹！



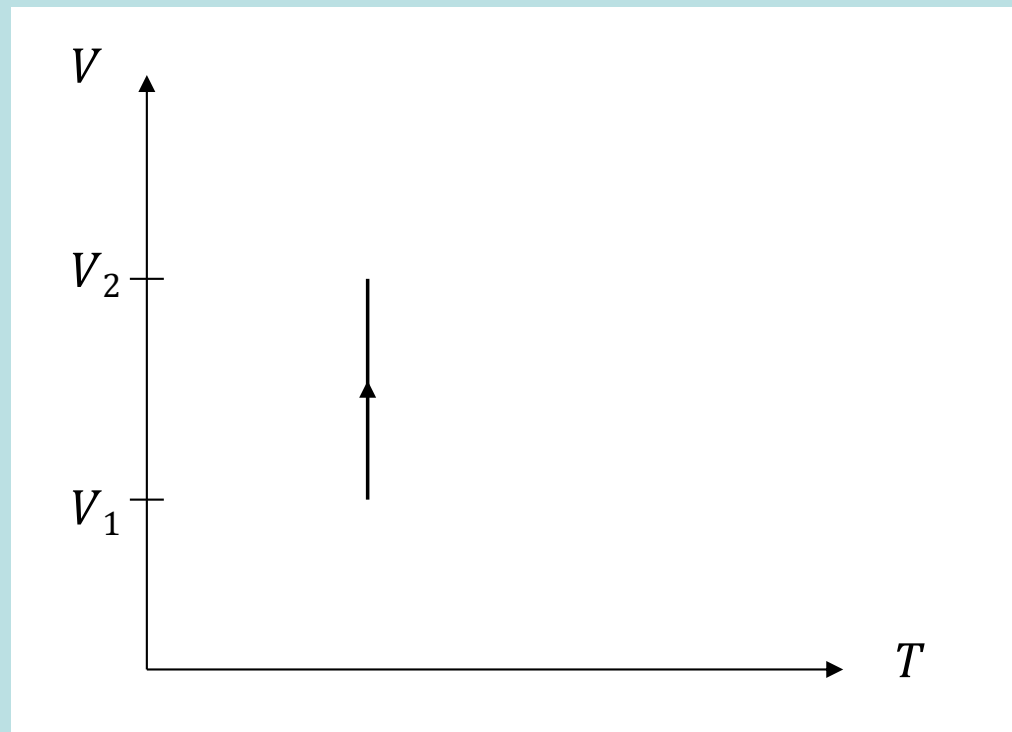
同溫度的氣體，可以有不同體積（壓力不同），顯然是處於不同的狀態！

這與固體很不一樣。同一塊固體溫度與大小有一對一的對應！

T 溫度 $\longleftrightarrow$ L 長度

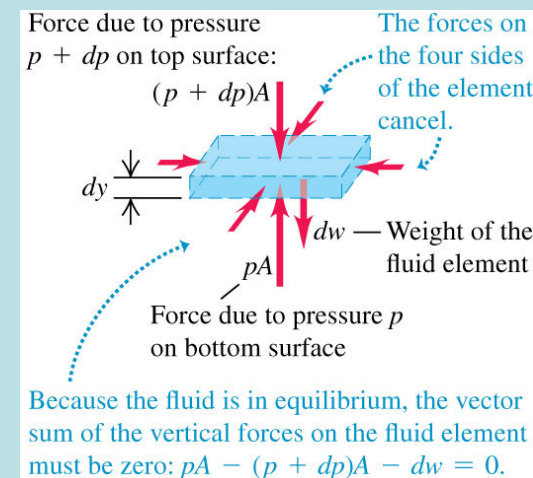
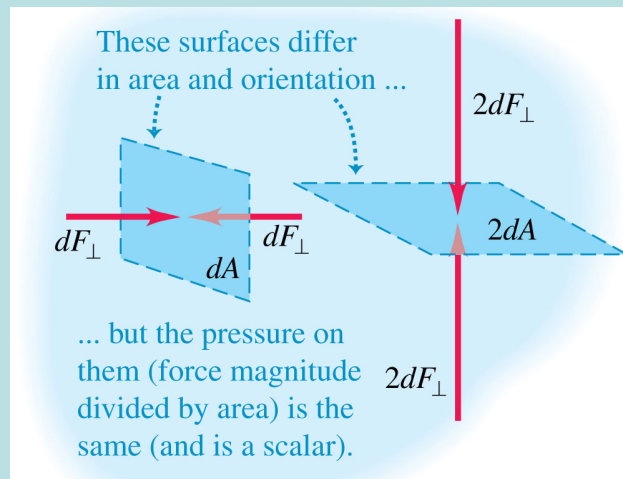
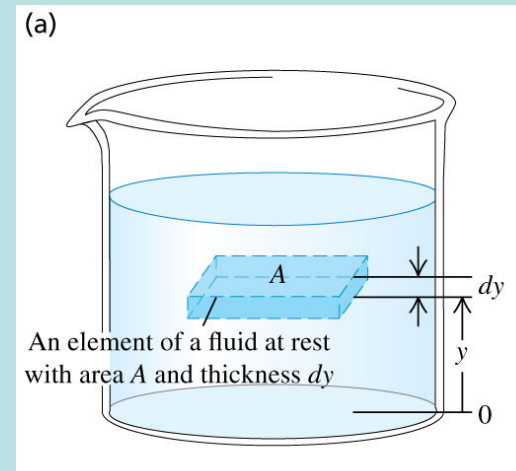
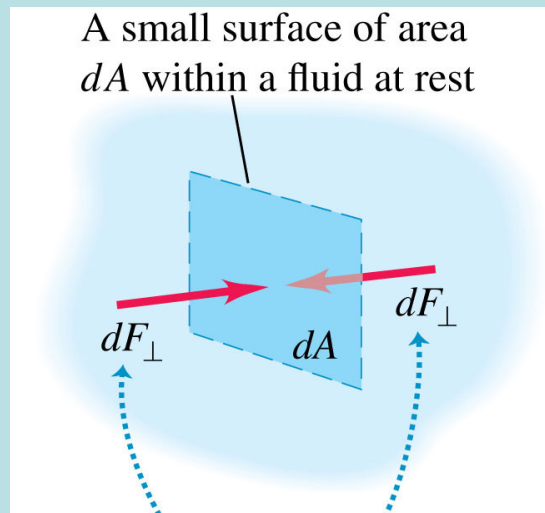


固體的熱物理是由單一變數、熱座標控制的系統



氣體需要兩個變數來描述標定它的狀態。

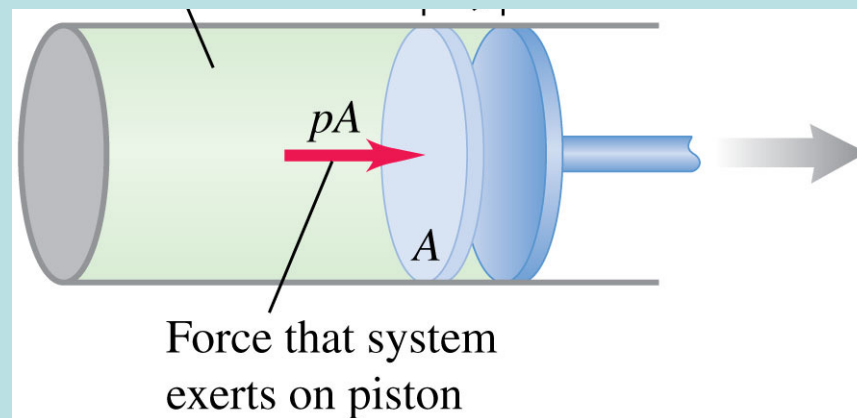
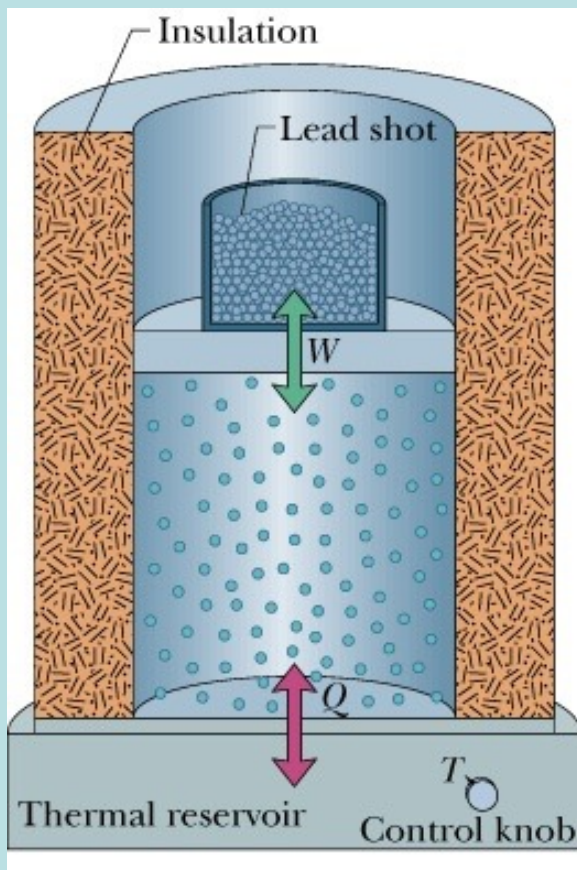
液體形狀可以改變，要將液體限制在一個固定空間，器壁須要施力。
若假想將一平面置於液體內，也會受力，只是前後給抵消。



此力大小與面積成正比，比例常數是定值，若定義比例常數為壓力：

$$P = \frac{F}{A}$$

液體內每一點的壓力有一個統一的數值！但 P 隨為深度增加，以抵消重力。



氣體的重量若可以忽略，整缸氣體的壓力 P 就有一個統一的數值！

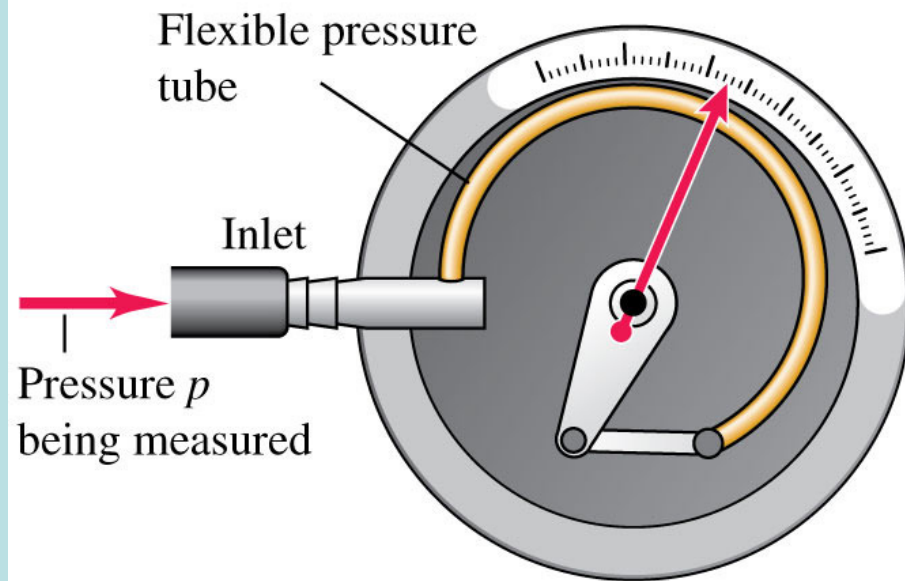
壓力 P 的數值在氣體內各處會相等！

活塞壁、如同器壁，會感受一向外的推力！

$$P = \frac{F}{A}$$

(a)

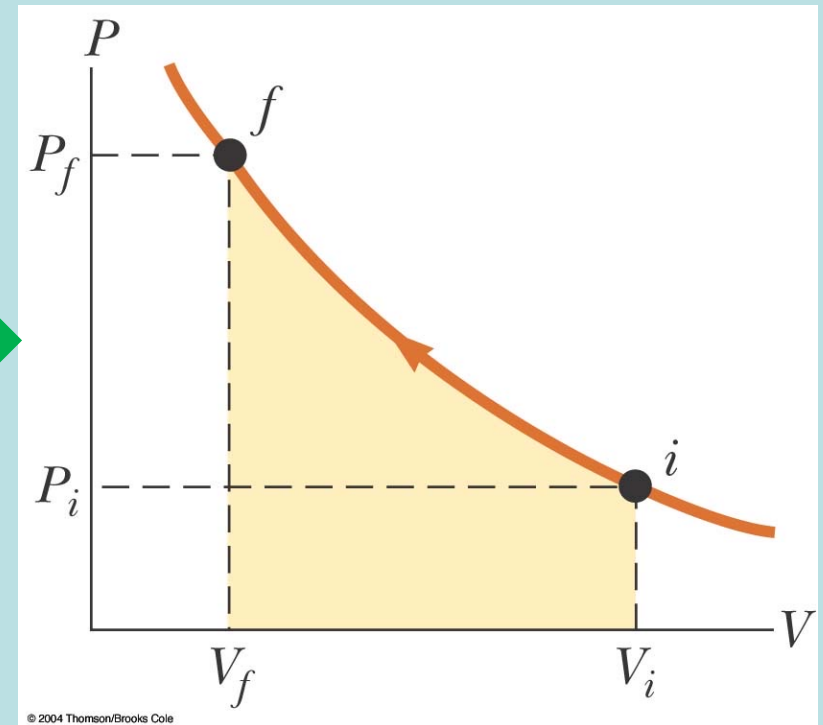
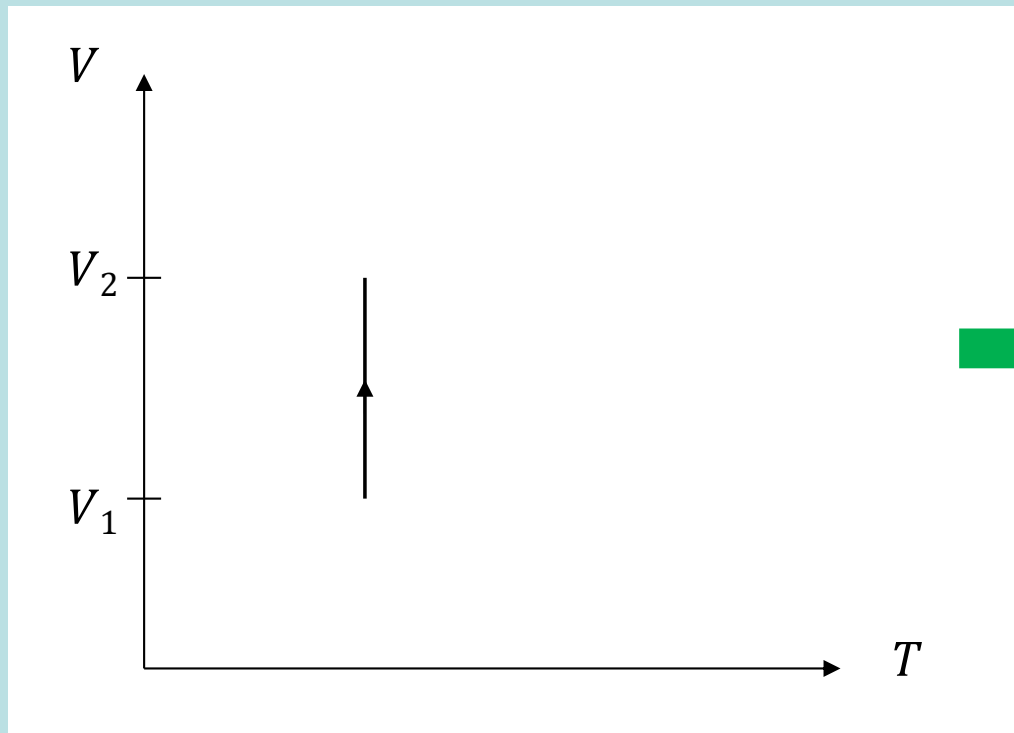
Changes in the inlet pressure cause the tube to coil or uncoil, which moves the pointer.



(b)



既然有統一的數值，聯通的氣體的壓力就很容易測量。



氣體需要兩個變數來描述標定它的狀態。

壓力 P 的數值也可以作為氣體的熱座標！

這兩個熱座標可以選擇 (V, T) 或 (P, V) 或 (P, T) 。

氣體需要兩個物理量來描述標定它的狀態。

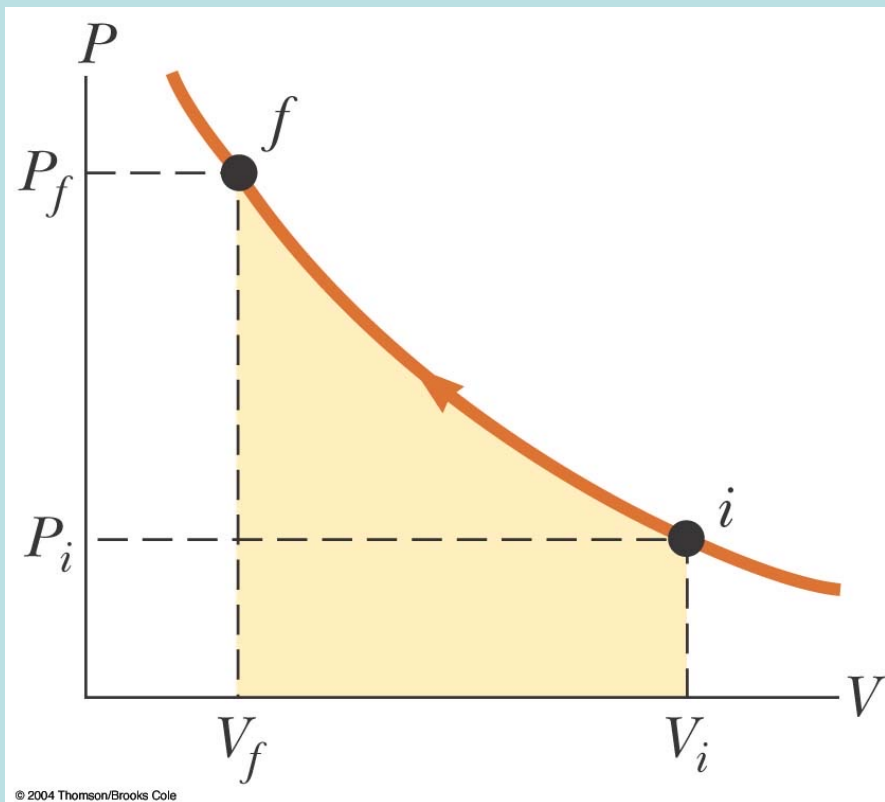
氣體有兩個熱座標

若選擇壓力 P 和體積 V 作為熱座標：

一個 PV 圖上的點代表一個狀態。

一個過程對應一條路徑。

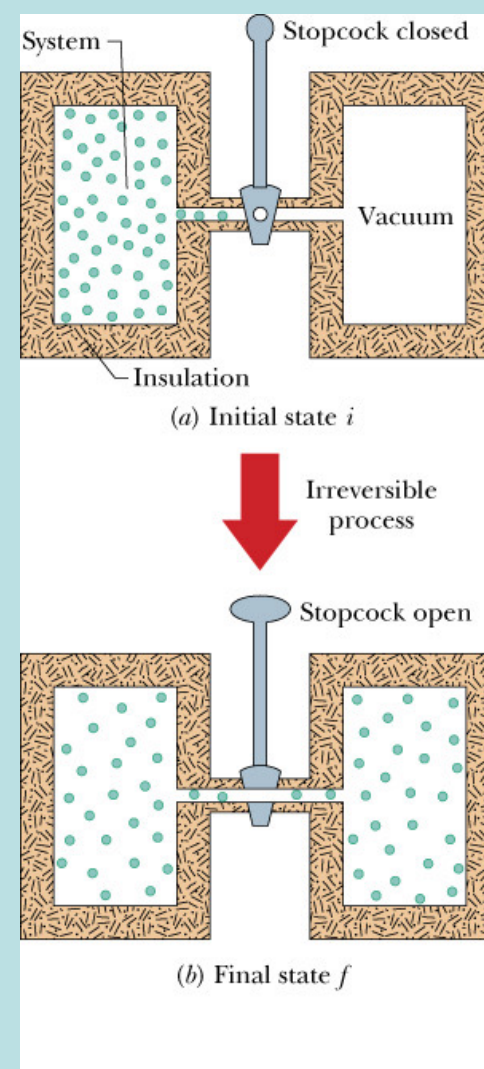
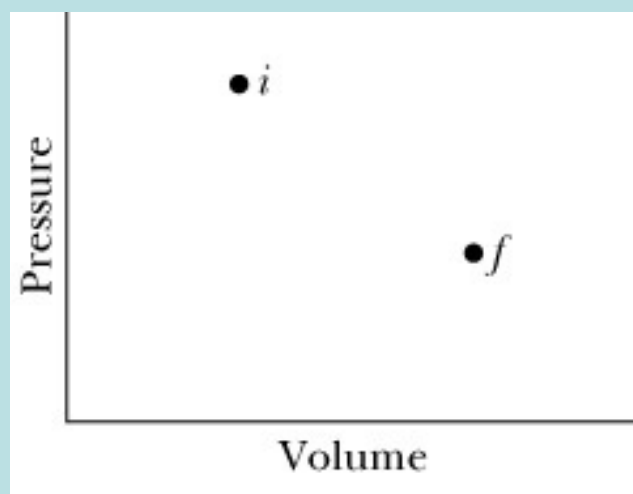
右圖即為理想氣體的定溫過程。



但並不是每一個過程都可以用一條路徑代表：
一缸氣體必須處於平衡態才有一個一致的熱座標。
因此只有平衡態才可以用一個點來代表。

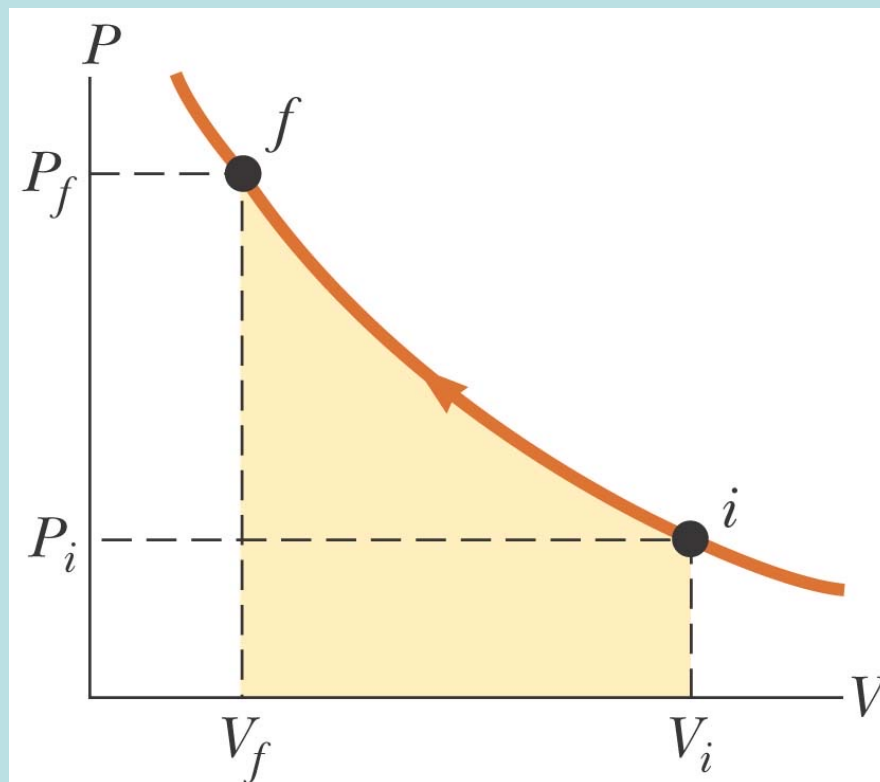
在氣體自由擴散過程的中途，氣體並不處於平衡態！

因此自由擴散過程只有起點和終點可在圖上表示。



一個緩慢過程，隨時處於平衡態，就一定對應一條 PV 圖上的路徑。

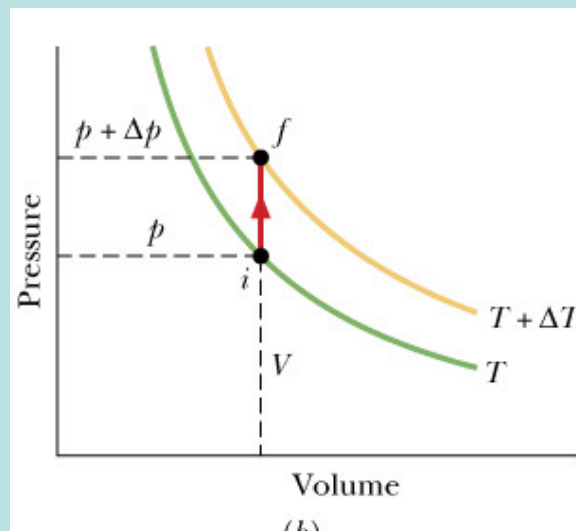
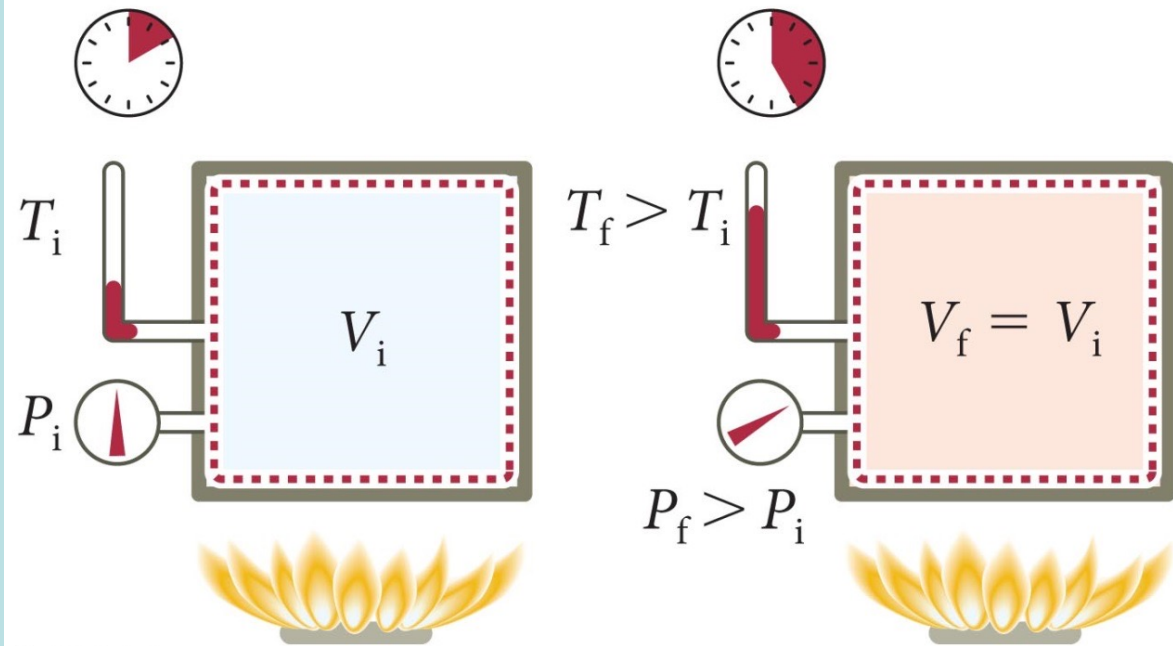
稱為準靜過程 quasi-static。



(a) Fixed volume of gas is heated, raising T and P

定容過程：

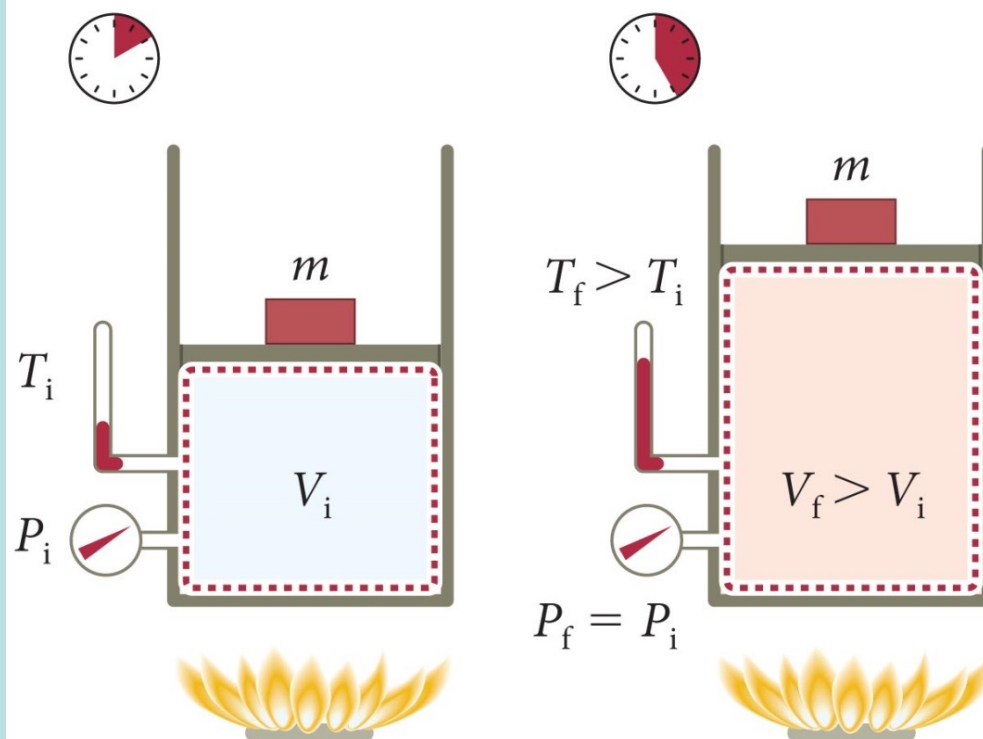
Isochoric process
(Fixed Volume)



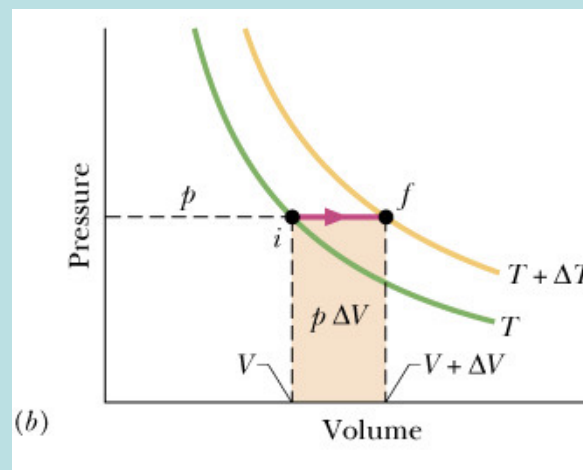
定壓過程：

Isobaric Process
(Constant Pressure)

(a) Ideal gas heated at constant pressure



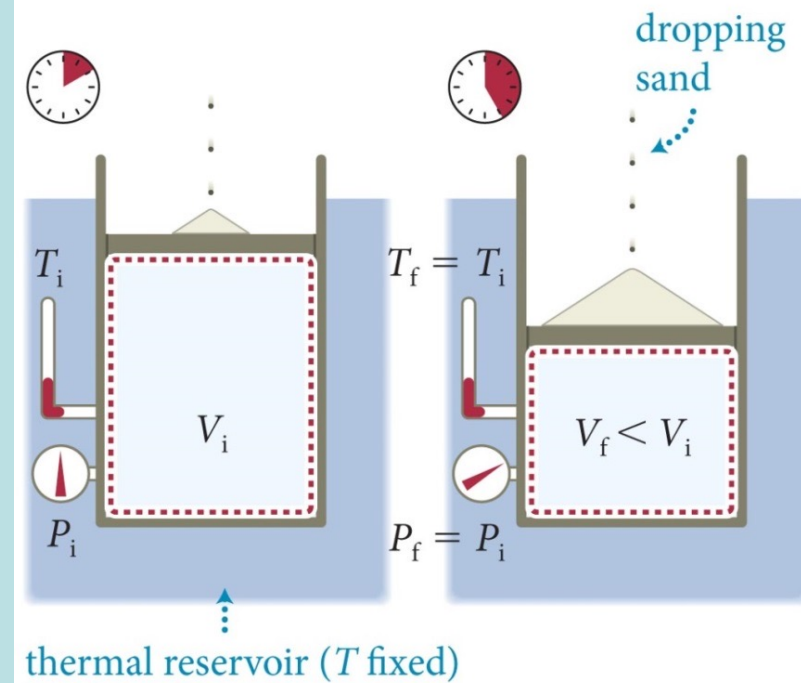
化學反應多在定壓下進行：



定溫過程：

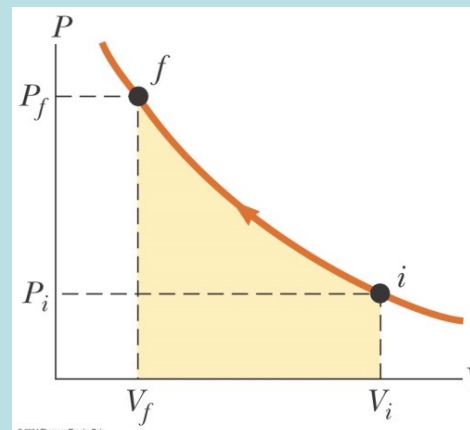
Isothermal Process
(Constant Temperature)

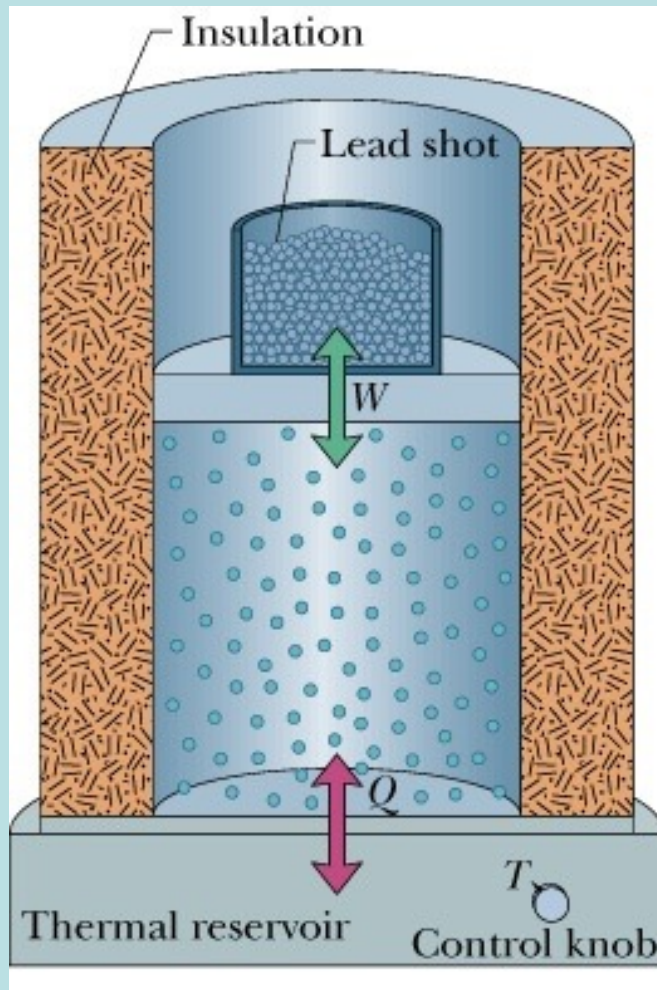
(a) Ideal gas compressed slowly at constant temperature



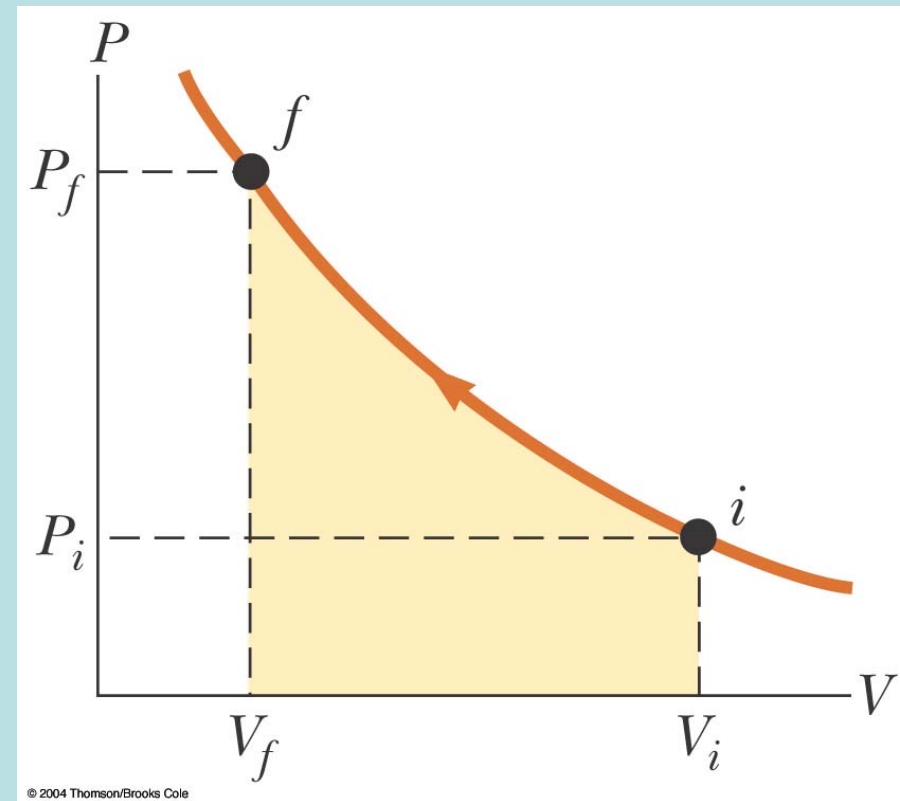
緩慢進行，使氣體可以與周圍定溫熱庫一直達處於熱平衡狀態。

理想氣體：





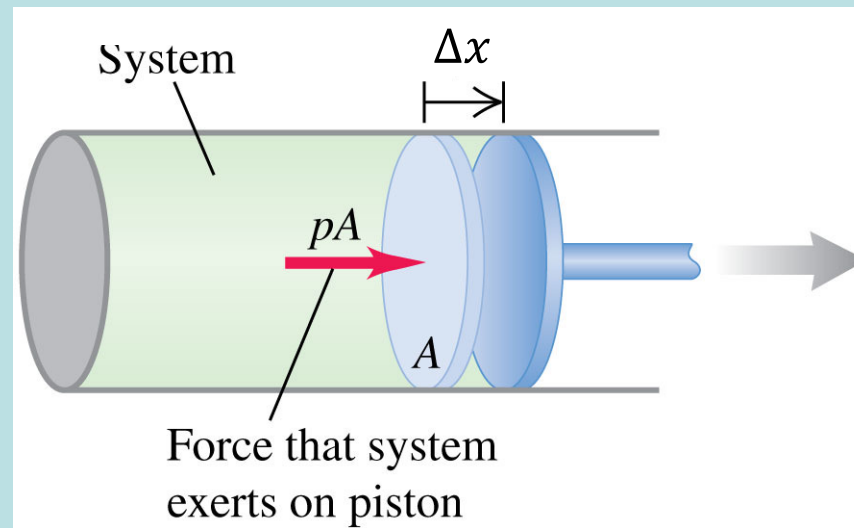
可同時交換熱量並做功



氣體有兩個熱座標

氣體對外所作的功在 PV 圖上可以很容易計算！

在 PV 圖上計算氣體對外所作的功 W ：



在無限小過程，氣體對外所作的功：

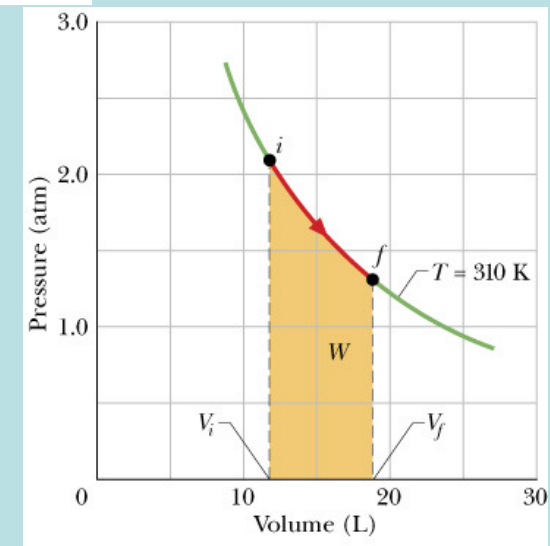
$$W = P\Delta V = PA\Delta x = P\Delta V$$

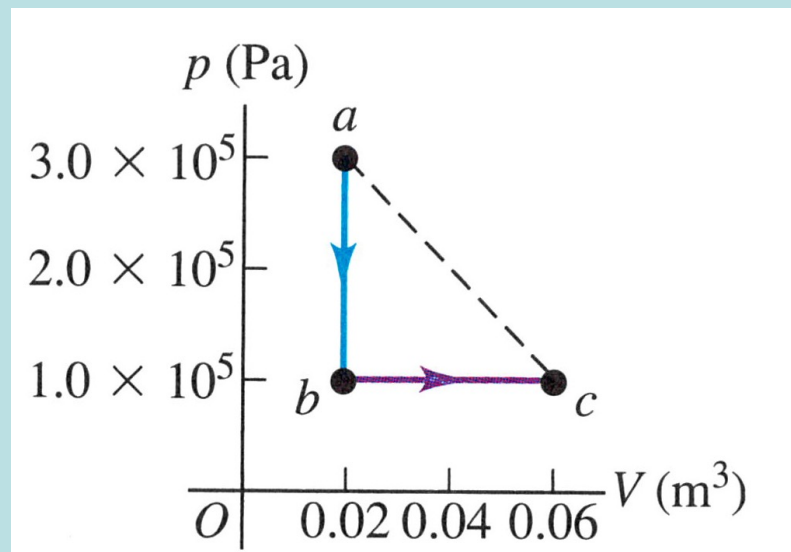
有限的過程是無限多段、無限小過程的和：

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P(V) \cdot dV \quad \Delta V \xrightarrow[\substack{\lim \\ \Delta V \rightarrow 0 \\ N \rightarrow \infty}]{} \int_{V_i}^{V_f} P(V) \cdot dV$$

氣體所作的功即為壓力函數對體積的積分！

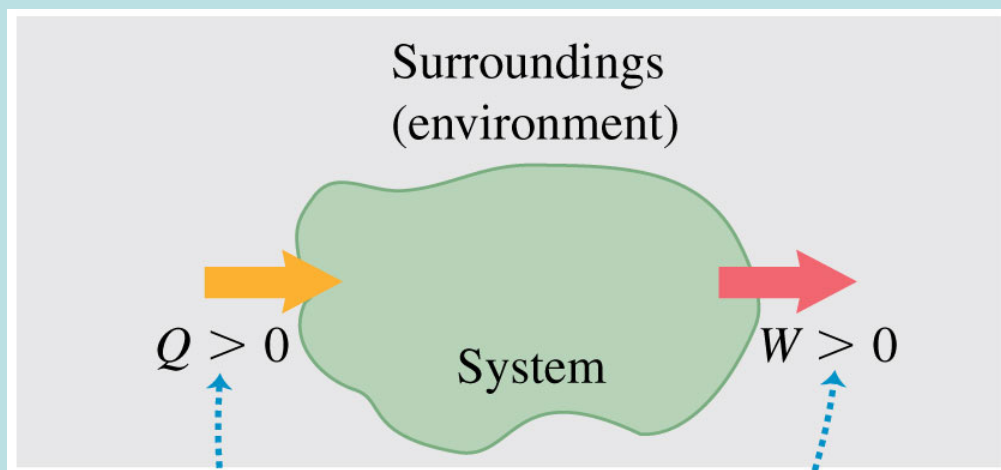
一個過程所作的功即該過程所對應的路徑下所包圍的面積。





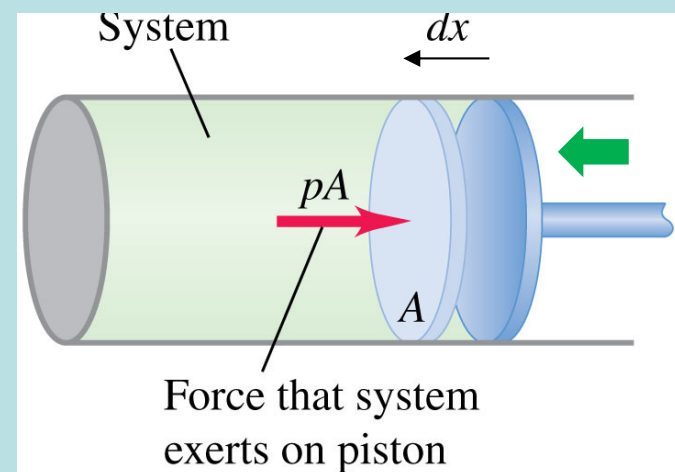
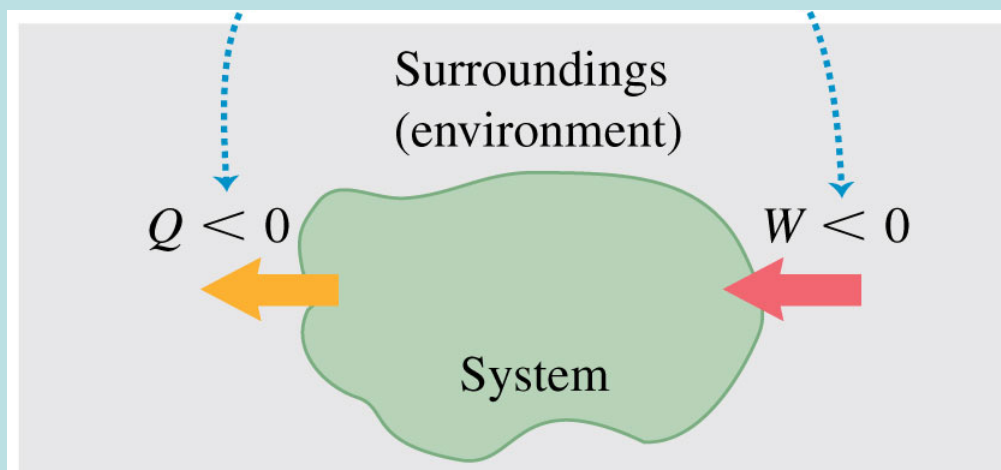
$$W_{ac} = 8000\text{J}$$

虛線下梯形的面積！

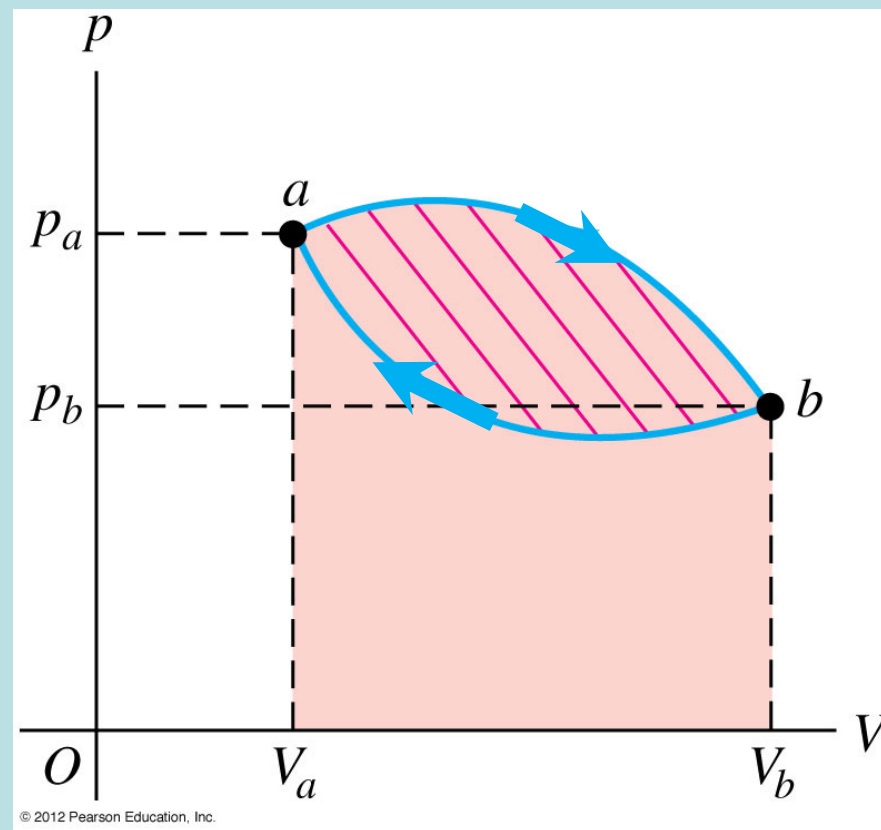
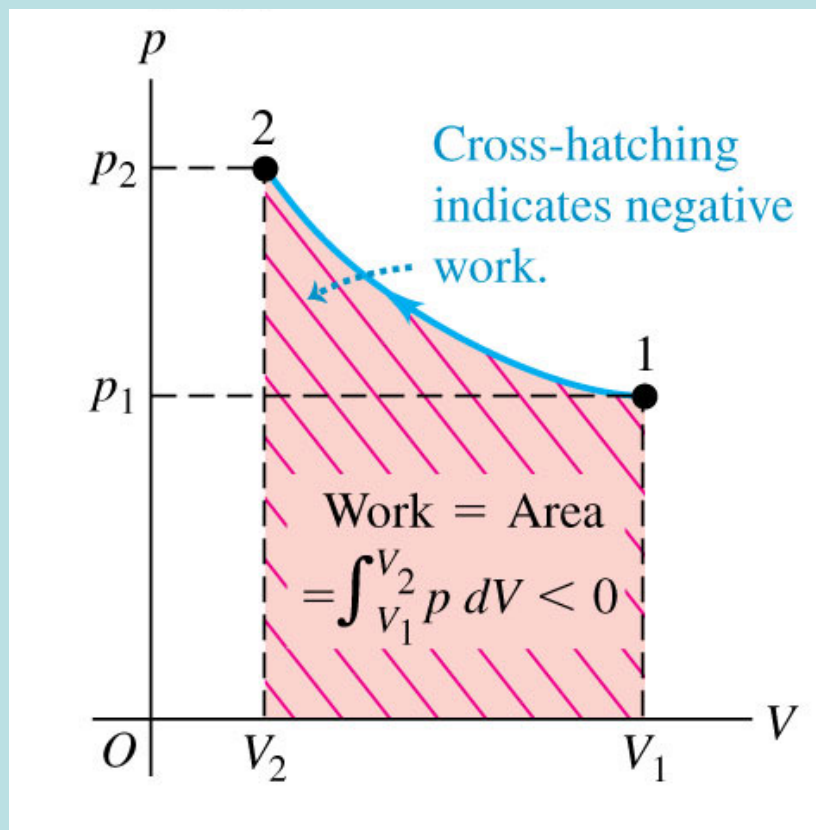


$$W = \int_{V_i}^{V_f} P(V) \cdot dV$$

對外作功為正。



若壓縮氣體，功為負，外界對氣體作功。



一個循環 cycle 對應一個封閉路徑，
路徑內所包圍面積即是該循環所作的功。

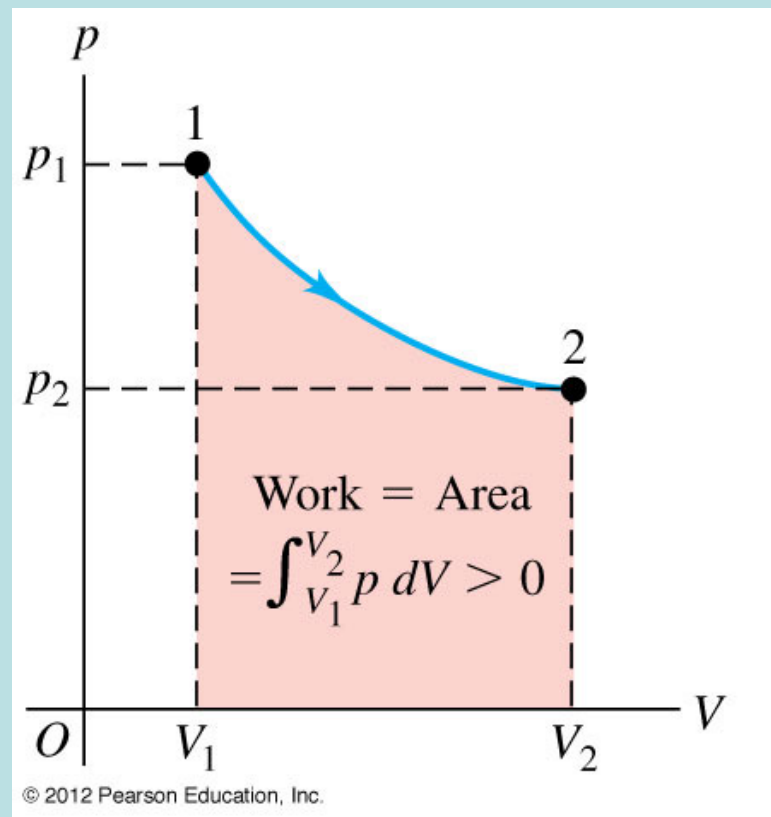
$$W = \int_{V_i}^{V_f} P(V) \cdot dV$$

注意：壓力與體積原來是獨立的熱座標。

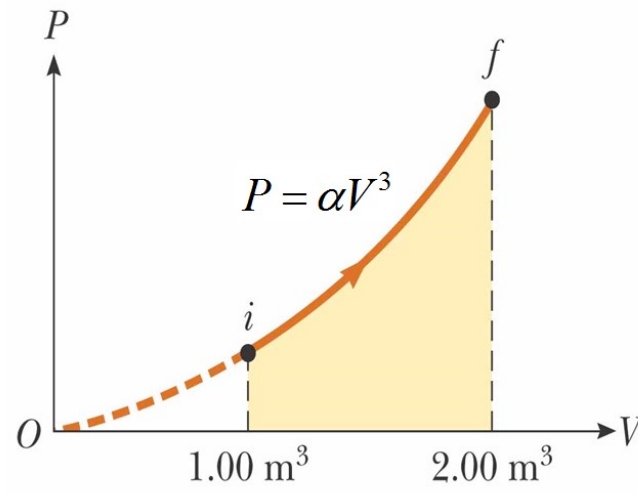
積分則是一個函數對它的變數的運算。獨立變數無法積分！

此計算功的積分必須指定一個特定的過程，

對於特定過程，壓力才是體積的一個函數 $P(V)$ 。積分才能定義。



3. 考慮一缸一莫耳的氦氣，從原來體積 1.00m^3 ，擴張為原來體積的兩倍，在此過程中壓力與體積維持以下的關係： $P = \alpha V^3$ ，其中 $\alpha = 1010\text{ Pa/m}^9$ 。

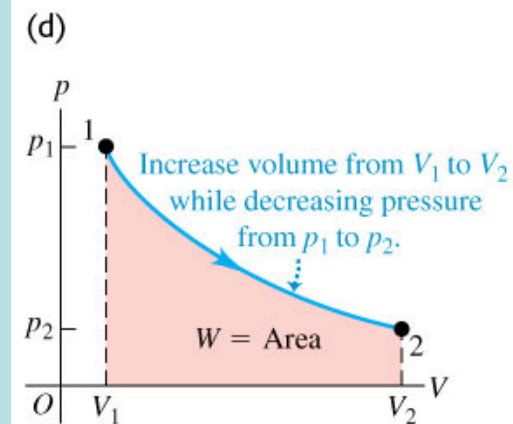
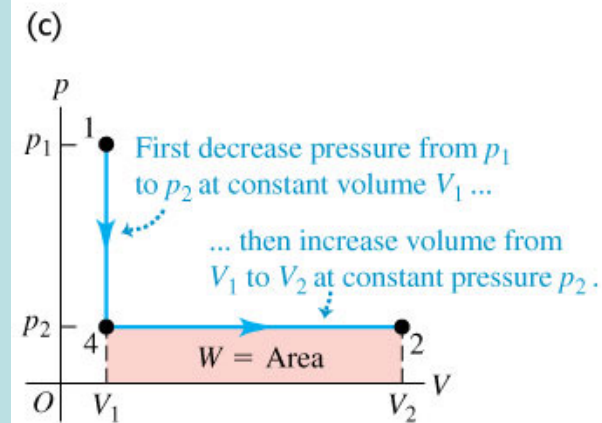
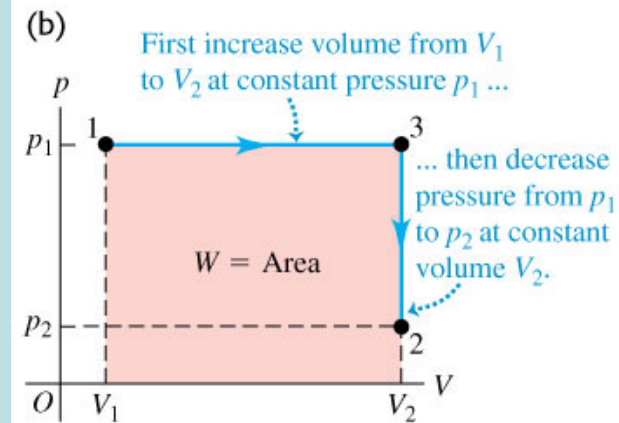
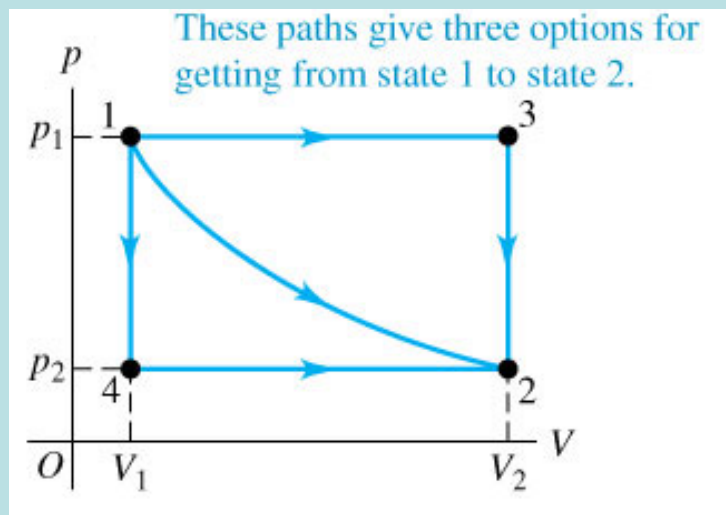


B. 在此過程中，外界對氣體做功多少？(7)

解答：

$$\text{B. } W = \int P dV = \int \alpha V^3 dV = \frac{\alpha}{4} V^4 \Big|_{1.00}^{2.00} = 3.79\text{kJ} \circ$$

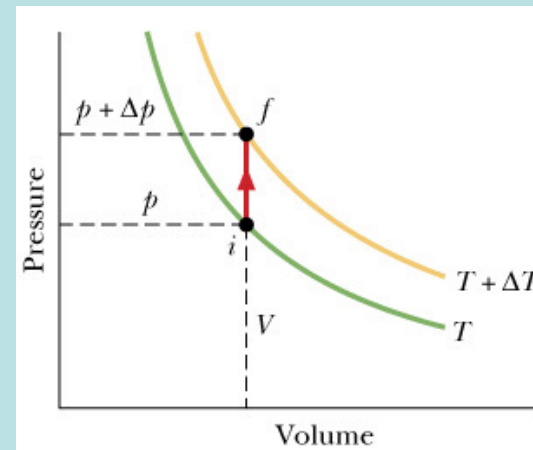
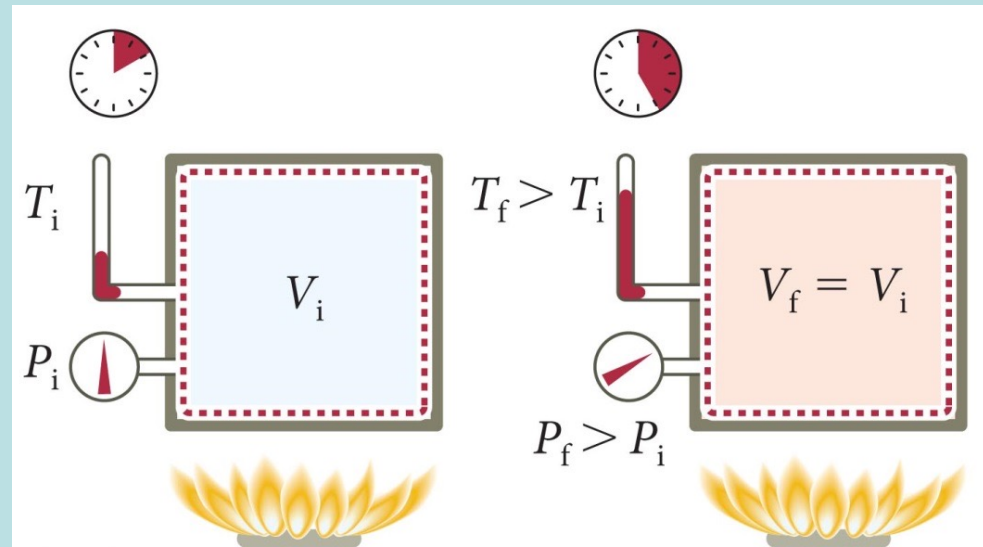
功的計算必須指定過程。
相同的起點與終點之間，
氣體可以經由不同的過程，
經由不同路徑所作的功不相等！



幾個典型過程的功：

定容過程：Isochoric

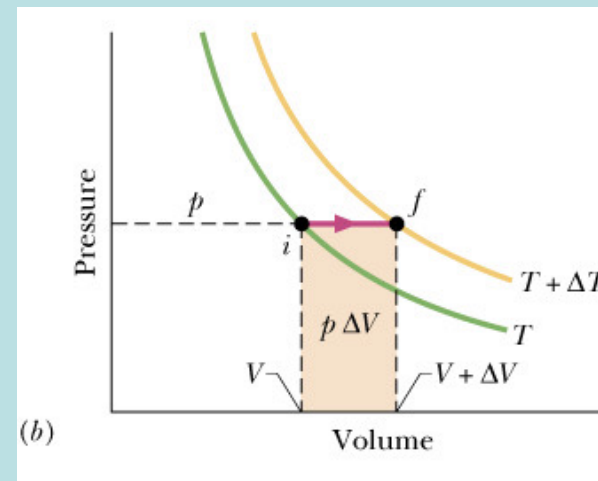
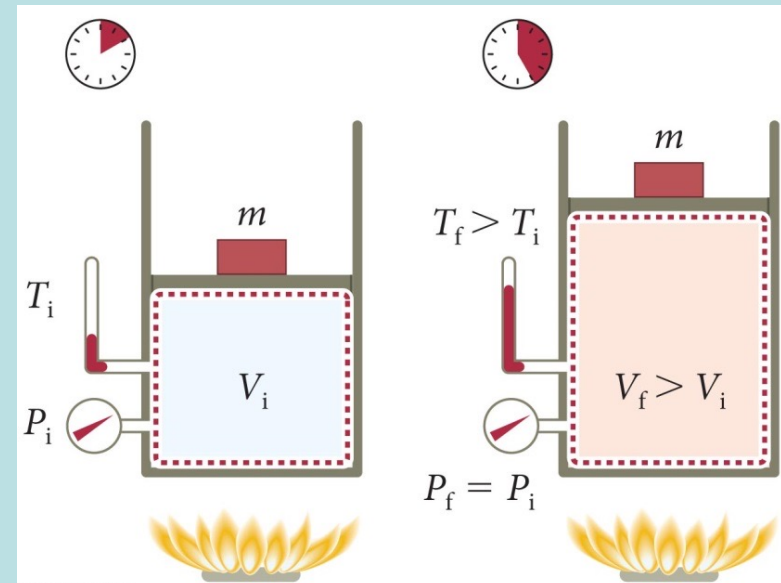
$$\Delta V = 0, W = 0$$



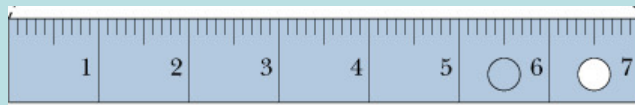
定壓過程：Isobaric

化學反應多在定壓下進行：

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P(V) \cdot dV = P \int_{V_i}^{V_f} dV = P\Delta V$$



現在正式進入氣體的熱學



固體的热力学定律可以直接翻譯為氣體的热力学定律

固體的熱力學第零定律

溫度為熱座標的函數，控制了固體與其他系統的熱平衡關係！

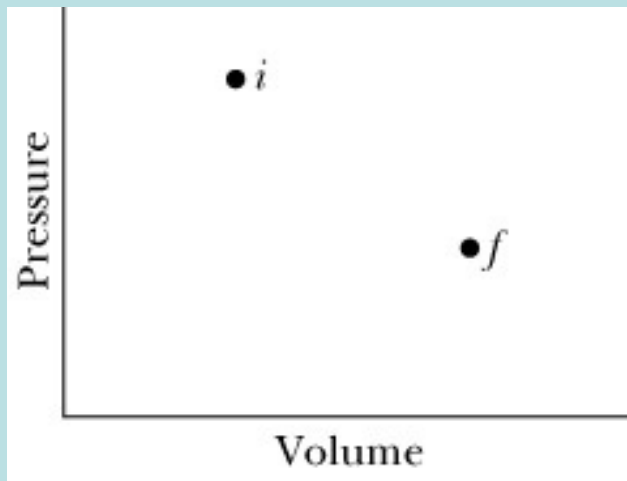
T 溫度 $\longleftrightarrow$ 熱座標 L



氣體的熱力學第零定律

兩個熱座標決定狀態，一個狀態只有一個溫度

T 溫度 $\longleftrightarrow$ 狀態 $\longleftrightarrow$ 熱座標 (P, V)



每一個點必定有一個確定的、特定的溫度！

兩個熱座標的組合 (P, V) 對應一溫度。

$$(P, V) \rightarrow T$$

因此溫度 T 是壓力與體積的函數。

$$T = f(P, V) \quad \text{狀態方程式} \quad \text{Equation of State}$$

溫度函數控制了氣體與其他系統的熱平衡關係！

兩物體溫度相等時，即達熱平衡。

狀態方程式 Equation of State

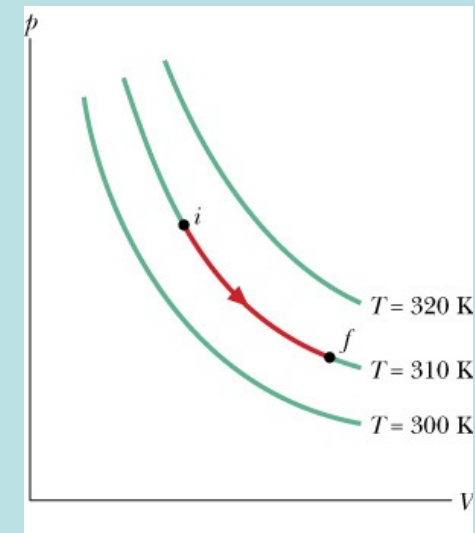
$$T = f(P, V)$$

$$PV = nRT$$

理想氣體

$$\left(P + \frac{an^2}{V}\right)(V - nb) = nRT$$

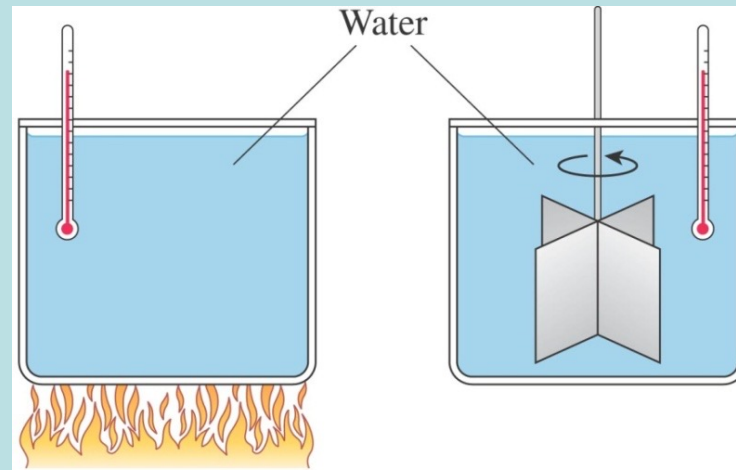
Van der Waals 氣體



固體的定溫狀態就一個點，沒有可以變化的！

氣體的定溫狀態形成一條一條的等溫線！
壓力與體積可以連動變化的！

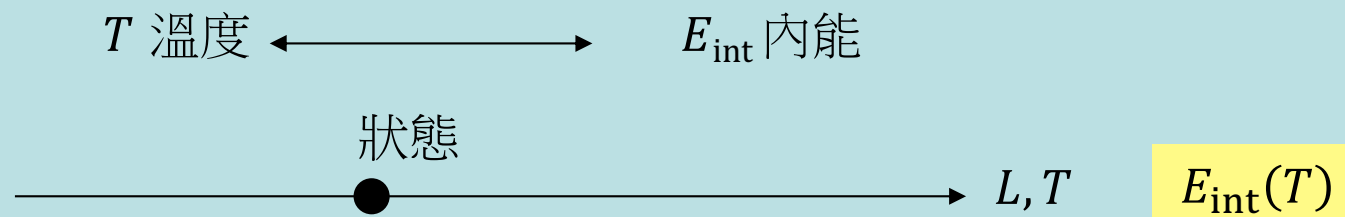
固體的熱力學第一定律



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

在熱過程中，系統進行熱量交換，熱量的進出造成內能的變化。

每一個狀態只有一個內能！內能是溫度的函數。

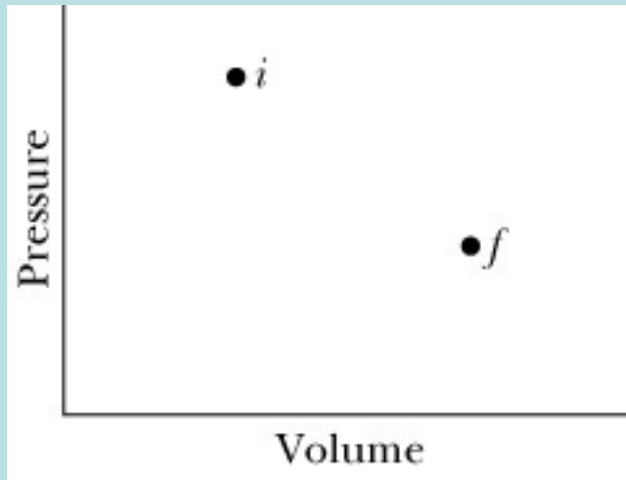


因此在熱過程中，熱量交換會造成溫度的變化。

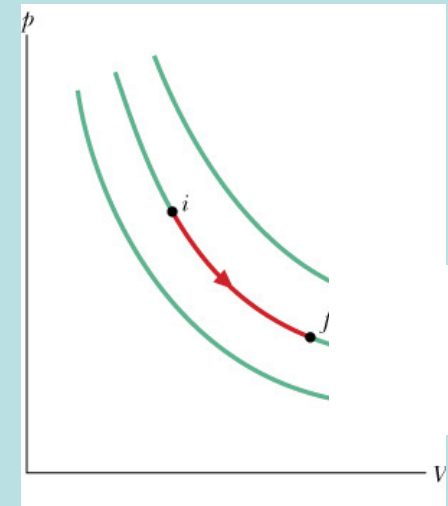
氣體的熱力學第一定律

兩個熱座標決定狀態，一個狀態必定只有一個確定的、特定的內能值！

E_{int} 內能 $\longleftrightarrow$ 狀態 $\longleftrightarrow$ 熱座標 (P, V)



每一個點必定有一個確定的、特定的內能！



$(P, V) \rightarrow E_{\text{int}}$ 兩個熱座標的組合 (P, V) 對應一內能。

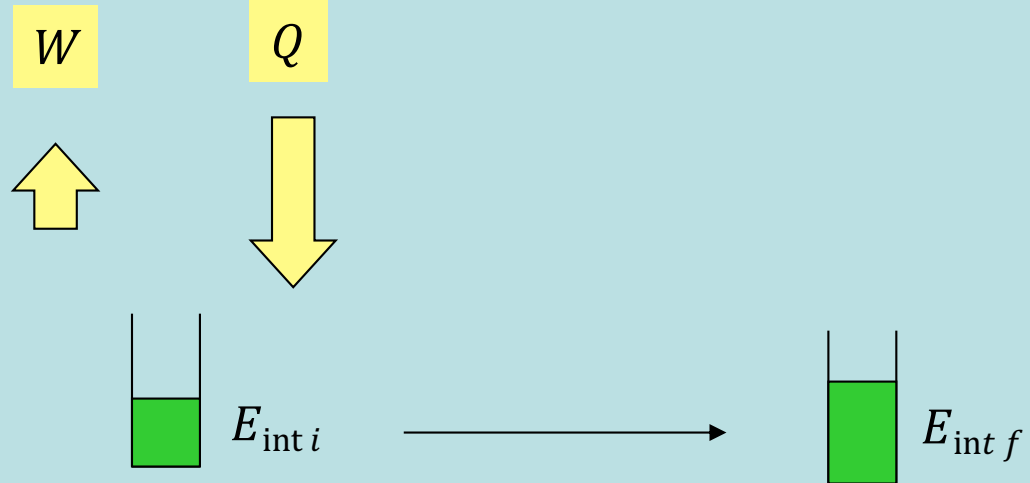
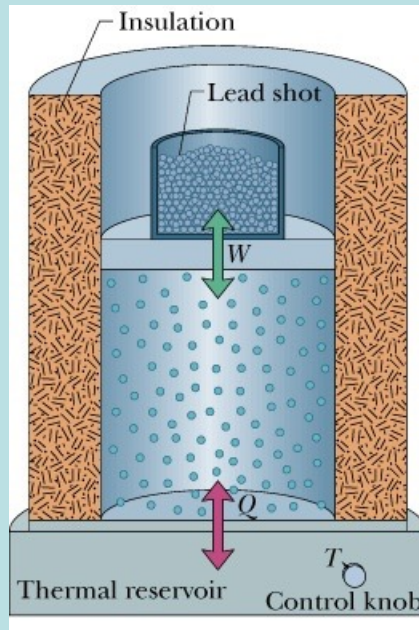
內能為壓力與體積的一個函數。 $E_{\text{int}} = g(P, V)$

內能函數控制了氣體在達到熱平衡的過程中的熱量交換！

(P, V) 圖上可以畫出等內能線。

氣體與固體($Q = \Delta E_{\text{int}}$)不同：

熱與功都會造成內能的變化！兩者本質相同，可以加總！



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

氣體的熱力學第一定律

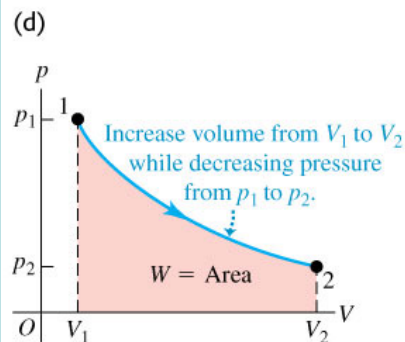
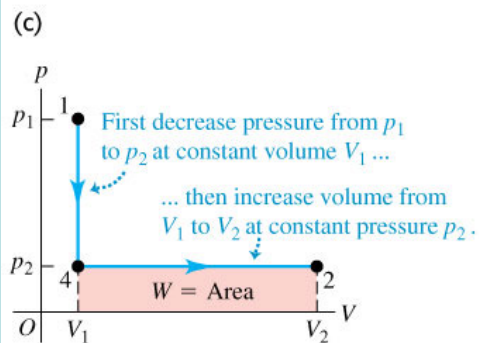
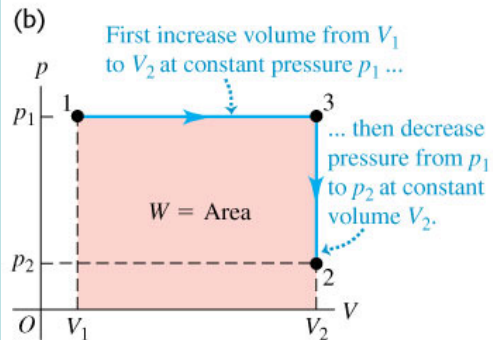
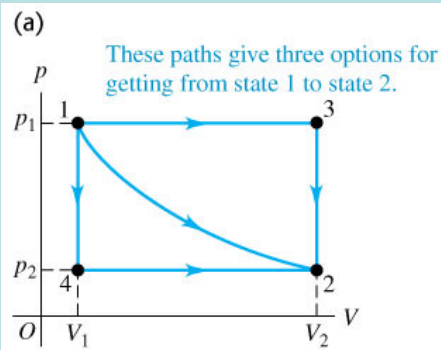
在熱過程中，系統進行的熱量交換，及所作的功，造成內能的變化。

吸熱後如果有作等值的功，內能不會變，溫度就可能不變。

W 可以表示為 PdV ，此式可以以微分形式表示為：

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

注意 $\bar{d}Q$ 如同 $\bar{d}W = PdV$ ，並不是一個狀態物理量函數的差，只是微小熱量交換！

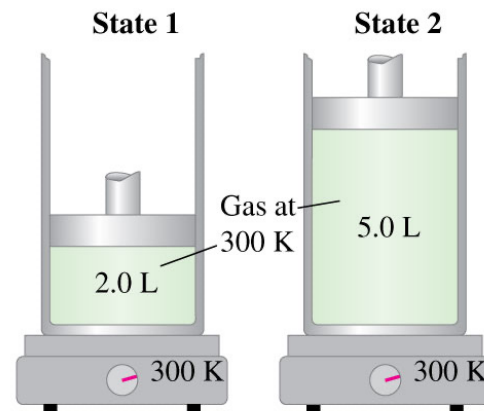


© 2012 Pearson Education, Inc.

相同的前後狀態，不同的路徑所做的功顯然不同！

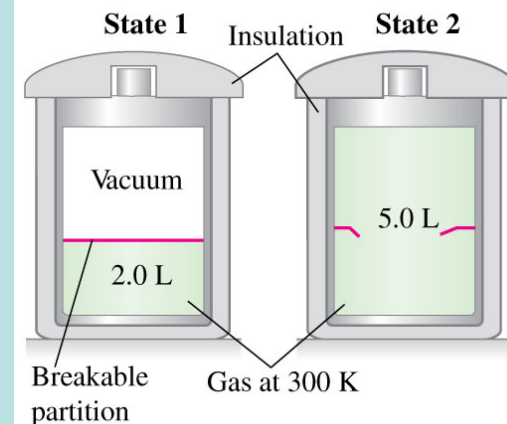
經由不同路徑所吸收或放出的熱也不相等！

(a) System does work on piston; hot plate adds heat to system ($W > 0$ and $Q > 0$).



© 2012 Pearson Education, Inc.

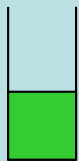
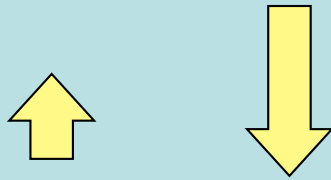
(b) System does no work; no heat enters or leaves system ($W = 0$ and $Q = 0$).



© 2012 Pearson Education, Inc.

W Q

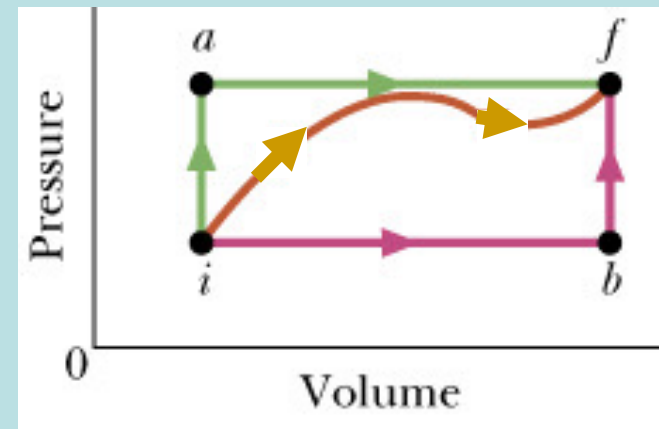
$$E_{\text{int}} = g(P, V)$$

 $E_{\text{int } i}$  $E_{\text{int } f}$

但無論採那一條路徑，相同前後狀態的內能差 ΔE 是一樣的

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

氣體的熱力學第一定律



Q, W 與路徑有關。

但在熱現象中， Q 加上 W 卻可以寫成一個狀態物理量 E_{int} 的前後差 ΔE_{int} ！

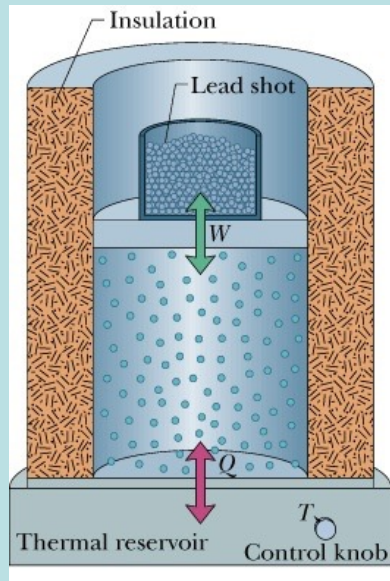
根據定義 ΔE_{int} 只與前後的狀態有關，與路徑無關。

做一次實驗所找到的某物件的內能適用於任何的情況！

Table A-18 Properties of superheated refrigerant 134a (CF₃H₂)(T, °C; v, m³/kg; u, kJ/kg; h, kJ/kg; s, kJ/kg·K)

T	v	u	h	s	v	u	h	s
	0.6 bar (0.060 MPa) (T _{sat} = -37.07°C)				1.0 bar (0.10 MPa) (T _{sat} = -26.43°C)			
Sat.	0.31003	206.12	224.72	0.9520	0.19170	212.18	231.35	0.9395
-20	0.33536	217.86	237.98	1.0062	0.19770	216.77	236.54	0.9602
-10	0.34992	224.97	245.96	1.0371	0.20686	224.01	244.70	0.9918
0	0.36433	232.24	254.10	1.0675	0.21587	231.41	252.99	1.0227
10	0.37861	239.69	262.41	1.0973	0.22473	238.96	261.43	1.0531
20	0.39279	247.32	270.89	1.1267	0.23349	246.67	270.02	1.0829
30	0.40688	255.12	279.53	1.1557	0.24216	254.54	278.76	1.1122
40	0.42091	263.10	288.35	1.1844	0.25076	262.58	287.66	1.1411
50	0.43487	271.25	297.34	1.2126	0.25930	270.79	296.72	1.1696
60	0.44879	279.58	306.51	1.2405	0.26779	279.16	305.94	1.1977
70	0.46266	288.08	315.84	1.2681	0.27623	287.70	315.32	1.2254
80	0.47650	296.75	325.34	1.2954	0.28464	296.40	324.87	1.2528
90	0.49031	305.58	335.00	1.3224	0.29302	305.27	334.57	1.2799
	1.4 bars (0.14 MPa) (T _{sat} = -18.80°C)				1.8 bars (0.18 MPa) (T _{sat} = -12.73°C)			
Sat.	0.13945	216.52	236.04	0.9322	0.10983	219.94	239.71	0.9273
-10	0.14549	223.03	243.40	0.9606	0.11135	222.02	242.06	0.9362
0	0.15219	230.55	251.86	0.9922	0.11678	229.67	250.69	0.9684
10	0.15875	238.21	260.43	1.0230	0.12207	237.44	259.41	0.9998
20	0.16520	246.01	269.13	1.0532	0.12723	245.33	268.23	1.0304
30	0.17155	253.96	277.97	1.0828	0.13230	253.36	277.17	1.0604
40	0.17783	262.06	286.96	1.1120	0.13730	261.53	286.24	1.0898
50	0.18404	270.32	296.09	1.1407	0.14222	269.85	295.45	1.1187
60	0.19020	278.74	305.37	1.1690	0.14710	278.31	304.79	1.1472
70	0.19633	287.32	314.80	1.1969	0.15193	286.93	314.28	1.1753
80	0.20241	296.06	324.39	1.2244	0.15672	295.71	323.92	1.2030
90	0.20846	304.95	334.14	1.2516	0.16148	304.63	333.70	1.2303
	2.0 bars (0.20 MPa) (T _{sat} = -10.09°C)				2.4 bars (0.24 MPa) (T _{sat} = -5.37°C)			
Sat.	0.09933	221.43	241.30	0.9253	0.08343	224.07	244.09	0.9222
-10	0.09938	221.50	241.38	0.9256				
0	0.10438	229.23	250.10	0.9582	0.08574	228.31	248.89	0.9399
10	0.10922	237.05	258.89	0.9898	0.08993	236.26	257.84	0.9721
20	0.11394	244.99	267.78	1.0206	0.09399	244.30	266.85	1.0034
30	0.11856	253.06	276.77	1.0508	0.09794	252.45	275.95	1.0339

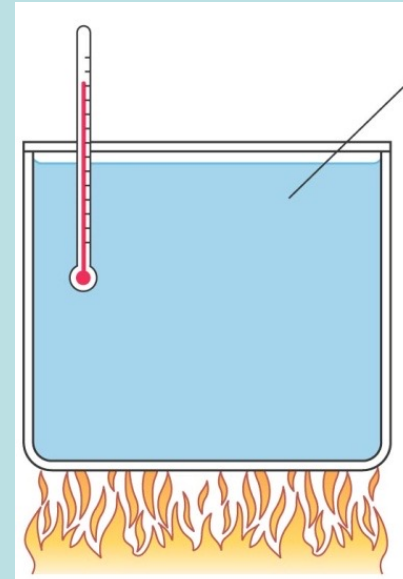
熱力學第一定律的內能函數，最有用的就是計算熱過程中交換的熱量。



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

氣體則必須另外加入功。

$$dE_{\text{int}} = \delta Q - PdV$$



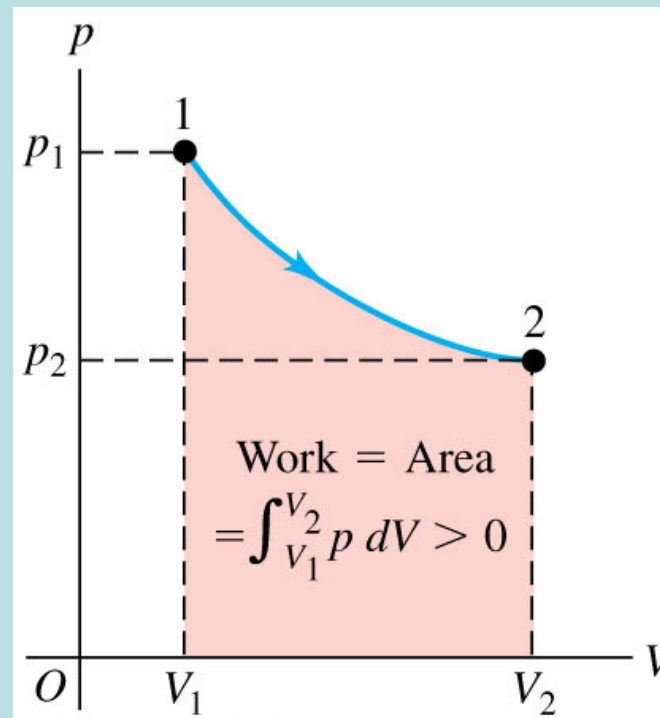
$$\Delta E_{\text{int}} = Q$$

對固體來說熱量就等於內能變化：

找到溫度決定的內能後，熱量就能算了。

但功可以由 $p - V$ 圖上的路徑計算：

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P(V) \cdot dV$$



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

可查

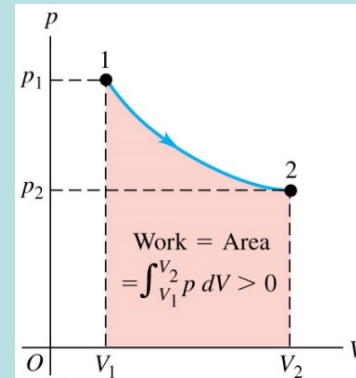
可算



Table 20.1
Specific Heats of Some Substances at 25°C and Atmospheric Pressure

Substance	Specific heat c	
	J/kg·°C	cal/g·°C
<i>Elemental solids</i>		
Aluminum	900	0.215
Beryllium	1 830	0.436
Cadmium	230	0.055
Copper	387	0.092 4
Germanium	322	0.077
Gold	129	0.030 8
Iron	448	0.107
Lead	128	0.030 5
Silicon	705	0.168
Silver	254	0.056
<i>Other solids</i>		
Brass	380	0.092
Glass	837	0.200
Ice (−5°C)	2 090	0.50
Marble	860	0.21
Wood	1 700	0.41
<i>Liquids</i>		
Alcohol (ethyl)	2 400	0.58
Mercury	140	0.033
Water (15°C)	4 186	1.00
<i>Gases</i>		
Steam (100°C)	2 010	0.48

© 2004 ThomsonBrooks Cole



Q 就可以得到了！

對於一種物質，作一次實驗找到此內能函數，

以後就能利用找到的函數決定該物質任一個過程的熱量交換 Q 。

就像地圖或列表！

定容過程的熱交換：

$$\Delta V = 0, W = 0$$

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

定容的熱交換即是內能差！

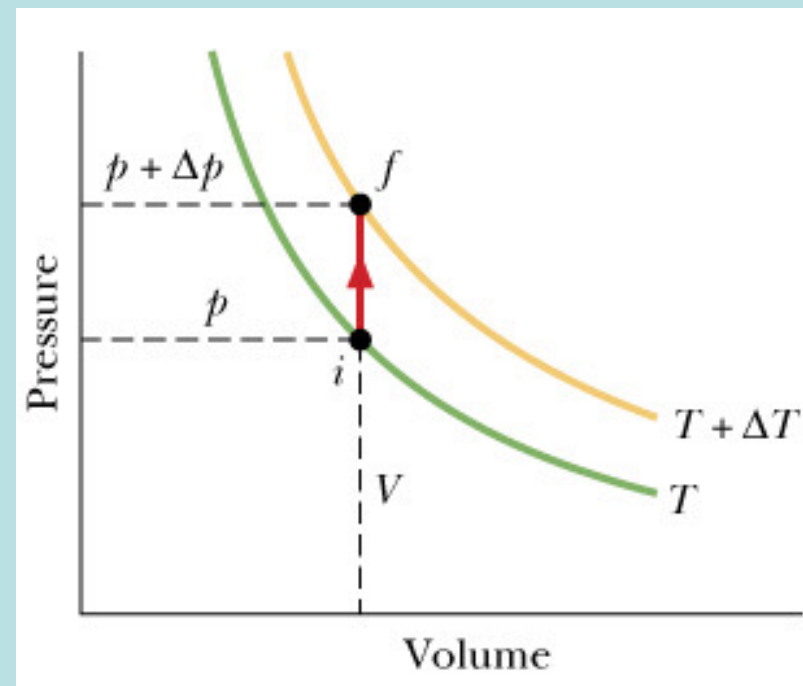
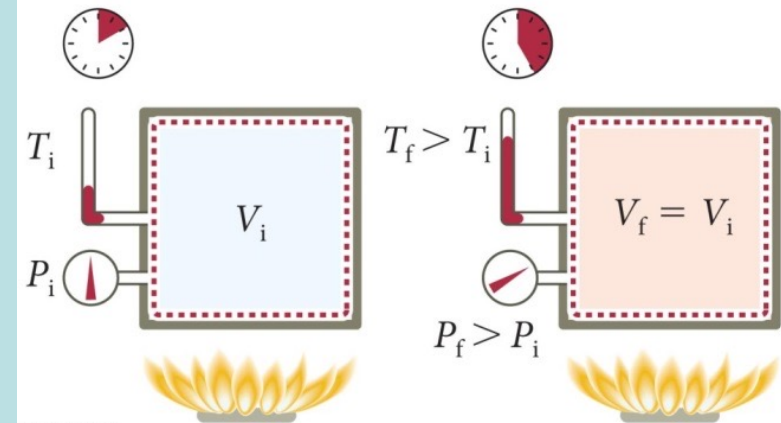
查到前後態的內能差就是吸放熱！

Table A-18 Properties of superheated refrigerant 134a (CF₄H₂)

(*T*, °C; *v*, m³/kg; *u*, kJ/kg; *h*, kJ/kg; *s*, kJ/kg·K)

<i>T</i>	<i>v</i>	<i>u</i>	<i>h</i>	<i>s</i>	<i>v</i>	<i>u</i>	<i>h</i>	<i>s</i>
	0.6 bar (0.060 MPa) (<i>T</i> _{sat} = −37.07°C)				1.0 bar (0.10 MPa) (<i>T</i> _{sat} = −26.43°C)			
Sat.	0.31003	206.12	224.72	0.9520	0.19170	212.18	231.35	0.9395
−20	0.33536	217.86	237.98	1.0062	0.19770	216.77	236.54	0.9602
−10	0.34992	224.97	245.96	1.0371	0.20686	224.01	244.70	0.9918
0	0.36433	232.24	254.10	1.0675	0.21587	231.41	252.99	1.0227
10	0.37861	239.69	262.41	1.0973	0.22473	238.96	261.43	1.0531
20	0.39279	247.32	270.89	1.1267	0.23349	246.67	270.02	1.0829
30	0.40688	255.12	279.53	1.1557	0.24216	254.54	278.76	1.1122
40	0.42091	263.10	288.35	1.1844	0.25076	262.58	287.66	1.1411
50	0.43487	271.25	297.34	1.2126	0.25930	270.79	296.72	1.1696
60	0.44879	279.58	306.51	1.2405	0.26779	279.16	305.94	1.1977
70	0.46266	288.08	315.84	1.2681	0.27623	287.70	315.32	1.2254
80	0.47650	296.75	325.34	1.2954	0.28464	296.40	324.87	1.2528
90	0.49031	305.58	335.00	1.3224	0.29302	305.27	334.57	1.2799

(a) Fixed volume of gas is heated, raising *T* and *P*



定壓過程的熱交換：

$$W = P\Delta V$$

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

$$Q = \Delta E_{\text{int}} + P\Delta V$$

此熱似乎不能寫成一個量的前後差，但.....

在定壓下 $\Delta P = 0$ ，因此 $P\Delta V = \Delta(PV)$ 。

$$Q = \Delta(E_{\text{int}} + PV) \equiv \Delta H$$

$$H(P, V) \equiv E_{\text{int}}(P, V) + PV$$

H 如內能亦為 P, V 的函數，稱為焓 Enthalpy。

定壓的熱交換即是焓差！ $Q = \Delta H$

查到前後態的焓差就是吸放熱！

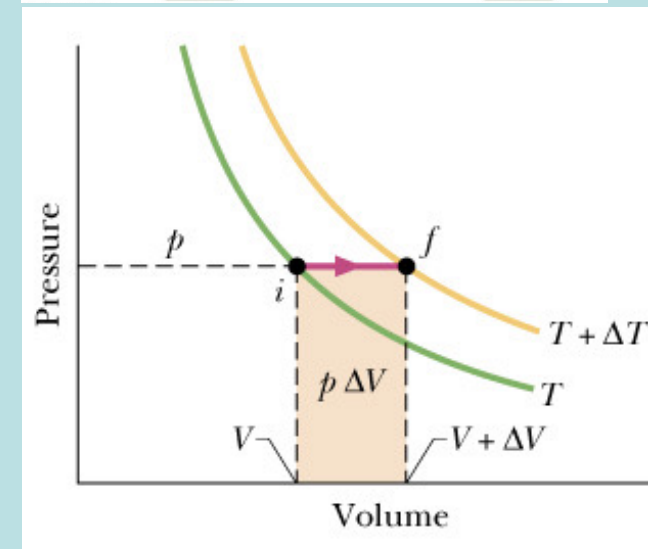
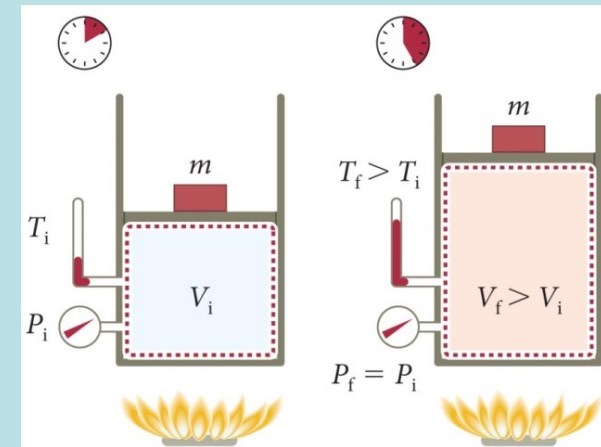


Table A-18 Properties of superheated refrigerant 134a (CF₃H₂)

(T, °C; v, m³/kg; u, kJ/kg; h, kJ/kg; s, kJ/kg·K)

T	v	u	h	s	v	u	h	s
0.6 bar (0.060 MPa) (T _{sat} = -7.07°C)					1.0 bar (0.10 MPa) (T _{sat} = -26.43°C)			
Sat.	0.31003	206.12	224.72	0.9520	0.19170	212.18	231.35	0.9395
-20	0.33536	217.86	237.98	1.0062	0.19770	216.77	236.54	0.9602
-10	0.34992	224.97	245.96	1.0371	0.20686	224.01	244.70	0.9918
0	0.36433	232.24	254.10	1.0675	0.21587	231.41	252.99	1.0227
10	0.37861	239.69	262.41	1.0973	0.22473	238.96	261.43	1.0531
20	0.39279	247.32	270.89	1.1267	0.23349	246.67	270.02	1.0829
30	0.40688	255.12	279.53	1.1557	0.24216	254.54	278.76	1.1122
40	0.42091	263.10	288.35	1.1844	0.25076	262.58	287.66	1.1411
50	0.43487	271.25	297.34	1.2126	0.25930	270.79	296.72	1.1696
60	0.44879	279.58	306.51	1.2405	0.26779	279.16	305.94	1.1977
70	0.46266	288.08	315.84	1.2681	0.27623	287.70	315.32	1.2254
80	0.47650	296.75	325.34	1.2954	0.28464	296.40	324.87	1.2528
90	0.49031	305.58	335.00	1.3224	0.29302	305.27	334.57	1.2799

定容過程的熱交換：

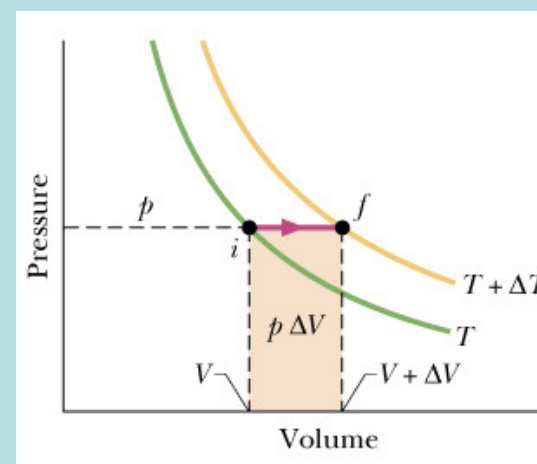
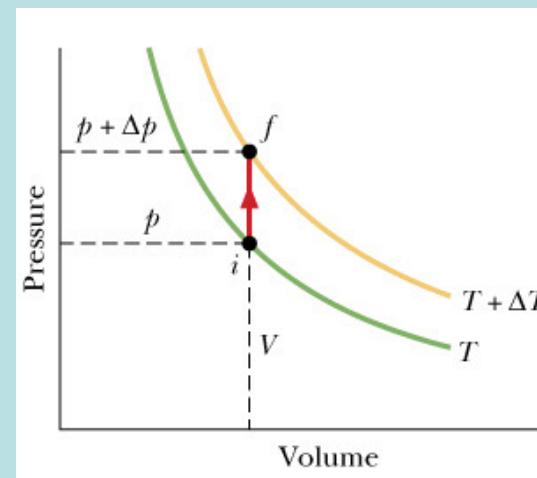
$$Q = \Delta E_{\text{int}}$$

定容的熱交換即是內能差！

定壓過程的熱交換：

$$Q = \Delta(E_{\text{int}} + PV) \equiv \Delta H$$

定壓的熱交換即是焓差！



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

$$Q = nc_V\Delta T$$

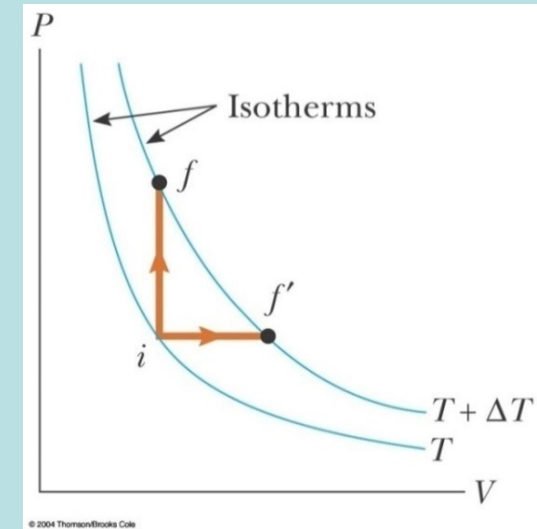
每莫耳氣體，經定容過程，每單位溫度增加所吸收的熱量。

定壓過程

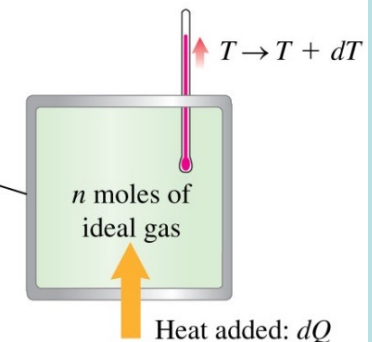
定壓比熱 c_P

$$Q = nc_P\Delta T$$

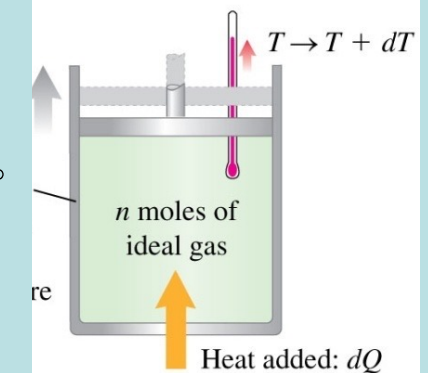
每莫耳氣體，經定壓過程，每單位溫度增加所吸收的熱量。



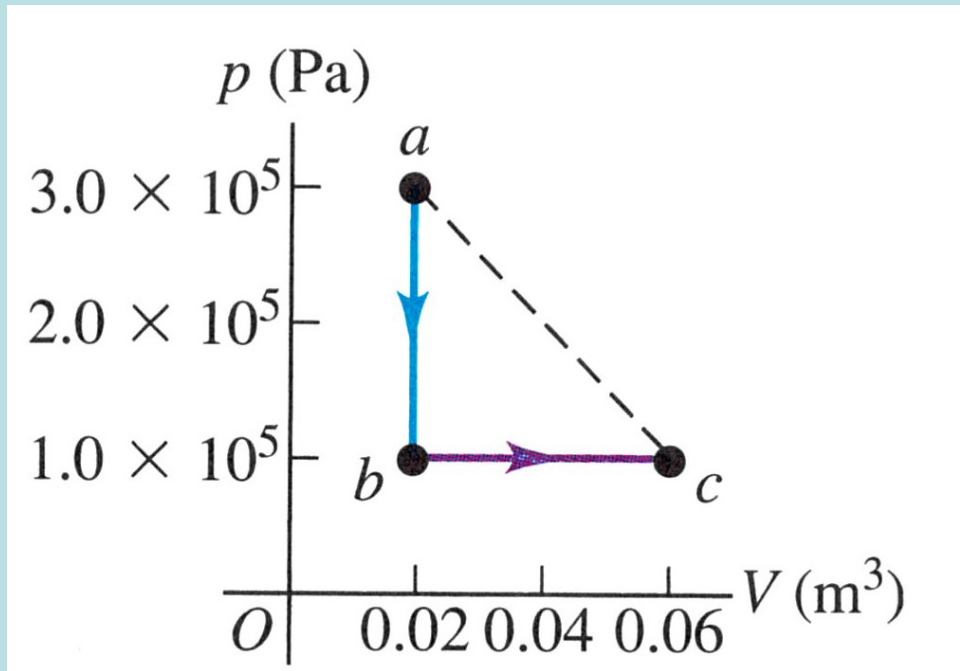
volume: $dQ = nC_V dT$



pressure: $dQ = nC_P dT$



測量給定 Q_{ab} , Q_{bc} , 求 Q_{ac}



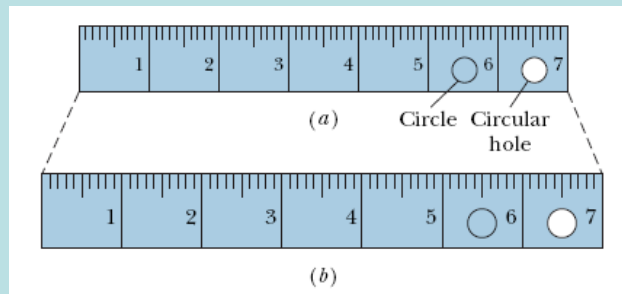
將熱力學第一定律運用於 ac 過程。

$$Q_{ac} = \Delta E_{ac} + W_{ac} = \Delta E_{ac} + 8000\text{J} \quad \text{需要知道}\Delta E_{ac}$$

ΔE_{ac} 可以由 ΔE_{ab} , ΔE_{bc} 得出，將熱力學第一定律運用於 ab 及 bc 過程。

$$\Delta E_{ac} = \Delta E_{ab} + \Delta E_{bc} = Q_{ab} + (Q_{bc} - 4000\text{J})$$

熱力學第零定律



Some Coefficients of Linear Expansion^a

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

熱力學第一定律

Specific Heats of Some Substances at 25°C and Atmospheric Pressure

Substance	Specific heat c	
	$\text{J/kg} \cdot ^\circ\text{C}$	$\text{cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$
<i>Elemental solids</i>		
Aluminum	900	0.215
Beryllium	1 830	0.436
Cadmium	230	0.055
Copper	387	0.092 4
Germanium	322	0.077
Gold	129	0.030 8
Iron	448	0.107
Lead	128	0.030 5
Silicon	703	0.168
Silver	234	0.056

T 溫度 $\longleftrightarrow$ L 長度 $\longleftrightarrow$ E_{int} 內能

熱平衡

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

溫度為長度的函數 $T(L)$

$$L = L_0 + \alpha L(T - T_0)$$

可以得出熱平衡的條件。

熱作用 $Q = mc(T_f - T_i) = \Delta E_{\text{int}}$

內能為長度也是溫度的函數 $E_{\text{int}}(L)$

$$E_{\text{int}}(T) = mc(T - T_0) + E_{\text{int}}(T_0)$$

可以得出交換熱量時，溫度變化的條件。

有了這兩個係數，固體的所有熱性質都可以研究了！

對於氣體：

熱力學第零定律

$$T = f(P, V)$$

熱力學第一定律

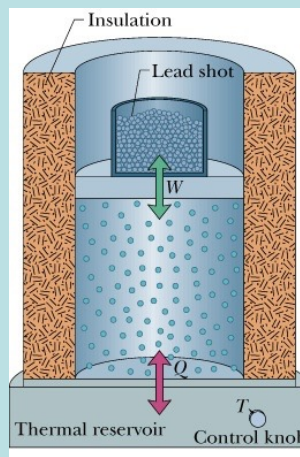
$$E_{\text{int}} = g(P, V)$$

-

得到此兩函數，即能計算出系統與外界的熱平衡關係，以及熱過程的熱量交換 Q 。

照理講、一般來說，這兩個函數 T, E_{int} 是獨立的兩個函數！

但沒想到，對理想氣體，兩者竟然成正比！



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

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

或取 (P, T) 為熱座標亦可，比較好測量。

$$V = h(P, T)$$

$$E_{\text{int}} = j(P, T)$$

Table A-18 Properties of superheated refrigerant 134a (CF₄H₂)

(T , °C; v , m³/kg; u , kJ/kg; h , kJ/kg; s , kJ/kg·K)

T	v	u	h	s	v	u	h	s
0.6 bar (0.060 MPa) ($T_{\text{sat}} = -37.07^\circ\text{C}$)					1.0 bar (0.10 MPa) ($T_{\text{sat}} = -26.43^\circ\text{C}$)			
Sat.	0.31003	206.12	224.72	0.9520	0.19170	212.18	231.35	0.9395
-20	0.33536	217.86	237.98	1.0062	0.19770	216.77	236.54	0.9602
-10	0.34992	224.97	245.96	1.0371	0.20686	224.01	244.70	0.9918
0	0.36433	232.24	254.10	1.0675	0.21587	231.41	252.99	1.0227
10	0.37861	239.69	262.41	1.0973	0.22473	238.96	261.43	1.0531
20	0.39279	247.32	270.89	1.1267	0.23349	246.67	270.02	1.0829
30	0.40688	255.12	279.53	1.1557	0.24216	254.54	278.76	1.1122
40	0.42091	263.10	288.35	1.1844	0.25076	262.58	287.66	1.1411
50	0.43487	271.25	297.34	1.2126	0.25930	270.79	296.72	1.1696
60	0.44879	279.58	306.51	1.2405	0.26779	279.16	305.94	1.1977
70	0.46266	288.08	315.84	1.2681	0.27623	287.70	315.32	1.2254
80	0.47650	296.75	325.34	1.2954	0.28464	296.40	324.87	1.2528
90	0.49031	305.58	335.00	1.3224	0.29302	305.27	334.57	1.2799
1.4 bars (0.14 MPa) ($T_{\text{sat}} = -18.80^\circ\text{C}$)					1.8 bars (0.18 MPa) ($T_{\text{sat}} = -12.73^\circ\text{C}$)			
Sat.	0.13945	216.52	236.04	0.9322	0.10983	219.94	239.71	0.9273
-10	0.14549	223.03	243.40	0.9606	0.11135	222.02	242.06	0.9362
0	0.15219	230.55	251.86	0.9922	0.11678	229.67	250.69	0.9684
10	0.15875	238.21	260.43	1.0230	0.12207	237.44	259.41	0.9998
20	0.16520	246.01	269.13	1.0532	0.12723	245.33	268.23	1.0304
30	0.17155	253.96	277.97	1.0828	0.13230	253.36	277.17	1.0604
40	0.17783	262.06	286.96	1.1120	0.13730	261.53	286.24	1.0898
50	0.18404	270.32	296.09	1.1407	0.14222	269.85	295.45	1.1187
60	0.19020	278.74	305.37	1.1690	0.14710	278.31	304.79	1.1472
70	0.19633	287.32	314.80	1.1969	0.15193	286.93	314.28	1.1753
80	0.20241	296.06	324.39	1.2244	0.15672	295.71	323.92	1.2030
90	0.20846	304.95	334.14	1.2516	0.16148	304.63	333.70	1.2303
2.0 bars (0.20 MPa) ($T_{\text{sat}} = -10.09^\circ\text{C}$)					2.4 bars (0.24 MPa) ($T_{\text{sat}} = -5.37^\circ\text{C}$)			
Sat.	0.09933	221.43	241.30	0.9253	0.08343	224.07	244.09	0.9222
-10	0.09938	221.50	241.38	0.9256				
0	0.10438	229.23	250.10	0.9582	0.08574	228.31	248.89	0.9399
10	0.10922	237.05	258.89	0.9898	0.08993	236.26	257.84	0.9721
20	0.11394	244.99	267.78	1.0206	0.09399	244.30	266.85	1.0034
30	0.11856	253.06	276.77	1.0508	0.09794	252.45	275.95	1.0339

以上是氣體熱物理學的通論，適用於任何氣體。

（事實上適用於任何只有兩個熱座標的熱系統）！



接著討論一個極普遍的特例！

熱力學第零定律

Some Coefficients of Linear Expansion^a

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

熱力學第一定律

Substance	Specific heat c	
	$\text{J/kg} \cdot ^\circ\text{C}$	$\text{cal/g} \cdot ^\circ\text{C}$
<i>Elemental solids</i>		
Aluminum	900	0.215
Beryllium	1 830	0.436
Cadmium	230	0.055
Copper	387	0.092 4
Germanium	322	0.077
Gold	129	0.030 8
Iron	448	0.107
Lead	128	0.030 5
Silicon	703	0.168
Silver	234	0.056

T 溫度 $\longleftrightarrow$ L 長度 $\longleftrightarrow$ E_{int} 內能

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

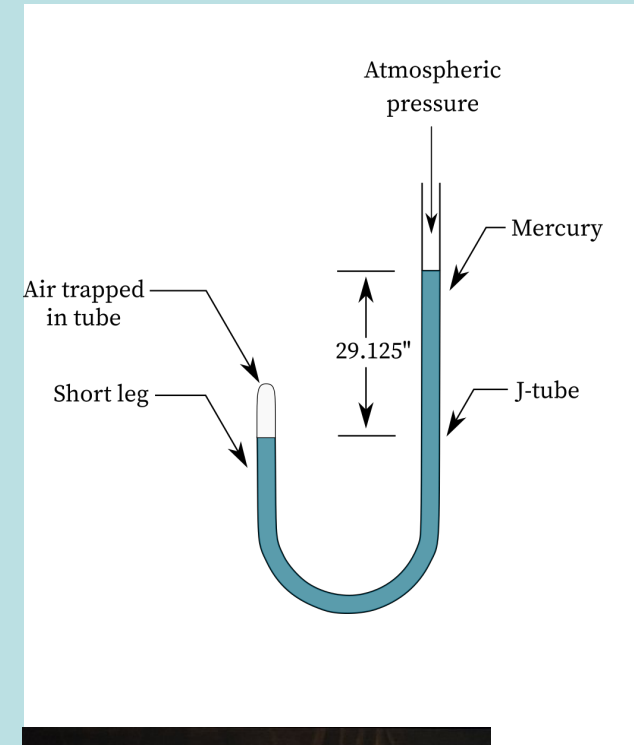
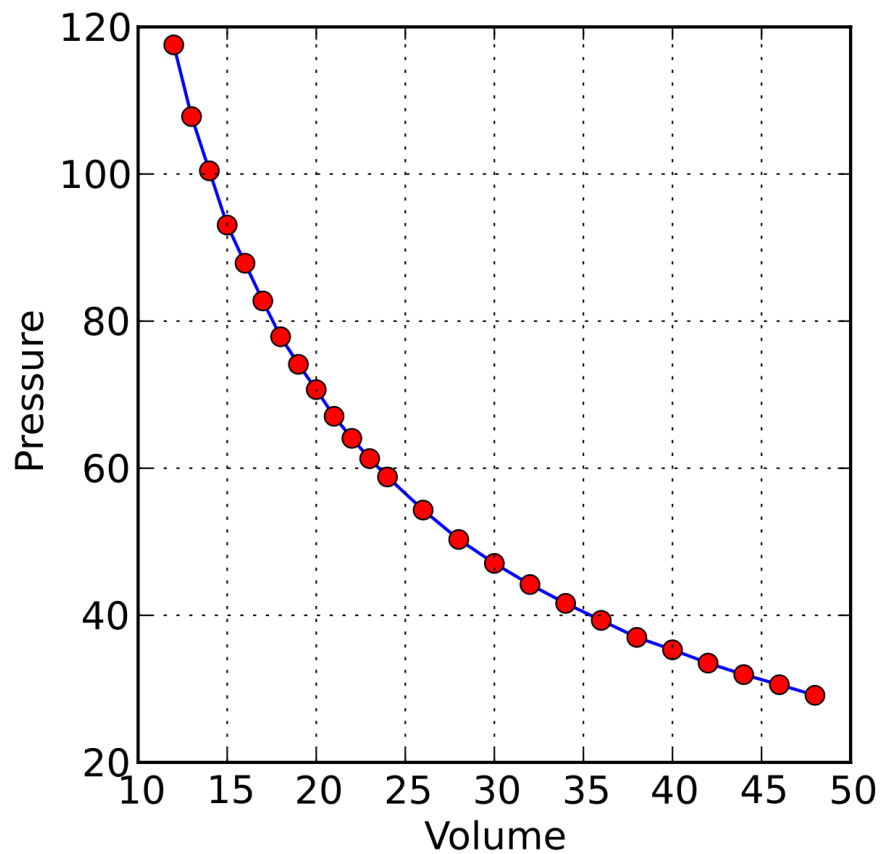
$$Q = mc(T_f - T_i) = \Delta E_{\text{int}}$$

固體、液體的性質差別很大，似乎沒什麼規則可言。

猜想：氣體會不會比較單純而有規則？



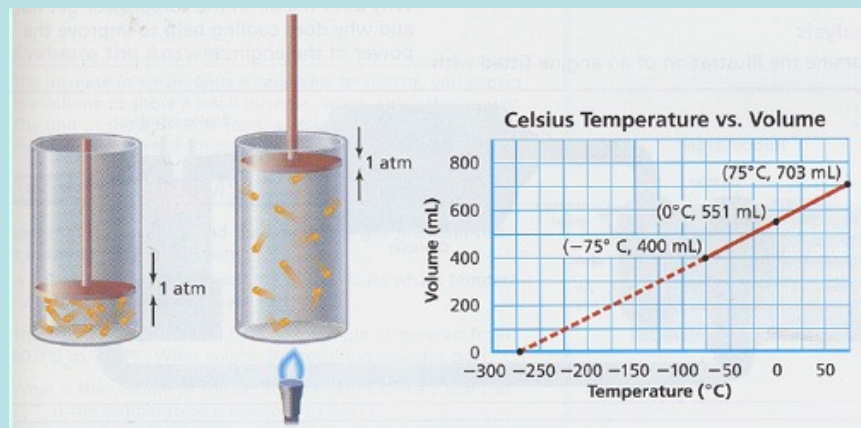
測量氣體的壓力與體積的關係！



Boyle 對空氣的實驗 1662

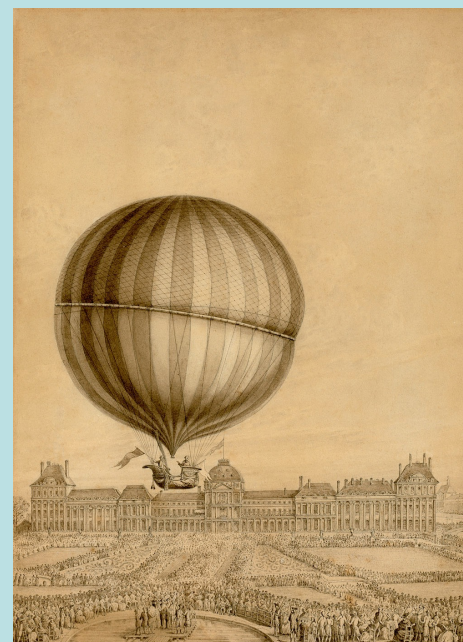
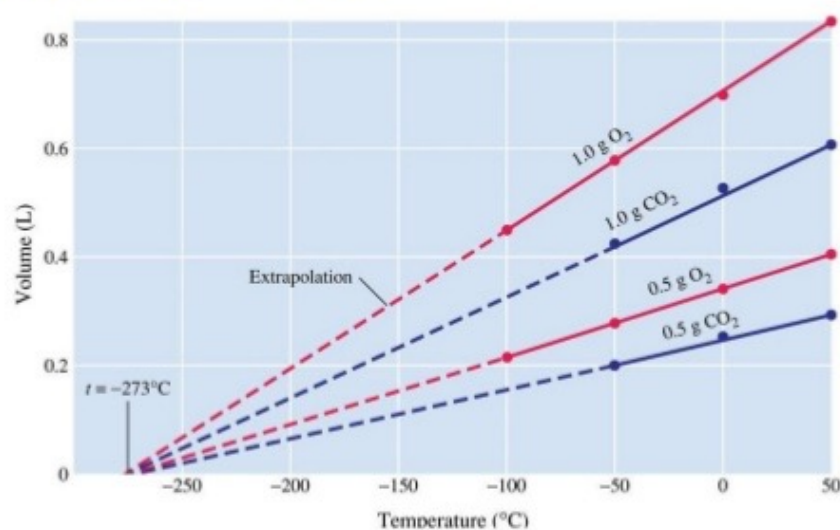
$$P \propto \frac{1}{V}$$



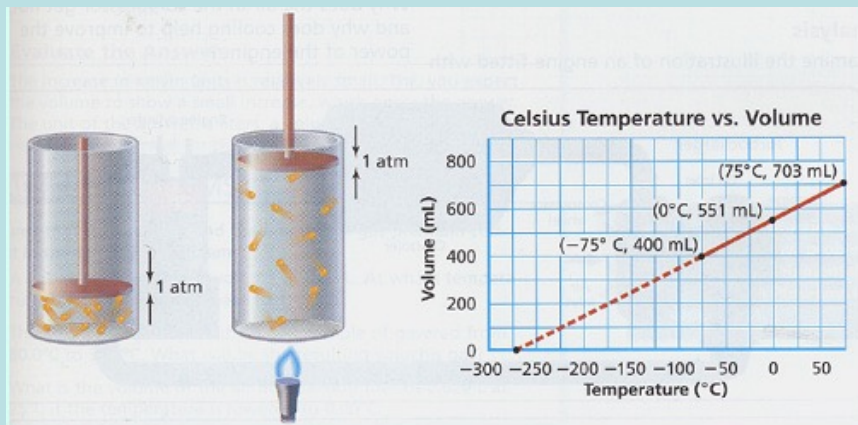


Jacques Charles 1746 – 1823

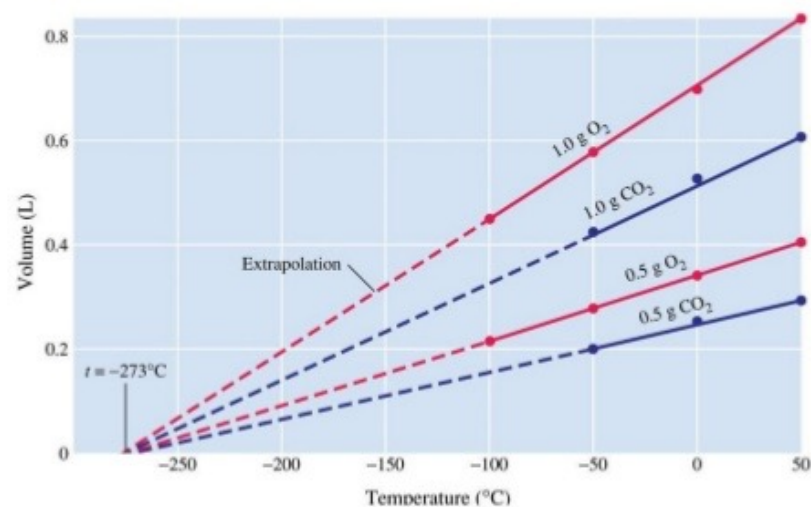
Charles' Law



Charles在1782年，在定壓下，變化溫度後測量了多種氣體的體積變化。發現在同樣的溫度變化下，多種氣體的體積都變化一樣的比例。大家開始認為氣體不像固體，是具有普遍適用的，可以了解的性質！



Charles' Law



氣體的體積與溫度之間有普遍的線性關係：

$$V \propto T(^{\circ}\text{C}) + T_0$$

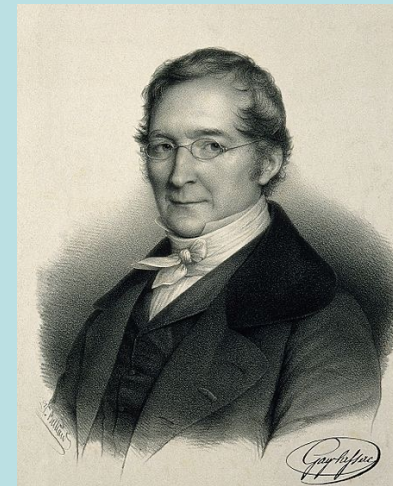
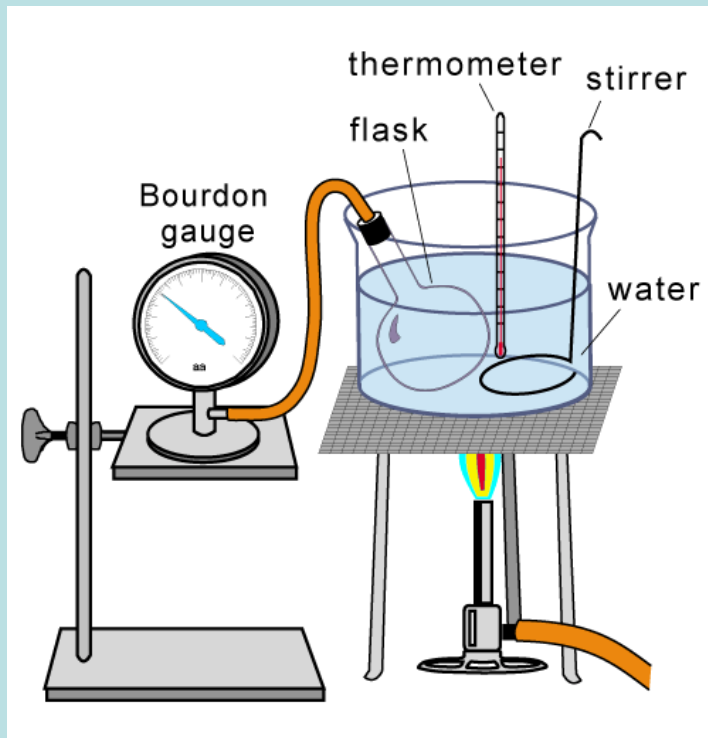
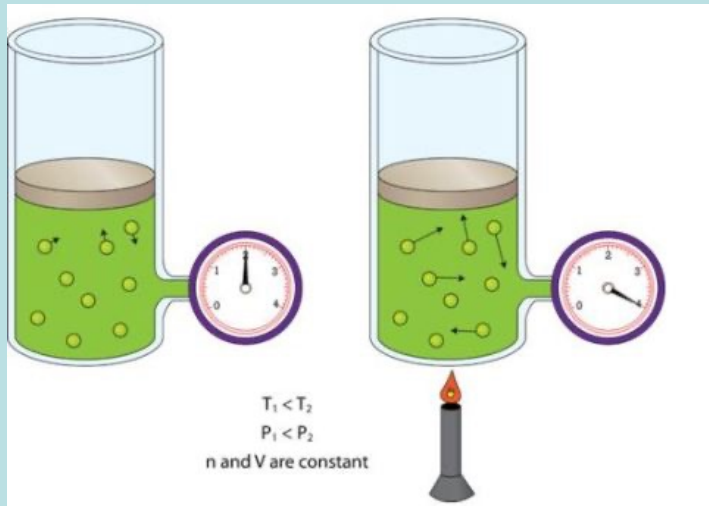
而且竟然發現線性關係的直線延伸後會與溫度軸交會於 $T = -273(^{\circ}\text{C})$ 。

而且對幾乎所有狀態的所有氣體都是如此！

如果選一個新的溫標 $T(\text{K})$ ，所有氣體的體積都與溫度成正比！

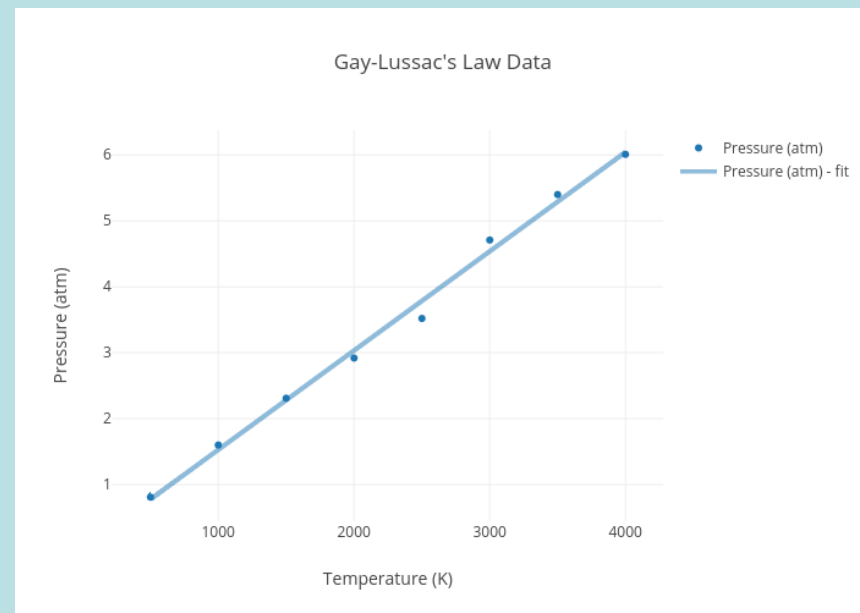
$$T(\text{K}) = T(^{\circ}\text{C}) + 273$$

$$V \propto T(\text{K})$$



Joseph Louis Gay-Lussac 1778 –1850

1804 hot-air balloon ascent to a height of 7,016 metres



$$P \propto T(K)$$

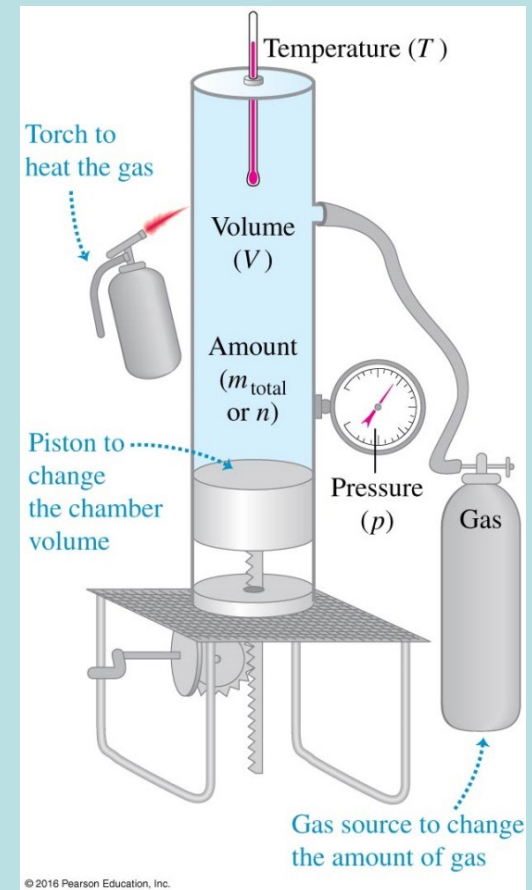
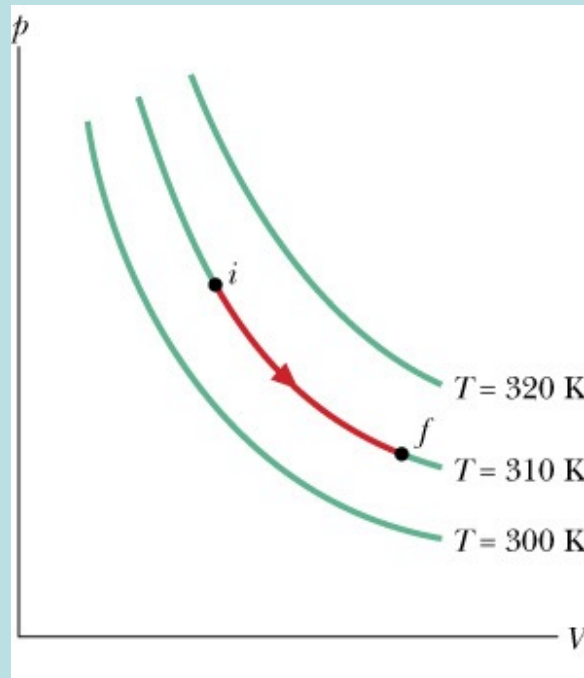
理想氣體 Ideal Gas

實驗得知，對大部分氣體，在密度不大的情況下：

$$PV = nRT \quad \text{狀態方程式} \quad T = \frac{PV}{nR}$$

$$R \sim 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$T(\text{K}) = 273 + T(^{\circ}\text{C}) \quad (\text{Kelvin溫標})$$

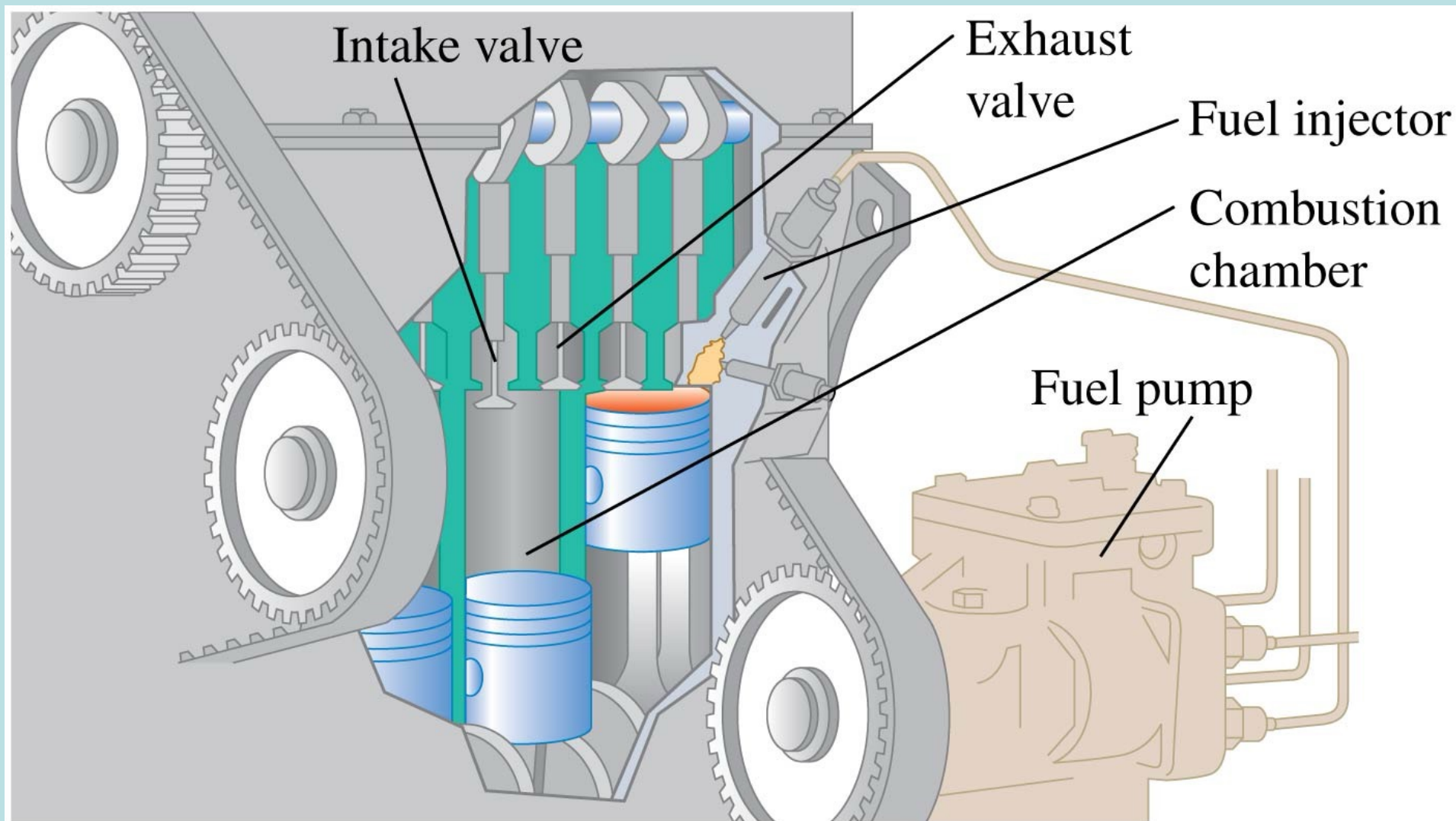


並不是所有氣體都是理想氣體，但日常狀態下許多氣體都是！

Table A-18 Properties of superheated refrigerant 134a (CF₄H₂)

(*T*, °C; *v*, m³/kg; *u*, kJ/kg; *h*, kJ/kg; *s*, kJ/kg·K)

<i>T</i>	<i>v</i>	<i>u</i>	<i>h</i>	<i>s</i>	<i>v</i>	<i>u</i>	<i>h</i>	<i>s</i>
0.6 bar (0.060 MPa) (<i>T</i>_{sat} = −37.07°C)					1.0 bar (0.10 MPa) (<i>T</i>_{sat} = −26.43°C)			
Sat.	0.31003	206.12	224.72	0.9520	0.19170	212.18	231.35	0.9395
−20	0.33536	217.86	237.98	1.0062	0.19770	216.77	236.54	0.9602
−10	0.34992	224.97	245.96	1.0371	0.20686	224.01	244.70	0.9918
0	0.36433	232.24	254.10	1.0675	0.21587	231.41	252.99	1.0227
10	0.37861	239.69	262.41	1.0973	0.22473	238.96	261.43	1.0531
20	0.39279	247.32	270.89	1.1267	0.23349	246.67	270.02	1.0829
30	0.40688	255.12	279.53	1.1557	0.24216	254.54	278.76	1.1122
40	0.42091	263.10	288.35	1.1844	0.25076	262.58	287.66	1.1411
50	0.43487	271.25	297.34	1.2126	0.25930	270.79	296.72	1.1696
60	0.44879	279.58	306.51	1.2405	0.26779	279.16	305.94	1.1977
70	0.46266	288.08	315.84	1.2681	0.27623	287.70	315.32	1.2254
80	0.47650	296.75	325.34	1.2954	0.28464	296.40	324.87	1.2528
90	0.49031	305.58	335.00	1.3224	0.29302	305.27	334.57	1.2799
1.4 bars (0.14 MPa) (<i>T</i>_{sat} = −18.80°C)					1.8 bars (0.18 MPa) (<i>T</i>_{sat} = −12.73°C)			
Sat.	0.13945	216.52	236.04	0.9322	0.10983	219.94	239.71	0.9273
−10	0.14549	223.03	243.40	0.9606	0.11135	222.02	242.06	0.9362
0	0.15219	230.55	251.86	0.9922	0.11678	229.67	250.69	0.9684
10	0.15875	238.21	260.43	1.0230	0.12207	237.44	259.41	0.9998
20	0.16520	246.01	269.13	1.0532	0.12723	245.33	268.23	1.0304
30	0.17155	253.96	277.97	1.0828	0.13230	253.36	277.17	1.0604
40	0.17783	262.06	286.96	1.1120	0.13730	261.53	286.24	1.0898
50	0.18404	270.32	296.09	1.1407	0.14222	269.85	295.45	1.1187
60	0.19020	278.74	305.37	1.1690	0.14710	278.31	304.79	1.1472
70	0.19633	287.32	314.80	1.1969	0.15193	286.93	314.28	1.1753
80	0.20241	296.06	324.39	1.2244	0.15672	295.71	323.92	1.2030
90	0.20846	304.95	334.14	1.2516	0.16148	304.63	333.70	1.2303
2.0 bars (0.20 MPa) (<i>T</i>_{sat} = −10.09°C)					2.4 bars (0.24 MPa) (<i>T</i>_{sat} = −5.37°C)			
Sat.	0.09933	221.43	241.30	0.9253	0.08343	224.07	244.09	0.9222
−10	0.09938	221.50	241.38	0.9256				
0	0.10438	229.23	250.10	0.9582	0.08574	228.31	248.89	0.9399
10	0.10922	237.05	258.89	0.9898	0.08993	236.26	257.84	0.9721
20	0.11394	244.99	267.78	1.0206	0.09399	244.30	266.85	1.0034
30	0.11856	253.06	276.77	1.0508	0.09794	252.45	275.95	1.0339



© 2016 Pearson Education, Inc.

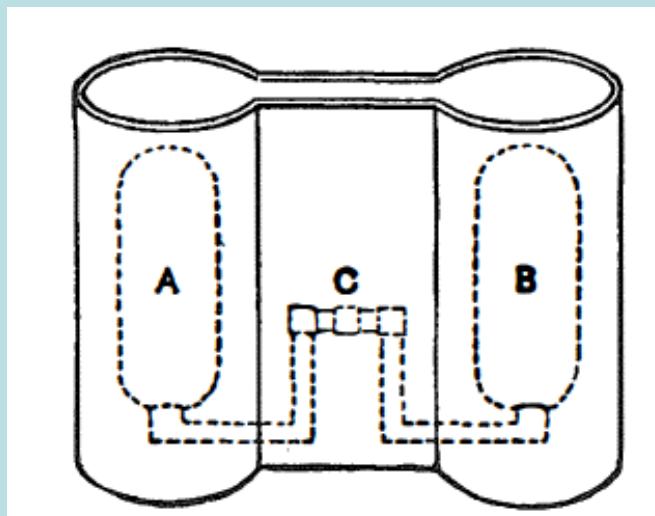
引擎內空氣與汽油蒸氣混合後，壓縮 $1/9$ 後點燃。

點燃前壓力為 21.7atm ，溫度升高至 723K 。

$$\frac{PV}{T} \sim \text{常數}$$

理想氣體的內能

Joule's expansion experiment 1845



將容器A,B以C連接，置於水中。

原來封閉於容器A內氣體，經過自由擴散進入B後，
測量水溫，與之前比較，發現水溫不變。等同是絕熱。

已知絕熱的自由擴散，並不會改變氣體的內能，
推知壓力、體積改變之下，內能與溫度卻都保持不變！

因此大膽推測：理想氣體的內能可以完全由溫度決定： $E_{\text{int}}(T)$ 。

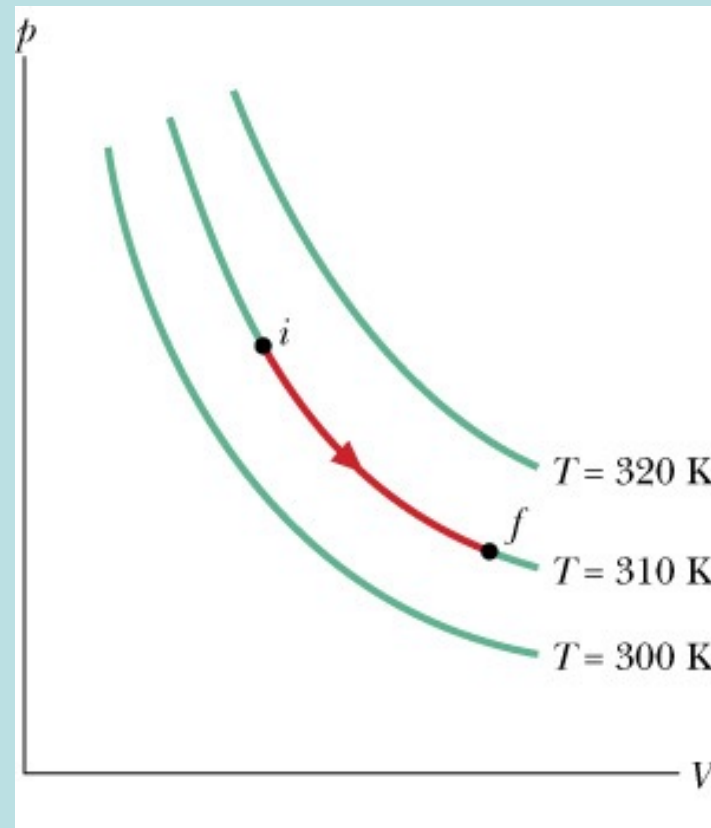
沒想到理想氣體的內能竟如同固體一般，完全由溫度決定： $E_{\text{int}}(T)$ 。

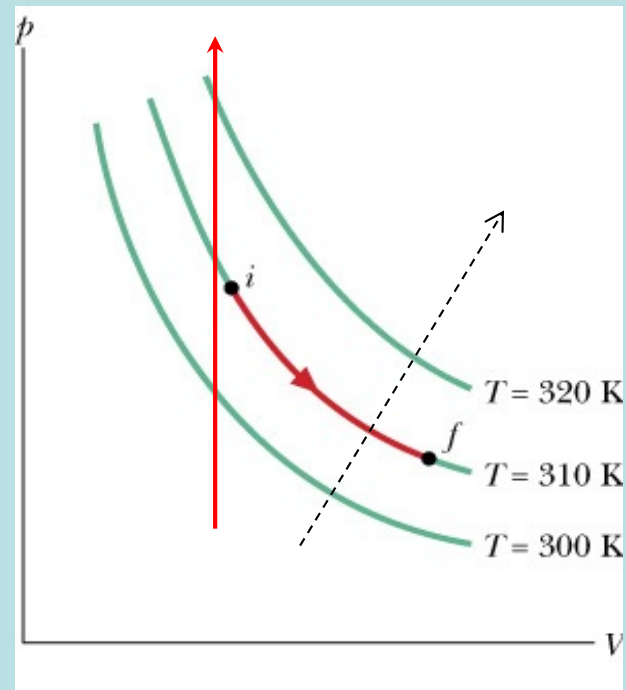
溫度固定時，內能與壓力或體積無關！

在同一等溫線上的狀態，內能也相等，等內能線就是等溫線！

$$\Delta E_{\text{int}} \sim \Delta T$$

如同固體，內能變化就對應溫度變化！





PV 圖上的等溫線就是等內能線。

可以選擇任一穿越等溫線的過程，來測量各個溫度對應的內能，結果會一樣。

選擇定容過程測量溫度增加時的熱量！此時交換的熱量 Q 就是內能差 ΔE_{int} ！

在定容過程中： $\Delta E_{\text{int}} = Q = nc_V \Delta T$

量了定容比熱後，理想氣體的內能就完全決定了！

測量得到：理想氣體定容比熱 c_V 幾乎是一個常數，與溫度無關。

理想氣體的內能差竟然如固體與溫度差成正比！

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

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.

此常數值與理想氣體常數相關！

$$R \sim 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

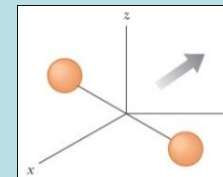
單原子分子組成的理想氣體

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



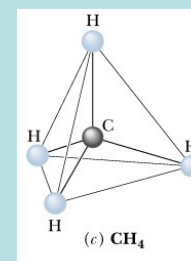
雙原子分子組成的理想氣體

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



多原子分子組成的理想氣體

$$c_V = 3R$$



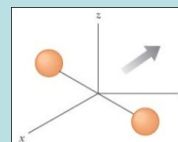
以上為發現的次序，理論的角度就倒過來：氣體動力論將從微觀角度推導：
單原子分子組成的理想氣體

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



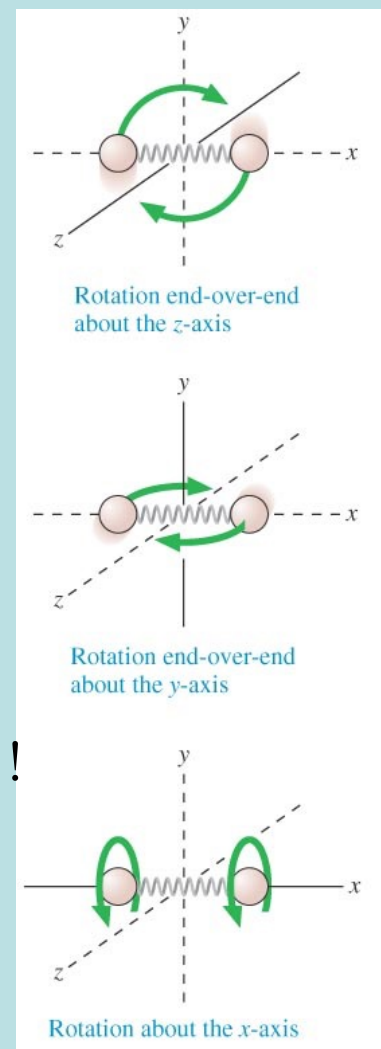
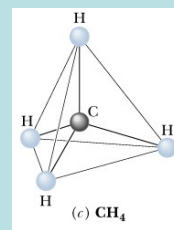
雙原子分子組成的理想氣體

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



多原子分子組成的理想氣體

$$E_{\text{int}} = 3nRT$$



這是因單原子分子氣體內能來自分子移動動能！

雙原子分子則多了兩種旋轉動能。

第三種旋轉因為轉動慣量為零，無動能。

動能平均值等於：

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

如此就可以推導得到理想氣體的定容比熱為：

$$c_V = \frac{3}{2} R, \frac{5}{2} R, 3R$$

對於理想氣體：

熱力學第零定律

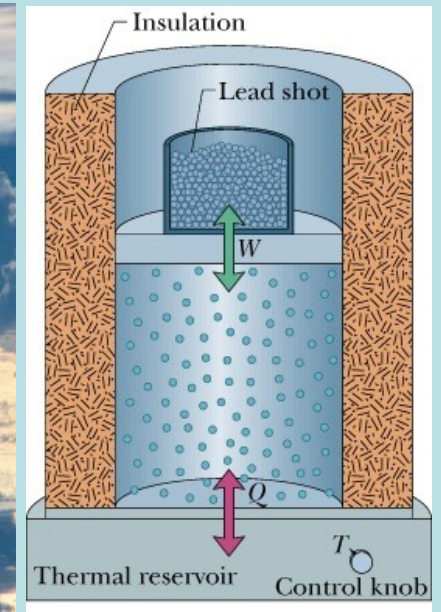
$$T = \frac{PV}{nR}$$

熱力學第一定律

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

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

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 。



1. 考慮 1 莫耳的氦氣，壓力為一大氣壓。一鋁塊，質量是 0.05kg，起始溫度是 0°C，鋁的單位質量比熱是 900 J/kg · °C。另有一鉛塊，質量是 0.1 kg，起始溫度是 100°C，鉛的單位質量比熱是 128 J/kg · °C。將鉛塊與鋁塊一起置於此氦氣中，在熱交互作用的過程中，設法保持此氦氣的體積固定，當達成熱平衡時，測得氦氣的溫度是 40°C。
- A. 問鋁塊在這個過程中吸熱或放熱多少 J? (10)
- B. 氦氣在鉛塊鋁塊未放入之前，原來的溫度是多少? (10)

1.

- A. 鋁塊的末溫也是 40°C，故吸熱 $0.05 \times 900 \times (40 - 0) = 1800\text{J}$ 。
- B. 鉛塊則是放熱 $0.1 \times 128 \times (40 - 100) = -768\text{J}$ ，鉛塊與鋁塊合在一起共吸熱

1032J，氦氣必須放熱 1032J，氦氣的定容莫耳比熱為 $c_V = \frac{3}{2}R$ ，因此氦

氣前後溫差為 $\frac{1032}{\frac{3}{2} \times 8.31} = 82.8^\circ\text{C}$ ，故起始溫度為 122.8°C。

預測一：計算定壓過程的吸放熱，得出定壓比熱。

在定壓下，熱等於焓差。

$$Q = \Delta H = \Delta(E_{\text{int}} + PV) = \Delta(nc_V T + nRT) = n(c_V + R)\Delta T$$

或：

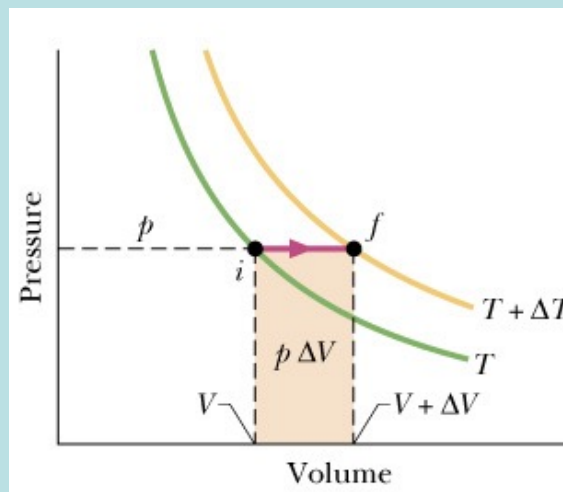
$$Q = \Delta E_{\text{int}} + W = \Delta E_{\text{int}} + P\Delta V = nc_V\Delta T + \Delta(PV)$$

$$= nc_V\Delta T + \Delta(nRT) = n(c_V + R)\Delta T$$

根據定義

$$Q = nc_P\Delta T$$

因此 $c_P = c_V + R$



$$c_P = c_V + R$$

單原子分子組成的理想氣體

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

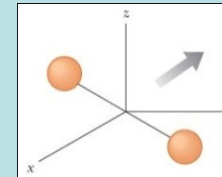
$$c_P = \frac{5}{2}R$$



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

$$c_V = 3R$$

$$c_P = 4R$$

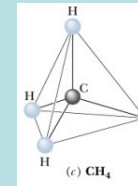


Table 19.1 Molar Heat Capacities of Gases at Low Pressure

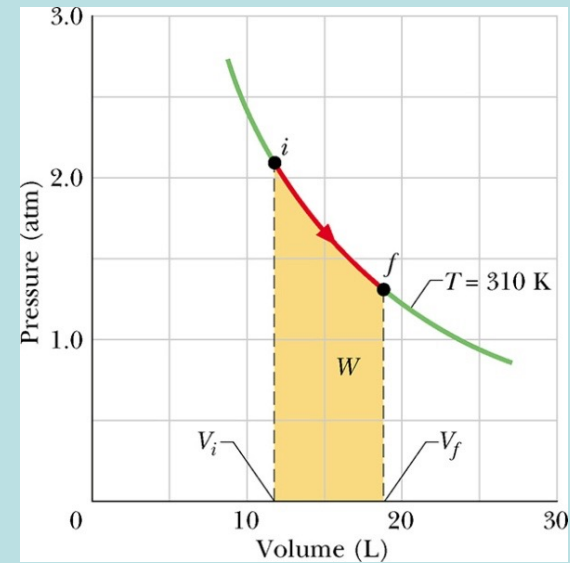
Type of Gas	Gas	C_V (J/mol · K)	C_P (J/mol · K)	$C_P - C_V$ (J/mol · K)	$\gamma = C_P/C_V$
Monatomic	He	12.47	20.78	8.31	1.67
	Ar	12.47	20.78	8.31	1.67
Diatomic	H ₂	20.42	28.74	8.32	1.41
	N ₂	20.76	29.07	8.31	1.40
	O ₂	20.85	29.17	8.31	1.40
	CO	20.85	29.16	8.31	1.40
Polyatomic	CO ₂	28.46	36.94	8.48	1.30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

預測二：定溫過程的吸放熱

T 是常數 $PV = nRT = \text{常數}$

$$\Delta E_{\text{int}} = nc_V \Delta T = 0 \quad \text{內能不變}$$

$$Q = W$$



$$Q = W = \int_{V_i}^{V_f} P(V) \cdot dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV$$

$$\int_{x_i}^x dx' \cdot \frac{1}{x'} = ?$$

證明：

$$\frac{d}{dx}(\ln x) = \frac{1}{x}$$

$$e^{\ln x} = x$$

對 x 微分並使用連鎖律：

$$\frac{d}{d(\ln x)} e^{\ln x} \cdot \frac{d}{dx}(\ln x) = 1$$

$$e^{\ln x} \cdot \frac{d}{dx}(\ln x) = x \cdot \frac{d}{dx}(\ln x) = 1 \quad \text{得證：}$$

$$\frac{d}{dx}(\ln x) = \frac{1}{x}$$

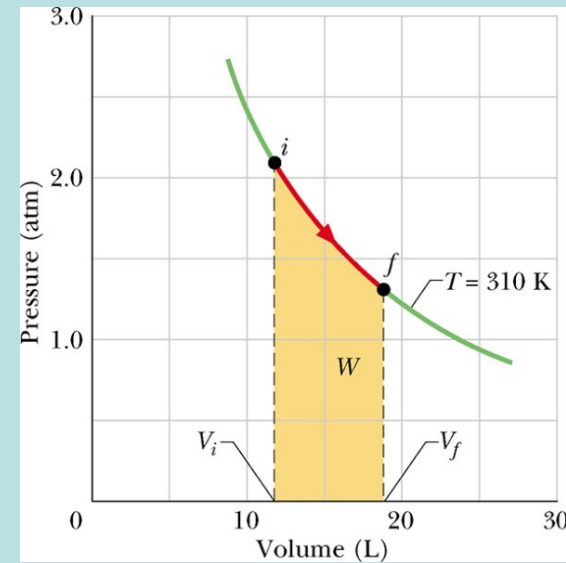
$$\int_{x_i}^x dx' \cdot \frac{1}{x'} = \ln x' \Big|_{x_i}^x = \ln x - \ln x_i = \ln \left(\frac{x}{x_i} \right)$$

預測二：定溫過程的吸放熱

$$T \text{ 是常數} \quad PV = nRT = \text{常數}$$

$$\Delta E_{\text{int}} = nc_V \Delta T = 0 \quad \text{內能不變}$$

$$Q = W$$



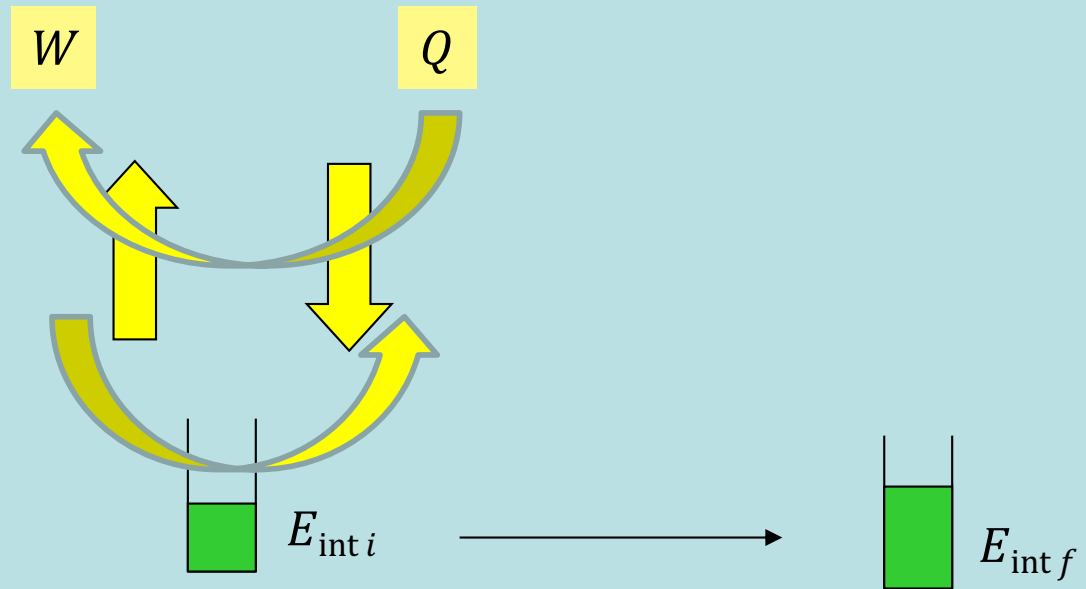
$$Q = W = \int_{V_i}^{V_f} P(V) \cdot dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV$$

$$= nRT (\ln V) \Big|_{V_i}^{V_f} = nRT (\ln V_f - \ln V_i) = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

$$Q = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)$$

和固體液體非常不同，氣體溫度不變時亦可吸熱而不相變，
所吸收熱量轉化為對外界做功。

熱量是能量的一種形式。



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

$$W \rightarrow Q$$

功可以產生熱！

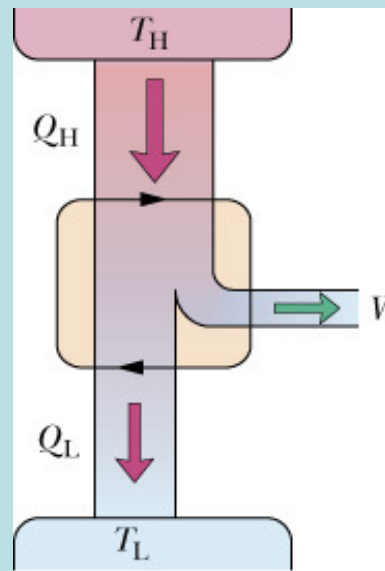
$$Q \rightarrow W$$

熱亦可產生功！

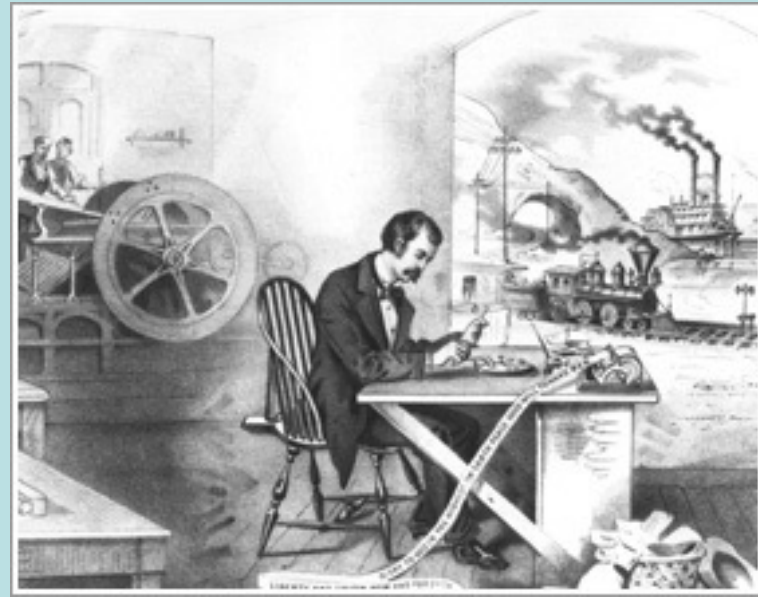
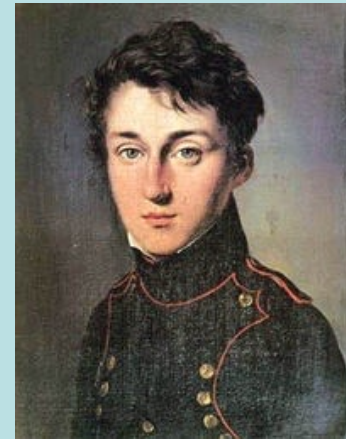
$$Q \rightarrow W$$



容易取得的熱可以轉化為有用的功！ 蒸汽機，引擎 Engine



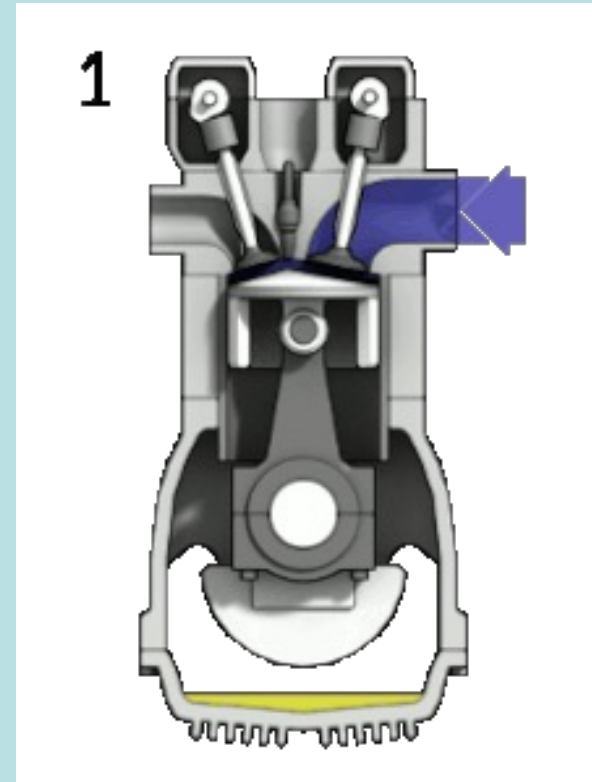
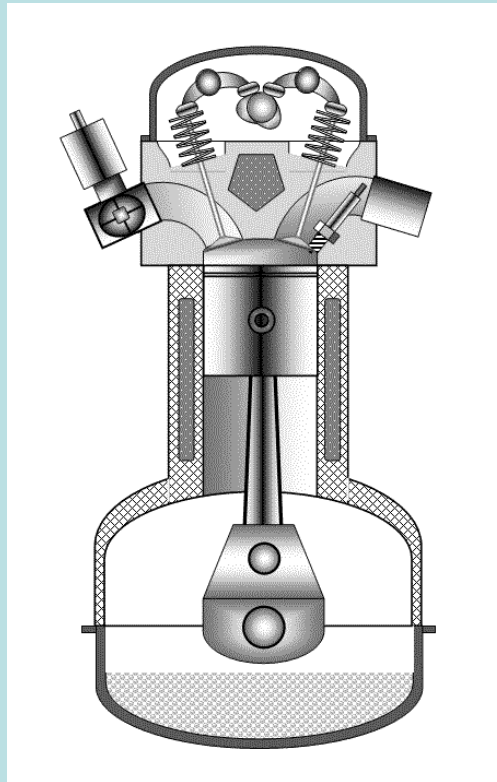
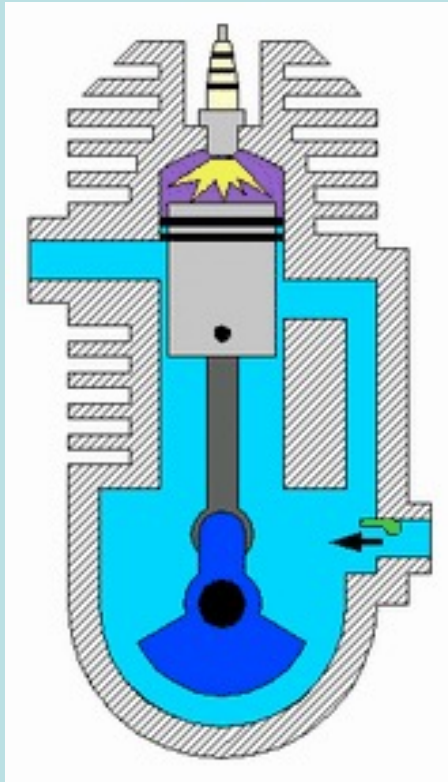
自然提供了無數可燃的物質，也因此提供了我們，
在任何時刻任何地點，產生巨大動力的方法！



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

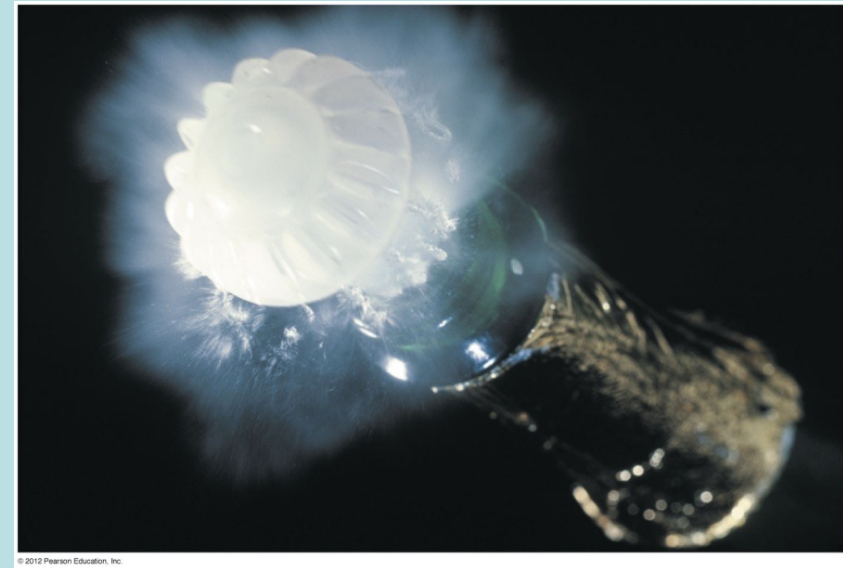
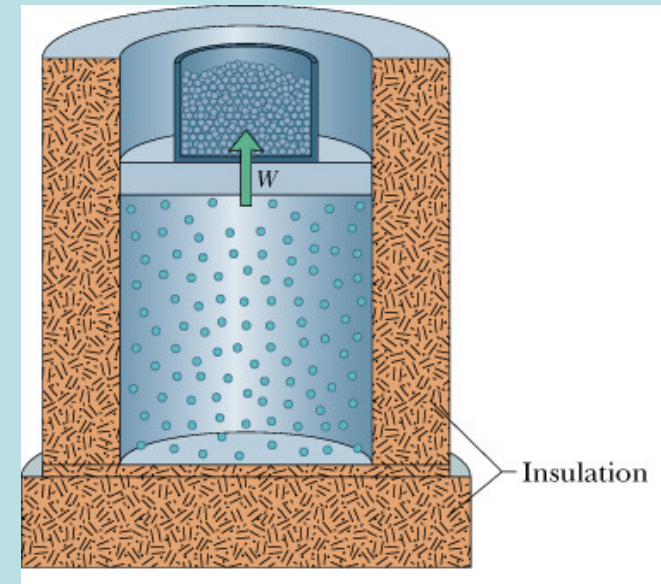
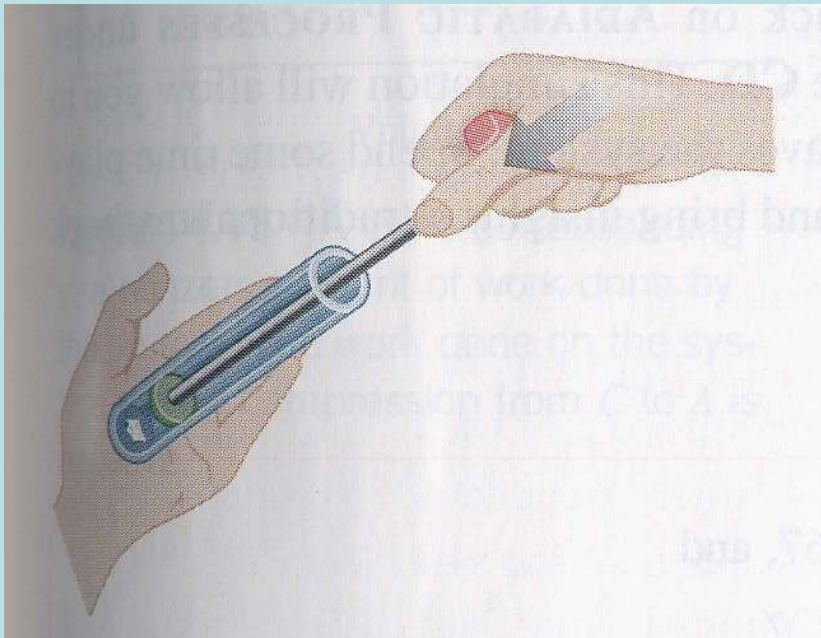
Carnot

Crankcase scavenged 2-stroke engine



預測三：絕熱過程 Adiabatic Process

$Q = 0$ 絕熱過程中 P 和 V 的關係為何？



絕熱過程 Adiabatic Process

若 $Q = 0$ ， P 和 V 的關係為何？根據第一定律：

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

策略：將此條件寫成 $\Delta P, \Delta V$ 的關係。

考慮一無限小的絕熱過程 $\Delta(PV) = (P + \Delta P)(V + \Delta V) - PV \sim (P\Delta V + V\Delta P)$

$$\Delta E_{\text{int}} = nc_V \Delta T = \frac{c_V}{R} \Delta(PV) = \frac{c_V}{R} (P\Delta V + V\Delta P)$$

$$W = P\Delta V$$

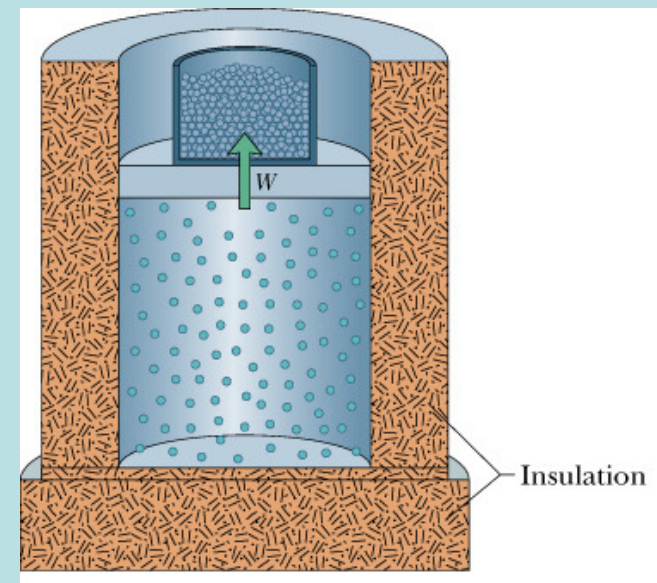
將以上關係代入第一定律 $\Delta E_{\text{int}} = -W$

$$\frac{c_V}{R} (P\Delta V + V\Delta P) = -P\Delta V$$

$$\left(\frac{c_V}{R} + 1\right) P\Delta V = -\left(\frac{c_V}{R}\right) V\Delta P$$

$$\left(\frac{c_P}{c_V}\right) \frac{\Delta V}{V} = -\frac{\Delta P}{P}$$

得到了 $\Delta P, \Delta V$ 的關係。



絕熱過程 Adiabatic Process

將許多無限小的絕熱過程組成一**有限**的絕熱過程，並將此式對整個過程加總：

$$\sum_i \gamma \frac{\Delta V_i}{V_i} = - \sum_i \frac{\Delta P_i}{P_i}$$

$$\left(\frac{c_P}{c_V}\right) \frac{\Delta V_i}{V_i} = - \frac{\Delta P_i}{P_i}$$

$$\gamma \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV = - \int_{P_i}^{P_f} \frac{1}{P} dP$$

$$\gamma \equiv \frac{c_P}{c_V}$$

$$\gamma (\ln V) \Big|_{V_i}^{V_f} = - (\ln P) \Big|_{P_i}^{P_f}$$

$$\gamma (\ln V_f - \ln V_i) = - (\ln P_f - \ln P_i)$$

$$\gamma \cdot \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) = - \ln \left(\frac{P_f}{P_i} \right) = \ln \left(\frac{P_i}{P_f} \right)$$

$$\ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right)^\gamma = \ln \left(\frac{P_i}{P_f} \right)$$

$$\left(\frac{V_f}{V_i} \right)^\gamma = \frac{P_i}{P_f}$$

$$P_f V_f^\gamma = P_i V_i^\gamma$$

絕熱過程 PV^γ 是一個常數

$$c_P = c_V + R$$

單原子分子組成的理想氣體

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

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

$$\gamma = \frac{5}{3}$$

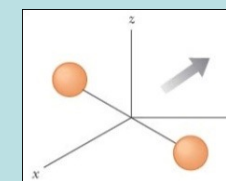


雙原子分子組成的理想氣體

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

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

$$\gamma = \frac{7}{5} = 1.4$$

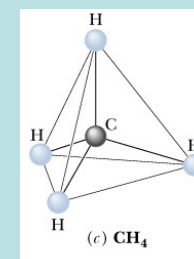


多原子分子組成的理想氣體

$$c_V = 3R$$

$$c_P = 4R$$

$$\gamma = \frac{4}{3}$$



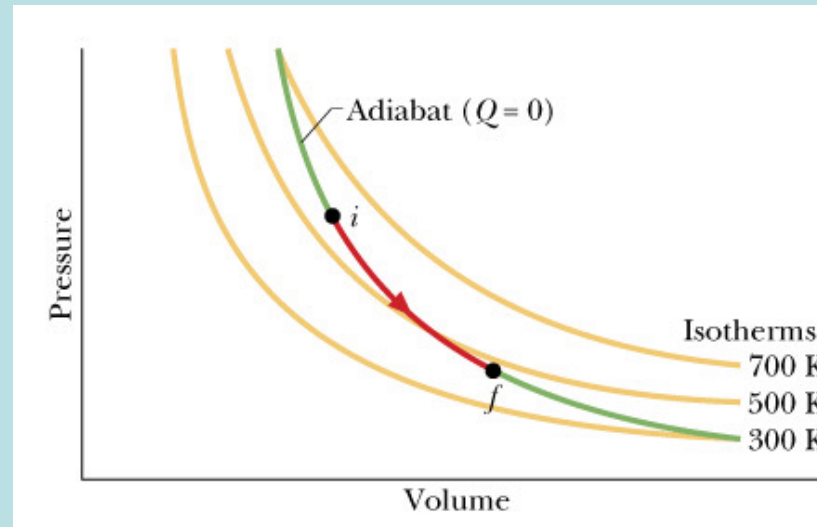
絕熱曲線

在絕熱過程中：

PV^γ 是一個常數

$$P \propto V^{-\gamma} \rightarrow \frac{1}{V^{1.4}}$$

以雙原子分子氣體為例。



當體積增加時，壓力的下降 $P \sim \frac{1}{V^{1.4}}$ 要比定溫過程 $P \sim \frac{1}{V}$ 要來得快！

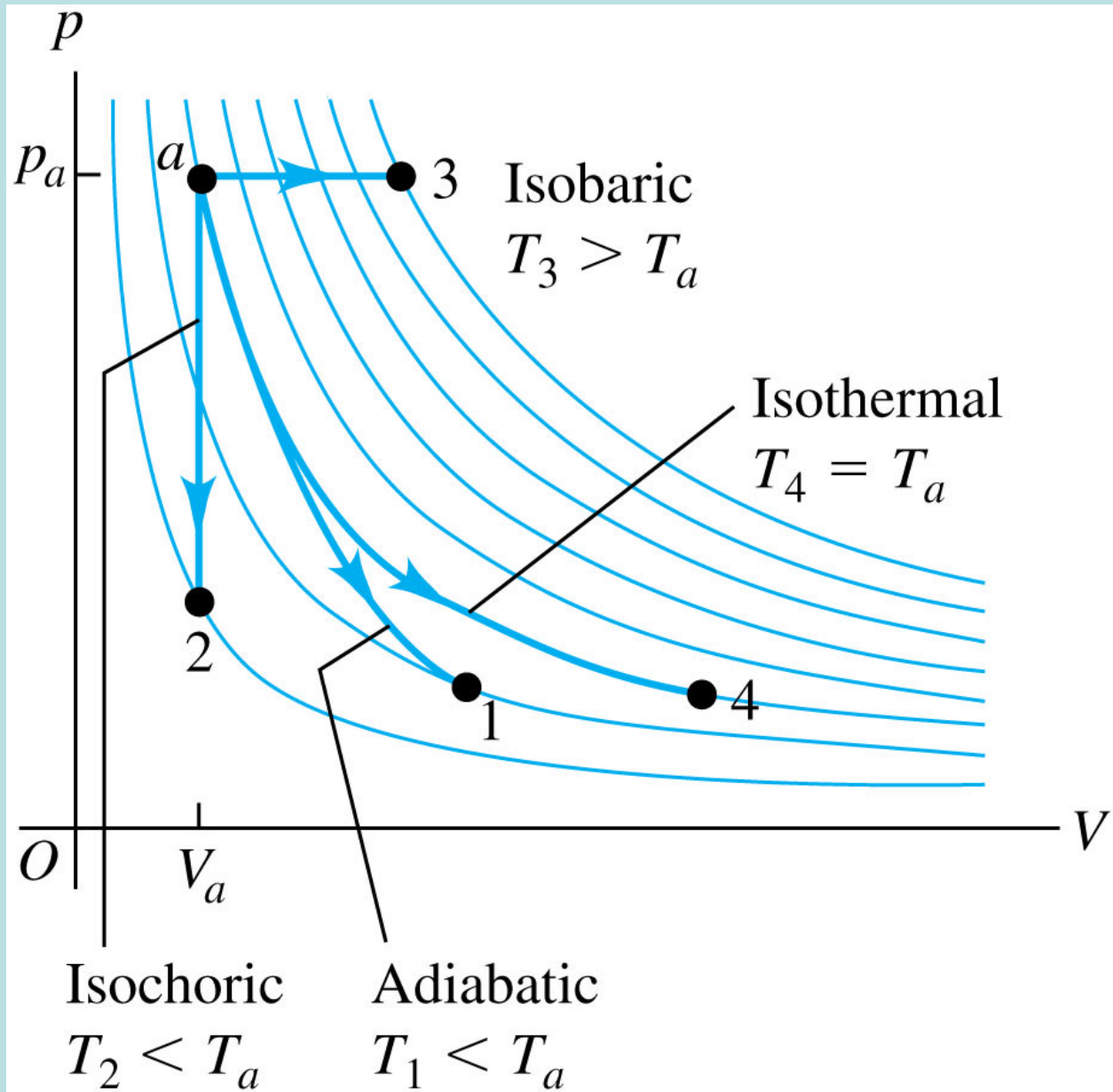
因此，絕熱膨脹時，溫度下降，(膨脹對外作功，故內能下降)。

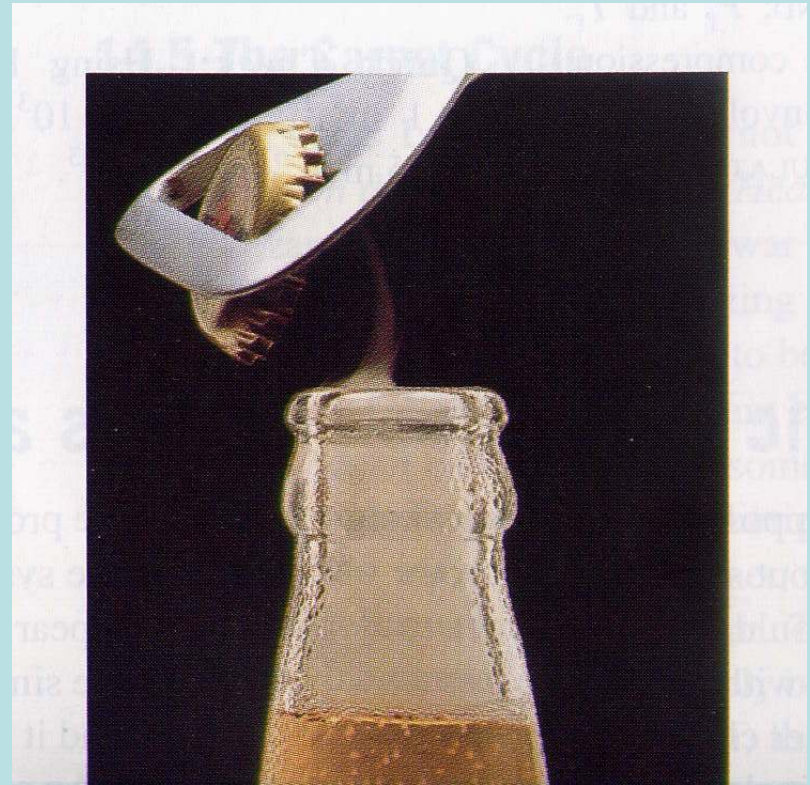
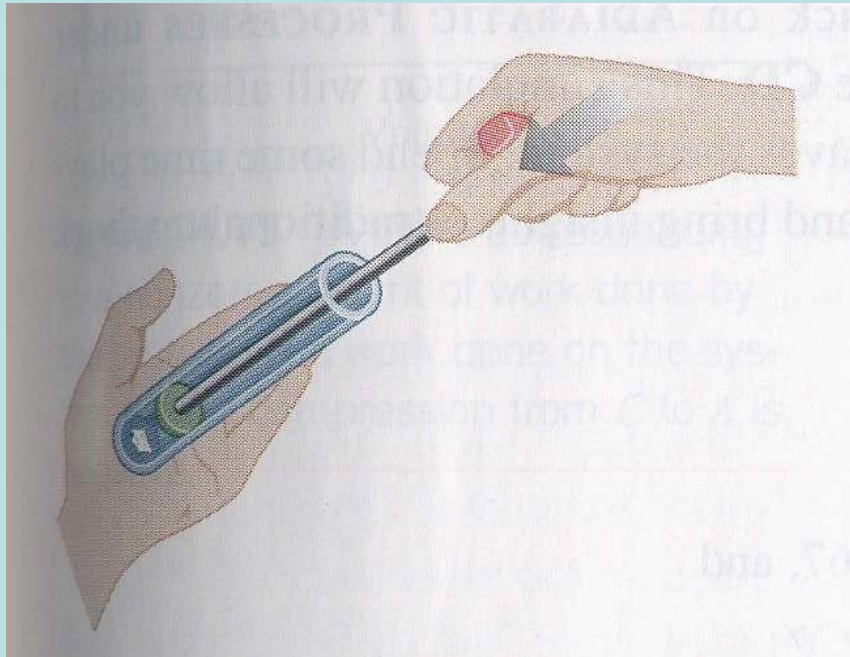
絕熱壓縮，溫度上升。

這個關係也可以用公式描述：

$$P_f V_f \cdot V_f^{\gamma-1} = P_i V_i \cdot V_i^{\gamma-1}$$

$$T_f V_f^{\gamma-1} = T_i V_i^{\gamma-1}$$

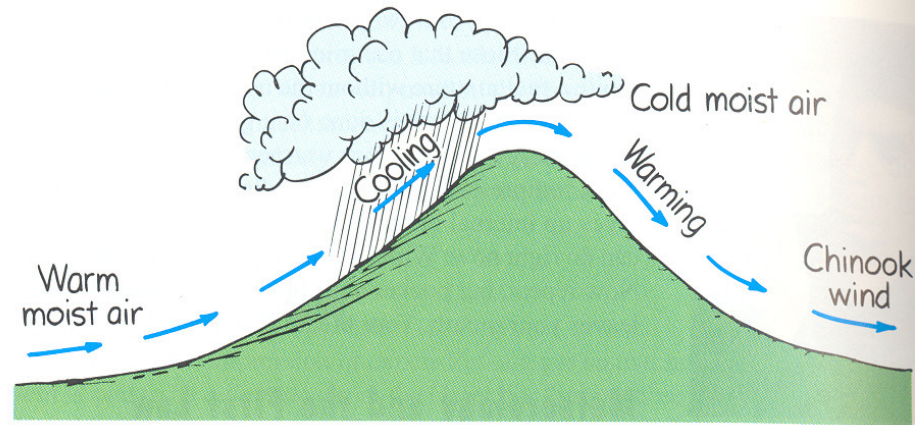




翁 卒 水 庫
Feitsui Reservoir



FIGURE 17.8 Chinooks, warm dry winds, occur when high-altitude air descends and is adiabatically warmed.



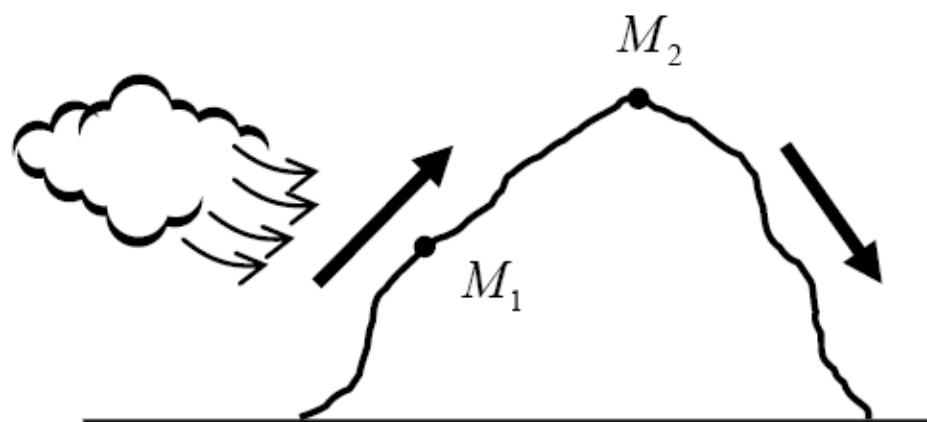
is compressed into a smaller volume and is appreciably warmed (Figure 17.8). The effect of expansion or compression on gases is quite impressive.*

A rising blob cools as it expands. But the surrounding air is cooler at increased elevations also. The blob will continue to rise as long as it is warmer (less dense) than the surrounding air. If it gets cooler (denser) than its surroundings, it will sink. Under these conditions, large blobs of cold air sink and remain at a low level, with the result that the air above is warmer. When the upper regions of the atmosphere are warmer than the lower regions, we have a **temperature inversion**. If any rising warm air is less dense than this upper layer of warm air, it will rise no farther. It is common to see evidence of this over a cold lake where visible gases and particles, such as smoke, spread out in a layer above the lake rather than rise and dissipate higher in the atmosphere (Figure 17.10). Temperature inversions trap smog and other thermal pollutants. The smog in Los Angeles often is trapped by such an inversion, caused by low-level cold air from the ocean over which is a layer of hot air that moves over the mountains from the



例 3. (1987 年第 18 屆國際物理奧林匹亞試題)

如下圖所示，在 M_0 、 M_1 、 M_2 、 M_3 四處的大氣壓力分別是 100 kPa 、 84.5 kPa 、 70 kPa 、和 100 kPa 。溫度為 20°C 的潮濕空氣自 M_0 上升，在 M_1 處開始有雲形成。自 M_1 上升至 M_2 的過程中，空氣中的水蒸汽凝結成雨落下。已知自 M_1 至 M_2 需時 1500 秒。假設每單位面積上空的潮濕空氣質量為 2000 kg/m^2 ，每公斤潮濕空氣中可凝結出 2.45g 的雨水（註：大氣的流動，可視為絕熱過程）。



問題：

- (1)求雲層底部（ M_1 處）的溫度 T_1
- (2)若空氣密度隨高度成線性遞減，求 M_1 至山底 M_0 的高度 h_1
- (3)求山頂 M_2 處的溫度 T_2
- (4)若在 M_1 和 M_2 之間的降雨量是均勻的，求在3小時內的降雨量
- (5)求在 M_3 處的溫度 T_3 。討論 M_3 處的空氣狀態並與 M_1 處比較。

註：空氣可視為理想氣體。水蒸汽對熱容和空氣密度的影響都可忽略不計。汽化熱可視為常數。

溫度、高度和降雨量的準確值應分別達1K、10m、和1mm。

在有關的溫度範圍內，空氣的定壓比熱為 $C_P = 1005 \text{ J/kg} \cdot \text{K}$ 。在 M_0 處的空氣密度為 $\rho = 1.189 \text{ kg/m}^3$

在雲層中，水的汽化熱為 $L_v = 2500 \text{ kJ/kg}$

空氣的 $\gamma = C_P / C_V = 1.4$ ，又 $g = 9.81 \text{ m/s}^2$ 。

$$1 \text{ Pa} = 1 \text{ N/m}^2$$

解：(1)理想氣體在絕熱過程時， $TP^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{常數}$ ，得

$$T_1 \times 84.5^{-0.4/1.4} = (273 + 20) \times 100^{-0.4/1.4}$$

$$T_1 = 293 \left(\frac{100}{84.5} \right)^{-0.4/1.4} \approx 280 K$$

(2) M_0 及 M_1 的壓差為 $P_0 - P_1 = \bar{\rho}gh_1$

式中 $\bar{\rho} = \frac{\rho_0 + \rho_1}{2}$ 為 M_0 及 M_1 之間的平均空氣密度。

由理想氣體方程式 $\frac{P_0}{\rho_0 T_0} = \frac{P_1}{\rho_1 T_1}$ ，可得

$$\rho_1 = \rho_0 \frac{P_1}{P_0} \frac{T_0}{T_1} = 1.189 \times \frac{84.5}{100} \times \frac{293}{279.4} \approx 1.054 \text{ kg/m}^3$$

$$\bar{\rho} = \frac{\rho_0 + \rho_1}{2} = \frac{1.189 + 1.054}{2} = 1.122 \text{ kg/m}^3$$

$$h_1 = \frac{P_0 - P_1}{\bar{\rho}g} = \frac{(100 - 84.5) \times 10^3}{1.122 \times 9.81} \approx 1409 \text{ m}$$

(3)空氣自 M_1 上升至 M_2 為絕熱膨脹，使空氣溫度降低，設降低至 T' 。在此過程中，水蒸汽凝結，釋出能量，使空氣溫度上升，設上升的溫度為 ΔT

$$\text{絕熱過程：} \quad T'P_2^{(1-\gamma)/\gamma} = T_1P_1^{(1-\gamma)/\gamma}$$

$$\text{可得：} \quad T' = T_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{(1-\gamma)/\gamma} = 279 \times \left(\frac{84.5}{70} \right)^{-0.4/1.4} \approx 265K$$

每 kg 空氣吸收的熱 = 2.45g 水的凝結熱，即

$$1 \times C_p \times \Delta T = 2.45 \times 10^{-3} L_v$$

可得

$$\Delta T = \frac{2.45 \times 10^{-3} \times 2500 \times 10^3}{1005} = 6.1 K$$

$$\Rightarrow T_2 = T' + \Delta T = 265 + 6.1 = 271 K$$

(4)每秒鐘每平方公尺上空的降雨量為

$$\frac{2000 \times 2.45 \times 10^{-3}}{1500} \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s} = 0.00327 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$$

3 小時的降雨量為：

$$0.00327 \times 60 \times 60 \times 3 = 35.3 \text{ kg/m}^2 = \frac{35.3 \text{ kg/m}^2}{1(\text{kg/m}^2)/\text{mm}} = 35.3 \text{ mm}$$

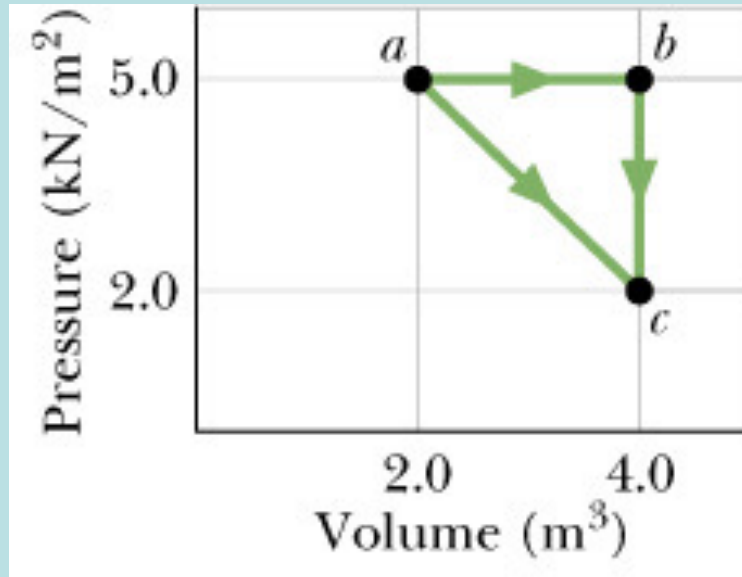
(5)空氣自 M_2 下降至 M_3 為絕熱過程

$$T_3 = T_2 \left(\frac{P_2}{P_3} \right)^{(1-\gamma)/\gamma} = 271 \times \left(\frac{70}{100} \right)^{-0.4/1.4} \approx 300K$$

討論： M_3 的溫度比 M_0 的溫度高，當潮濕空氣流過山脈以後，變得更乾燥、更熱，我們通常稱為焚風。若為乾燥空氣上升流過山脈，則 M_3 溫度應與 M_0 相同。

一系列的例題：

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

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

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

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

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

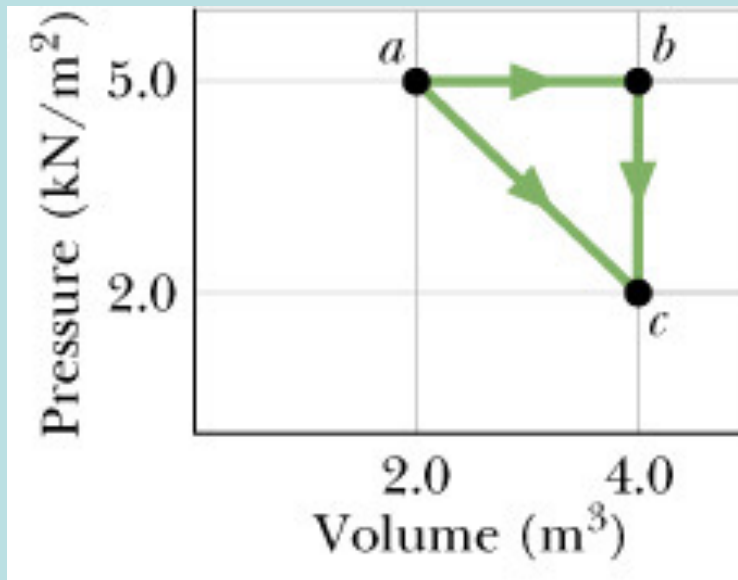
$a \rightarrow b$ 是定壓過程：熱量由定壓比熱算，內能差由定容比熱算！

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

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

$b \rightarrow c$ 是定容過程：熱量、內能差都由定容比熱算。

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



計算 Q_{ac} 。

由各個狀態的壓力與體積即可算出其溫度

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

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

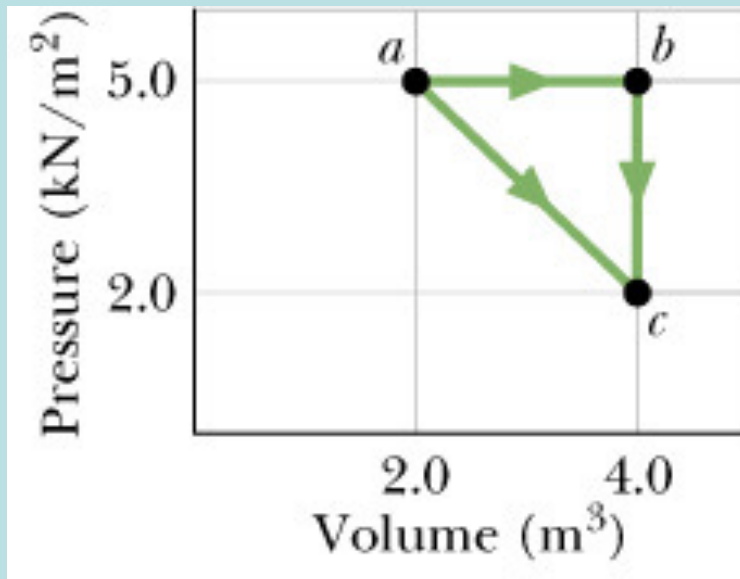
$$T_c = \frac{2000 \times 4}{R} = 962\text{K}$$

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 。



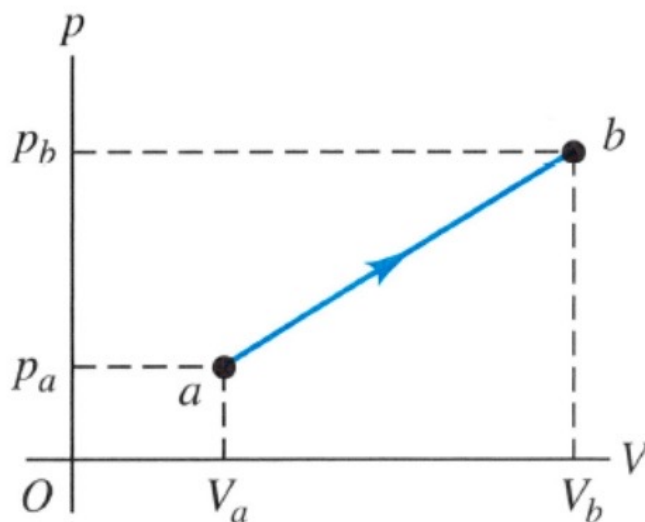
$$W = \text{三角形面積} = (5000 - 2000) \times 2 \times 0.5 = 3000 \text{ J}$$

另一算法：

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

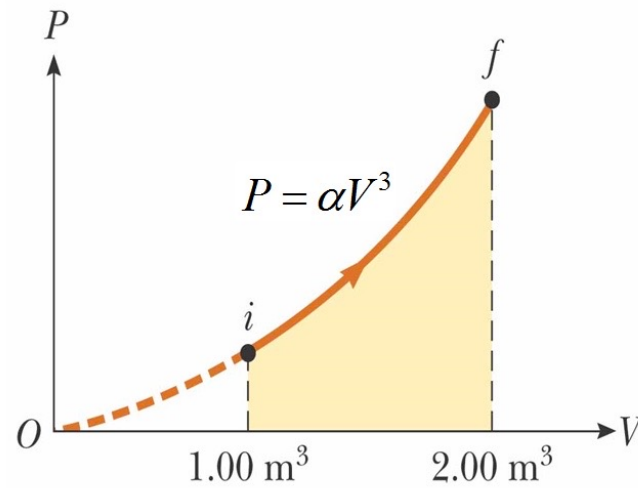
此循環將熱 Q 變為功 W ，這就是一個引擎。

5. 考慮一缸 4.0 莫耳的氦氣。由狀態 a 膨脹至狀態 b ，過程在 PV 圖上是一條直線，如圖所示。已知 $P_a = 1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ ， $V_a = 0.10 \text{ m}^3$ ， $P_b = 1.50 \times 10^5 \text{ Pa}$ ， $V_b = 0.15 \text{ m}^3$ 。



- A. 計算此氣體前後的溫度 T_a, T_b 分別是多少 K。(10)。
- B. 在這個過程中，氣體對外所作的功是多少 J？(10)。
- C. 在這個過程中，氣體的內能變化是多少 J？吸熱（或放熱）是多少 J？(5)。

3. 考慮一缸一莫耳的氦氣，從原來體積 1.00m^3 ，擴張為原來體積的兩倍，在此過程中壓力與體積維持以下的關係： $P = \alpha V^3$ ，其中 $\alpha = 1010\text{ Pa/m}^9$ 。



- A. 問起始態以及末態的氦氣溫度各是多少？在此過程中內能增加多少？(8)。
B. 在此過程中，外界對氣體做功多少？(7)。
C. 在此過程中，氣體吸熱或放熱多少？(5)。

解答：

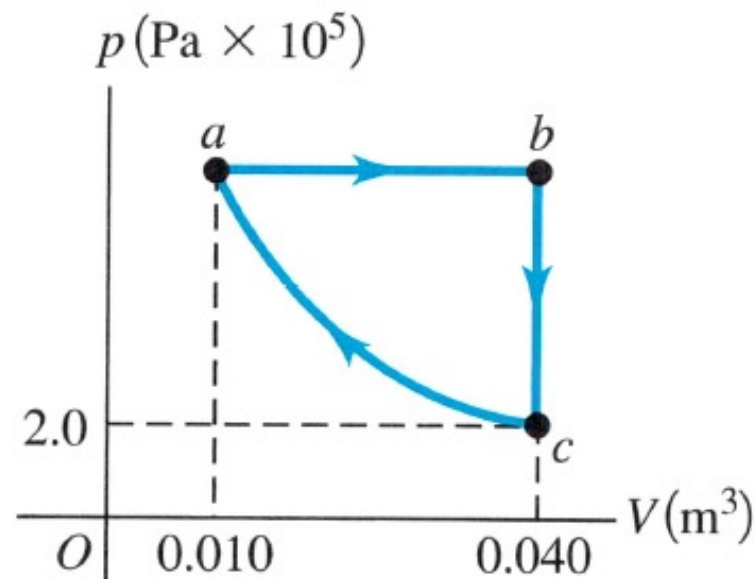
A. $P_i = \alpha V_i^3 = 1.01 \times 10^3 \text{ Pa}$ ， $T_i = \frac{P_i V_i}{nR} = 121.5 \text{ K}$ 。 $T_f = 16T_i = 1944 \text{ K}$ 。 $\Delta E = \frac{3}{2} R \Delta T = 22.7 \text{ kJ}$ 。

B. $W = \int P dV = \int \alpha V^3 dV = \frac{\alpha}{4} V^4 \Big|_{1.00}^{2.00} = 3.79 \text{ kJ}$ 。

C. $Q = \Delta E + W = 22.7 + 3.79 = 26.5 \text{ kJ}$ 。

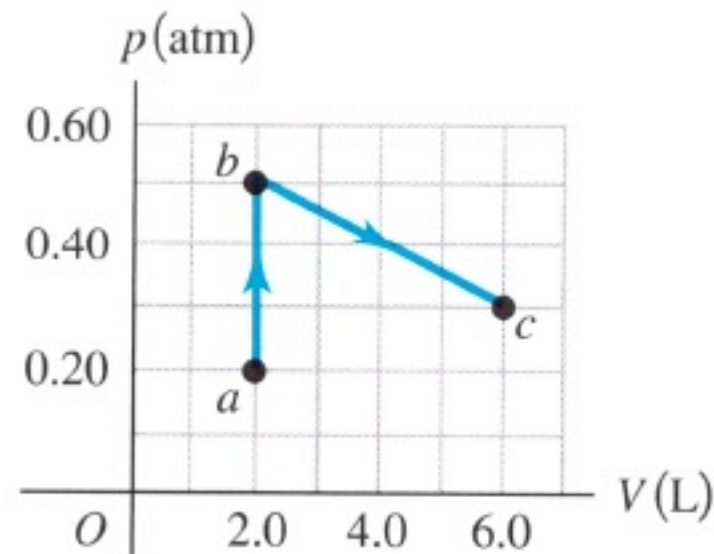
19.48 •• The graph in Fig. P19.48 shows a pV -diagram for 3.25 moles of *ideal* helium (He) gas. Part ca of this process is isothermal. (a) Find the pressure of the He at point a . (b) Find the temperature of the He at points a , b , and c . (c) How much heat entered or left the He during segments ab , bc , and ca ? In each segment, did the heat enter or leave? (d) By how much did the internal energy of the He change from a to b , from b to c , and from c to a ? Indicate whether this energy increased or decreased.

Figure **P19.48**



19.11 •• The process abc shown in the pV -diagram in Fig. E19.11 involves 0.0175 mole of an ideal gas. (a) What was the lowest temperature the gas reached in this process? Where did it occur? (b) How much work was done by or on the gas from a to b ? From b to c ? (c) If 215 J of heat was put into the gas during abc , how many of those joules went into internal energy?

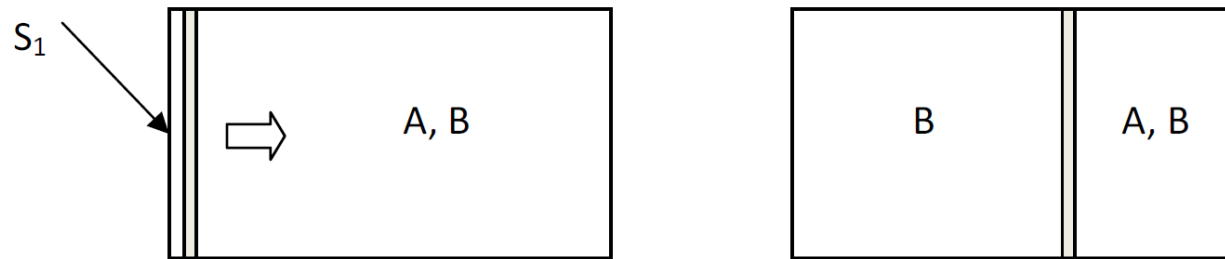
Figure **E19.11**



2. (熱學) 考慮一長方體容器，容器中有 A,B 兩種由單原子分子組成的理想氣體，容器體積為 10.0 l 。在左方垂直的長方形器壁 S_1 右邊有一相同形狀大小的半透膜，膜與器壁 S_1 之間的體積可以忽略。此膜能讓 B 氣體分子自由通過，但完全不能讓 A 氣體分子通過。已知 B 氣體的莫耳數為 1 mol ，溫度為 27°C ，A 氣體的莫耳數未知。

由此狀態開始，施力使半透膜緩慢向右移動（過程緩慢到每一瞬間都可視為一平衡態），直到膜左右兩邊的體積比為 $2:1$ ，此時測得半透膜上來自右氣室內氣體的壓力增加為原來的四倍。假設過程中膜不變形，與上下前後的器壁密合如同一個活塞。在過程中熱量可以進出容器。 $R = 8.31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ ， $1 \text{ atm} = 1.01 \times 10^5 \text{ Pa (N/m}^2\text{)}$ 。

提示：因為半透膜能讓 B 氣體分子自由通過，B 氣體對半透膜的壓力很小，假設可以忽略。



- A. 此時（右圖）A 氣體的溫度是多少 K？(4)
B. 此時左方器壁 S_1 上的壓力為多少 Pa？(4)
C. 在這過程中，B 氣體分子的總動能增加多少 J？(4)

解答：

A. 在過程中 A 氣體體積變化： $\frac{V_f}{V_i} = \frac{1}{3}$ ，壓力變化 $\frac{P_f}{P_i} = \frac{4}{1}$ ，溫度的前後比為：

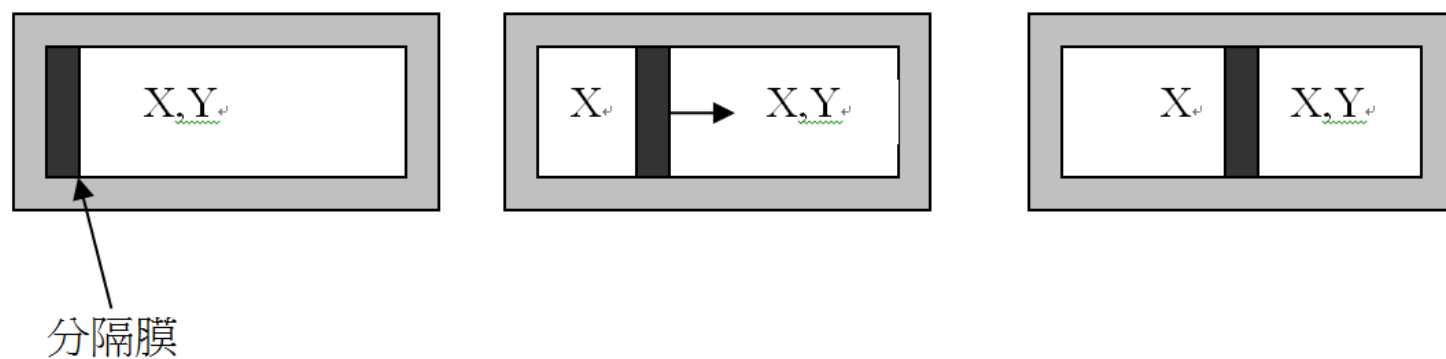
$$\frac{T_f}{T_i} = \frac{P_f V_f}{P_i V_i} = \frac{4}{3} \quad , \quad T_f = 300 \cdot \frac{4}{3} = 400\text{K} \quad .$$

B. 因為 B 氣體在膜右方與 A 氣體處於熱平衡，因此所有 B 氣體也隨之增加至

$$400\text{K} \quad . \quad P_B = \frac{nRT}{V} = \frac{1 \cdot 8.31 \cdot 400}{10 \times 10^{-3}} = 3.32 \times 10^5 \text{ Pa} \quad .$$

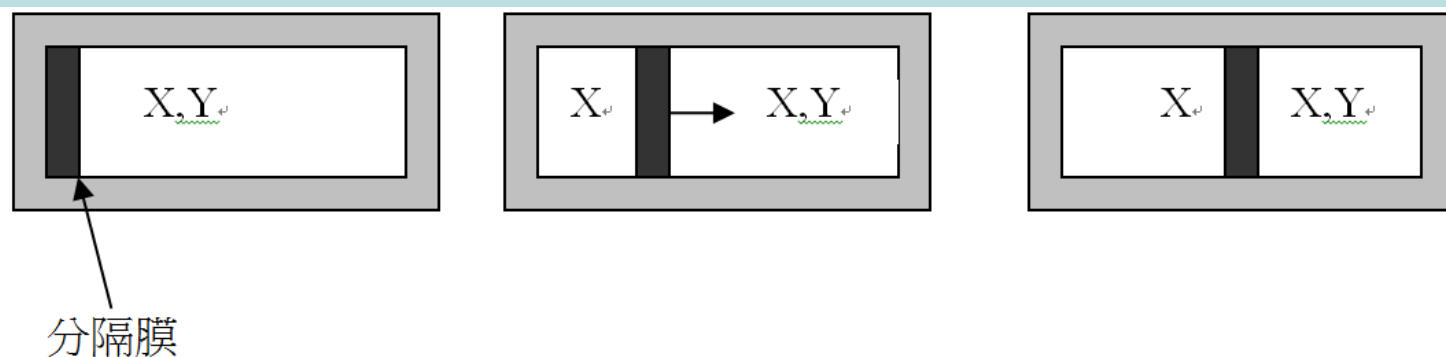
$$\text{C. } \Delta E_{\text{int}} = \frac{3}{2} nR\Delta T = \frac{3}{2} \cdot 1 \cdot 8.31 \cdot 100 = 1246.5\text{J} \quad .$$

4. 考慮一個容器，周圍完全隔熱，裏面充滿 X 氣體及 Y 氣體各一莫耳，兩者都是單原子分子所構成。容器內總壓力為 2.0 atm ，溫度為 27°C ，(X 與 Y 氣體的分壓各是 1.0 atm)。在容器內有一可左右活動的分隔過濾半透膜，此膜 X 氣體可以自由通過，Y 氣體則完全不能通過。此膜一開始位於左方器壁上，然後實驗者施力將它慢慢向右移動，在此過程中，膜將 Y 氣體壓迫至容器右方，如圖所示，X 氣體則不受影響。最後施力使該膜固定於容器的中央，使左右兩室的體積皆為整個容器的 $1/2$ ，此時半透膜上來自右室的壓力是 2.5 atm (提示:這表示 Y 氣體的壓力是 2.5 atm ，因為 X 氣體不會感覺膜的存在)。假設此過程發生夠慢，Y 氣體與 X 氣體一直處於熱平衡狀態。本題中所有氣體皆可視為理想氣體。



- A. Y 氣體的末溫度是多少 K？半透膜右方及左方的 X 氣體的末溫度各是多少 K？(10)
- B. 氣體的總內能 (X 氣體加 Y 氣體) 變化是多少？實驗者對膜施力所作的功是多少？(10)

提示：注意各個氣體的莫耳數。



解答：根據熱力學第零定律，在左室中達成熱平衡的氣體溫度相等，而分隔膜對 X 氣體無影響，因此左右兩室的 X 氣體溫度與壓力皆相等。

A. 對 Y 氣體來說： $\frac{T_f}{P_f V_f} = \frac{T_i}{P_i V_i}$ ， $\frac{T_f}{2.5 \times 0.5V} = \frac{300}{1.0 \times V}$ ，因此 $T_f = 375\text{K}$ 。右方 X 氣體與 Y 氣體

處於熱平衡，故溫度也是 375K，右方 X 氣體與左方 X 氣體液處於熱平衡，故溫度也是 375K。

注意此時 X 的壓力已經改變，而不再是原來的 1.0atm。

B. $\Delta E_{\text{int}} = n c_V (T_f - T_i) = 2 \cdot \frac{3}{2} R \cdot 75 = 1.87\text{kJ}$ 。因為隔熱：實驗者對膜施力所作的功等於內能變化 1.87kJ。

例如熱力學與偏微分

定容過程的熱交換： $Q = \Delta E_{\text{int}} \equiv \Delta U$

$$c_V = \left(\frac{dQ}{dT} \right)_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V$$

這個符號是指體積 V 不變下，內能 U 對溫度 T 的微分！

如此將內能由 P, V 的函數表示為 V, T 的函數更加方便！

因此將狀態方程式 $P = f(T, V)$ (例如 $= \frac{nRT}{V}$)，代入 $U(P, V) \rightarrow U(T, V)$

定容比熱等於將多變數函數 $U(T, V)$ ，

固定一個變數 V ，對另一個變數 T 作微分：

這樣的演算非常有用，因此給予一個新的名字與符號：**偏微分**。

$$c_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

同理可以定義：

$$\left(\frac{dU}{dV} \right)_T \equiv \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T$$

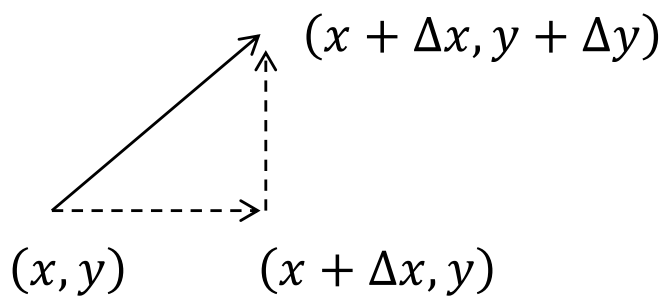
固定溫度 T 下，內能 U 隨體積 V 的變化率！

一個雙變數函數 $F(x, y)$ 可以定義兩個偏微分：

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

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

如同一般微分，偏微分是由一雙變數函數得到另一雙變數函數的運算！



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

偏微分可以計算函數差！

$$\begin{aligned}\Delta F &= F(x + \Delta x, y + \Delta y) - F(x, y) \\ &= [F(x + \Delta x, y + \Delta y) - F(x + \Delta x, y)] + [F(x + \Delta x, y) - F(x, y)] \\ &= \left(\frac{dF}{dy}\right)_{x+\Delta x} \cdot \Delta y + \left(\frac{dF}{dx}\right)_y \cdot \Delta x \\ &= \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_{x+\Delta x} \cdot \Delta y + \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \cdot \Delta x \sim \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_y \cdot \Delta x + \left(\frac{\partial F}{\partial y}\right)_x \cdot \Delta y\end{aligned}$$

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

這對應單變數函數的類似公式：
：

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

將此式運用於內能函數： $U(T, V)$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

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

定容比熱可寫成內能的偏微分：

$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

運用第一定律，定壓比熱也可以類似算式表示

$$dU = dQ - PdV$$

$$dQ = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] dV$$

$$\begin{aligned} C_P &= \left(\frac{dQ}{dT}\right)_P = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \\ &= C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \end{aligned}$$

PRICE \$4.50

DEC. 17, 2007

THE NEW YORKER

