

$$\left(\frac{1}{2}mv^2\right)_f - \left(\frac{1}{2}mv^2\right)_i = \lim_{\substack{N \rightarrow \infty \\ \Delta s \rightarrow 0}} \sum_{j=0}^N (\vec{F}_j \cdot \Delta \vec{s}_j) = W_{i \rightarrow f}$$

功等於動能變化，稱為功與動能原理。

$$\Delta K = W$$

功 W 可不可以寫成一個物理量的前後差？



F 的任一反微分函數

$$W = \int_{x_i}^{x_f} dx' \cdot F(x') = H(x_f) - H(x_i) = \Delta H$$

功是力的不定積分。

根據微積分基本定理，積分一定可以寫成反微分 H 函數的前後差！

功 W 一定可以寫成一個物理量的前後差！位能($U \equiv -H$)一定存在！

$$\Delta U = U(x_f) - U(x_i) = -W = - \int_{x_i}^{x_f} dx' \cdot F(x')$$

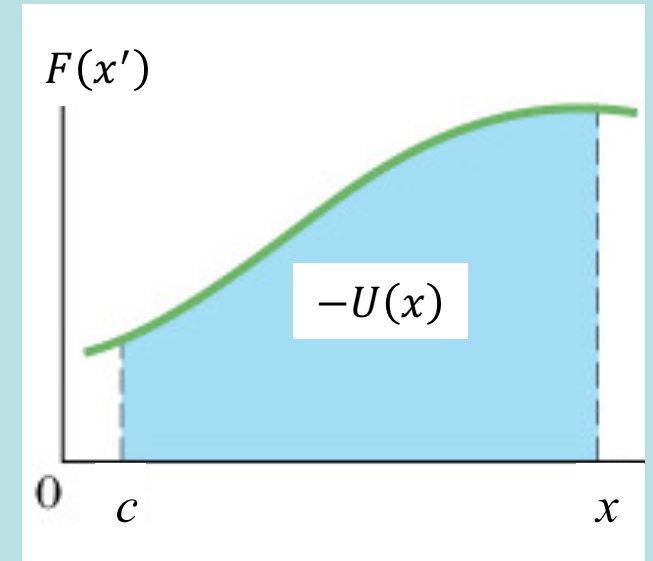
$$U(x_f) = U(x_i) - W = U(x_i) - \int_{x_i}^{x_f} dx' \cdot F(x')$$



在一維運動，如果外力只與位置有關， $F \rightarrow F(x)$

$$U(x) \equiv - \int_c^x dx' F(x')$$

這是普遍適用的表示式！



位能 U 即是由某起點 c 出發到達 x ，此力所作的功的負數！

$K + U$ 動能與位能的和，稱為機械能，機械能是守恆的！

可以說位能的變化，轉換成了動能的變化。

物體在特定位置上是具有潛在能力可以轉化為運動。

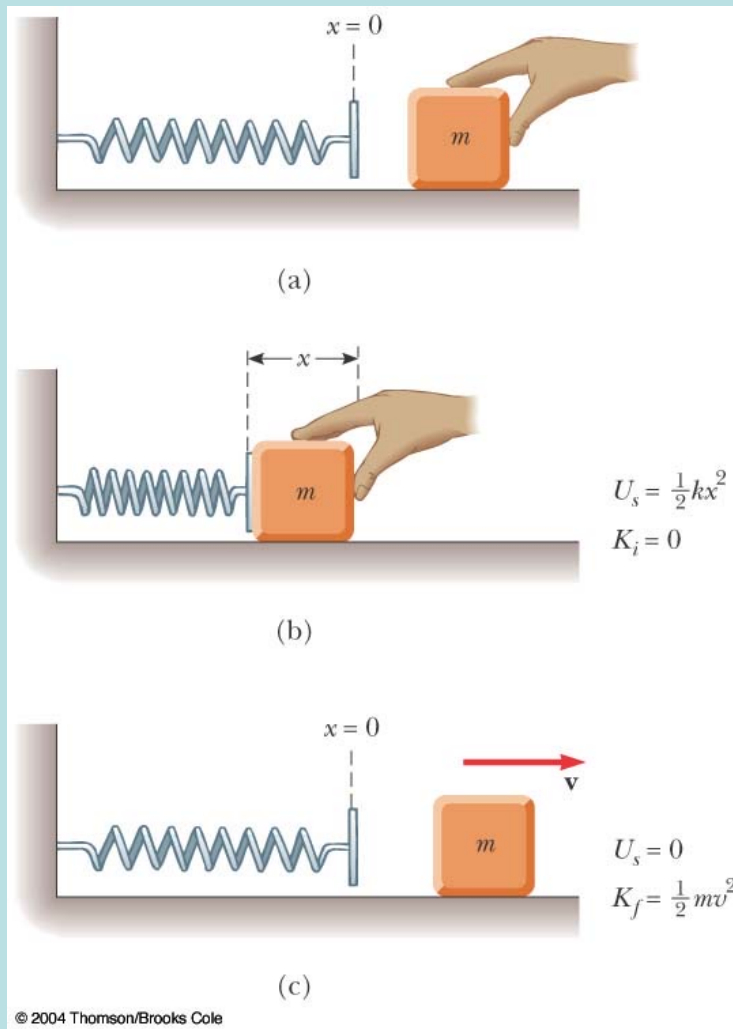


彈力位能

Elastic Potential Energy

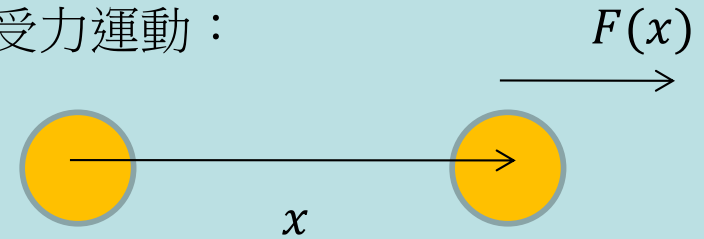
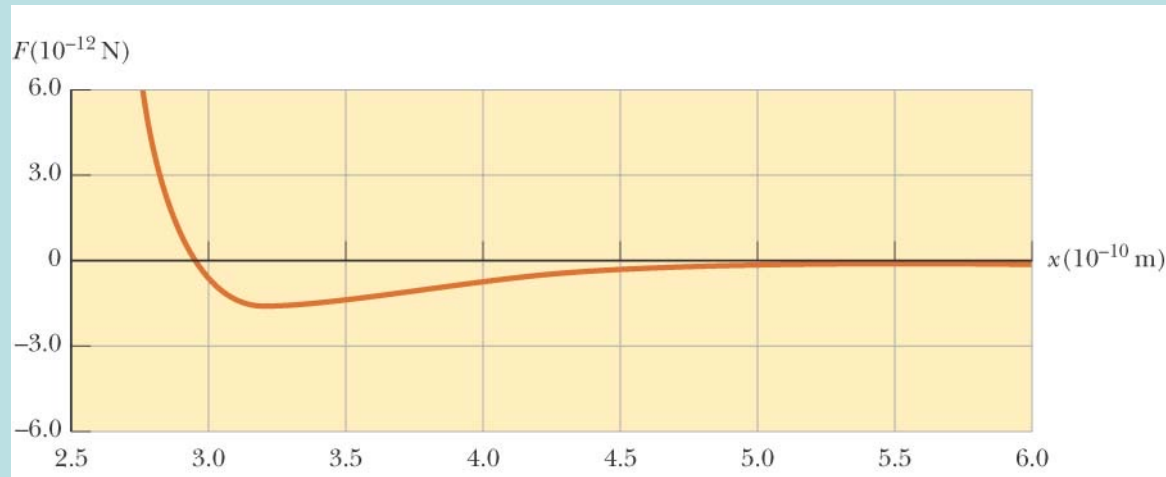
取 $U(0) = 0$

$$U(x) = - \int_0^x (-kx') \cdot dx' = \frac{1}{2} kx^2$$



$$\int_{x_i}^x dx' \cdot x'^n = \frac{1}{n+1} x^{n+1} - \frac{1}{n+1} x_i^{n+1}$$

原子力：固定一個原子，使另一個原子在一維 x 軸上受力運動：



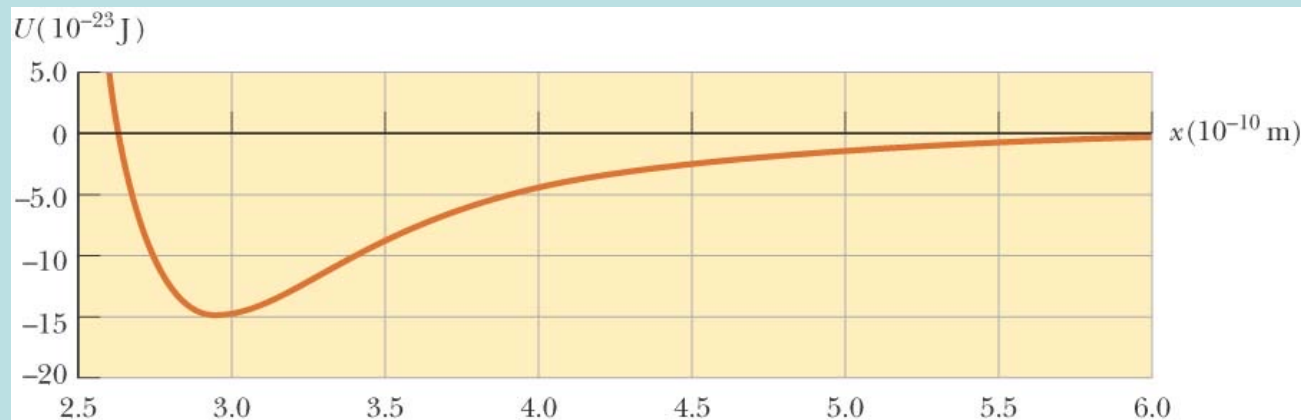
$$F(x) \sim \frac{\varepsilon}{\sigma} \left[12 \left(\frac{\sigma}{x} \right)^{13} - 6 \left(\frac{\sigma}{x} \right)^7 \right]$$

實驗結果

$$U(x) = - \int_{\infty}^x dx' \frac{\varepsilon}{\sigma} \left[12 \left(\frac{\sigma}{x'} \right)^{13} - 6 \left(\frac{\sigma}{x'} \right)^7 \right] = \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{x'} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{x'} \right)^6 \right] \Big|_{\infty}^x = \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{x} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{x} \right)^6 \right]$$

$$U(x) = \varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{x} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{x} \right)^6 \right] \quad \text{原子力位能}$$

$$c = \infty$$



$$\sigma = 0.263 \text{ nm}$$

$$\varepsilon = 1.51 \times 10^{-22} \text{ J}$$

由位能求力

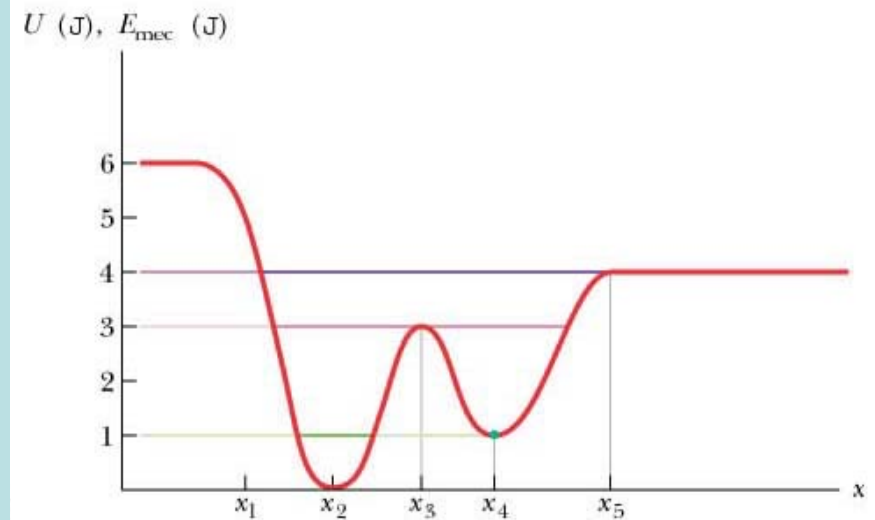
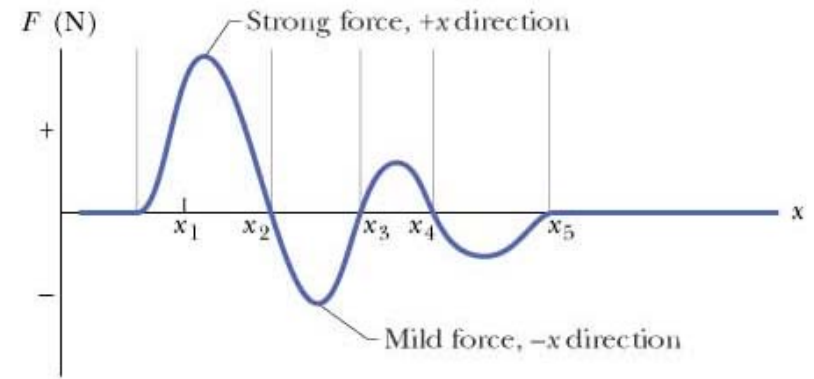
$$U(x) = - \int_c^x dx' F(x')$$

位能函數是力的積分的負號

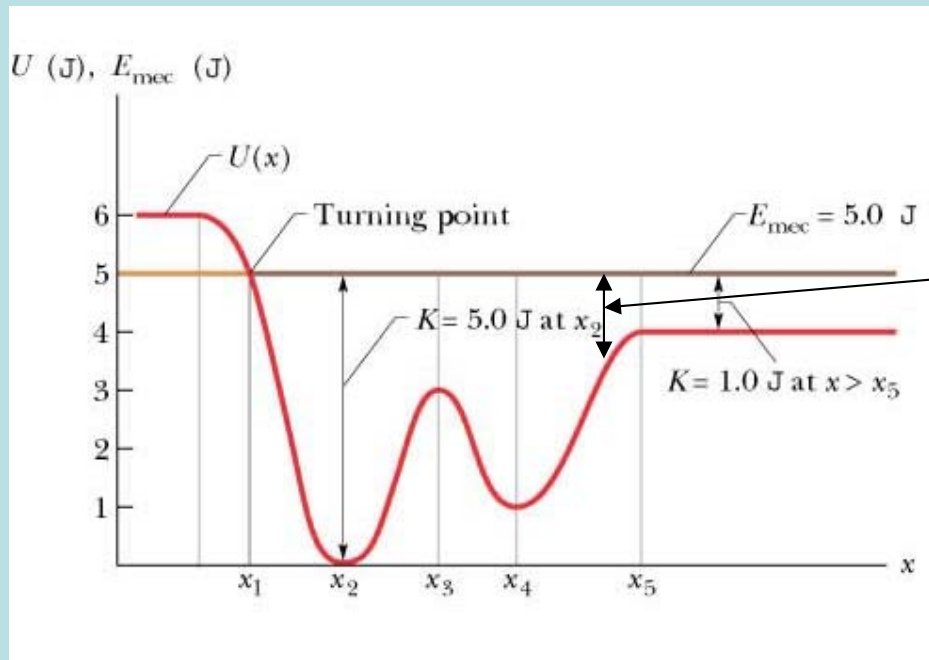
$$F = - \frac{dU}{dx}$$

力是位能函數的微分的負號。

力是位能函數曲線切線斜率的負號。



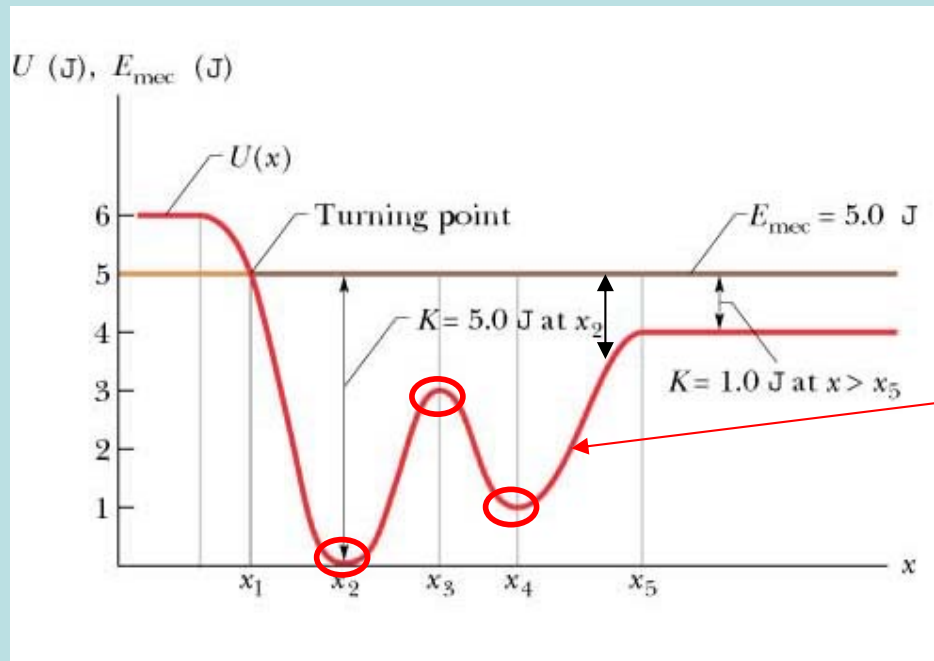
有了位能函數，加上起始的總能量，即可求出在任一位置的速率！



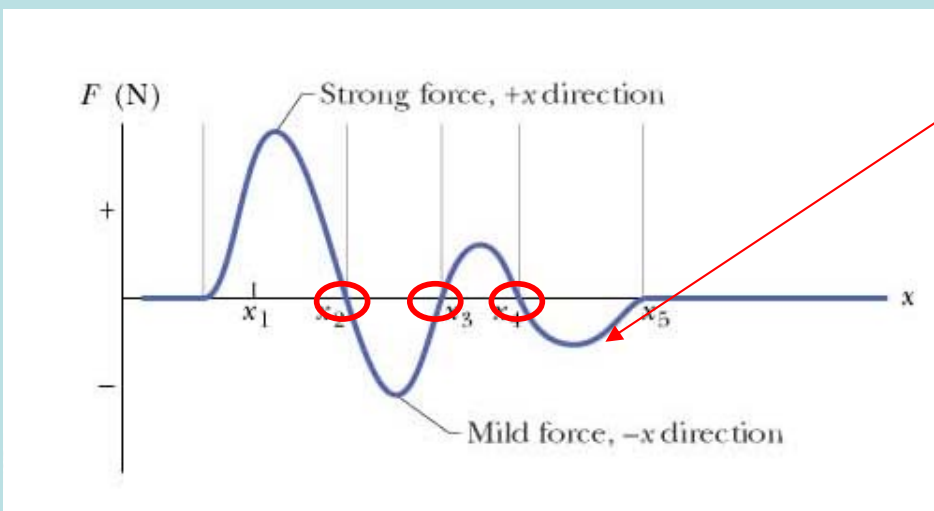
$$\frac{1}{2}mv^2 + U(x) = E_0$$

動能就是兩線的間隔

$$v = \sqrt{\frac{2[E_0 - U(x)]}{m}}$$



可從力考慮。粒子由無限遠向 $-x$ 方向運動。
 位能的正斜率即力為負，加速度為負。
 此段落粒子向 $-x$ 方向運動速度增加。



力常有平衡點 Equilibrium Point $x_{2,3,4}$ 。

$$F(x_{2,3,4}) = -\left.\frac{dU}{dx}\right|_{x_{2,3,4}} = 0$$

粒子在此處不受力。
 位能在平衡點是極值！

平衡點位置是位能的特徵。

粒子由無限遠向 $-x$ 方向運動到達 x_1 ，就停了下來。

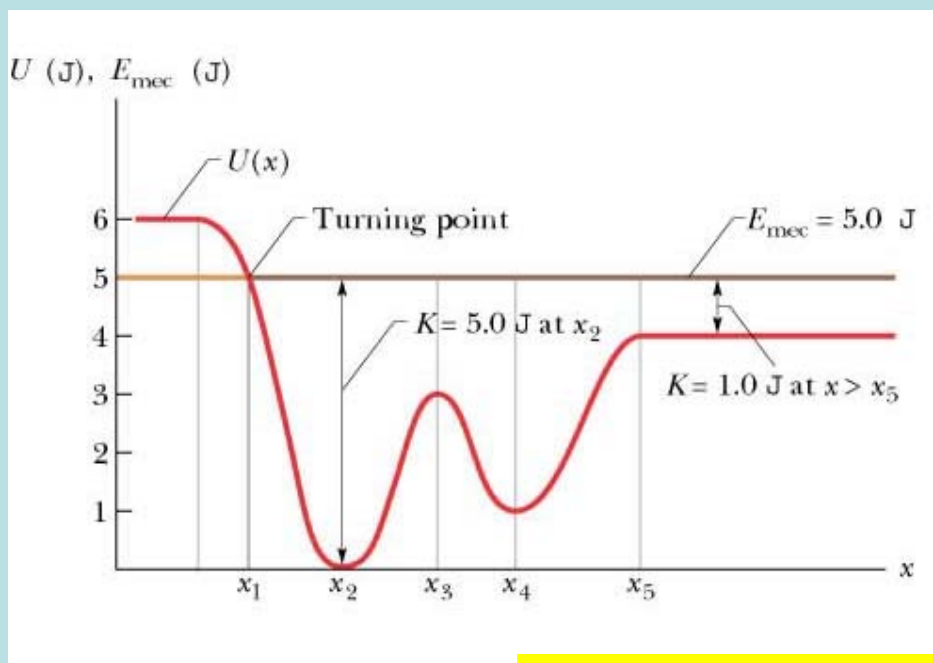
$$v = \sqrt{\frac{2[E - U(x_1)]}{m}}$$

粒子無法進入位能大於機械能的區域

$$U > E$$

否則動能就是負值，或說在此區域機械能將永遠無法守恆。

$U(x_1) = E$ x_1 就成為折返點。粒子無法進入超越折返點的區域。



平衡點是位能的特徵。

$$F(x_2) = -\left.\frac{dU}{dx}\right|_{x_2} = 0$$

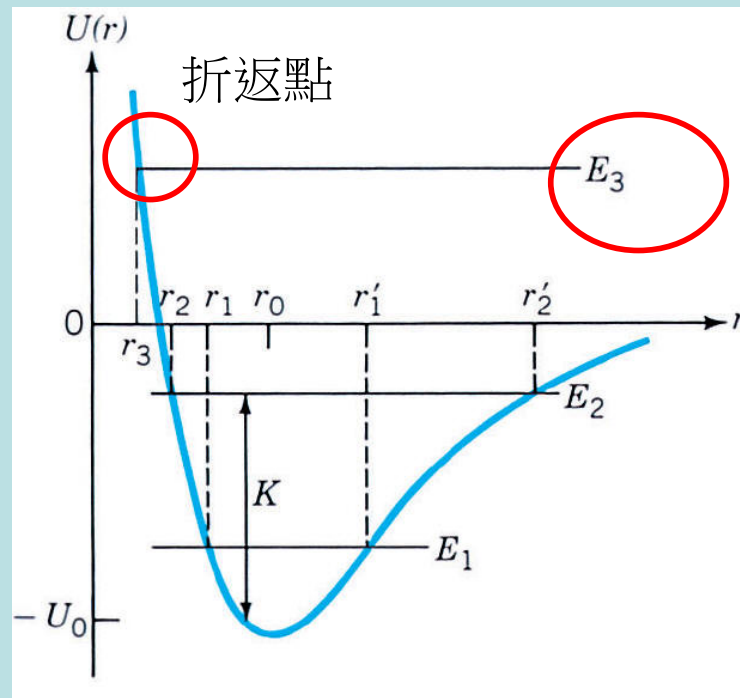
$U(x_1) = E$ x_1 折返點位置則與機械能及位能都有關。

$U(x_1) = E$ x_1 折返點位置與機械能及位能都有關。

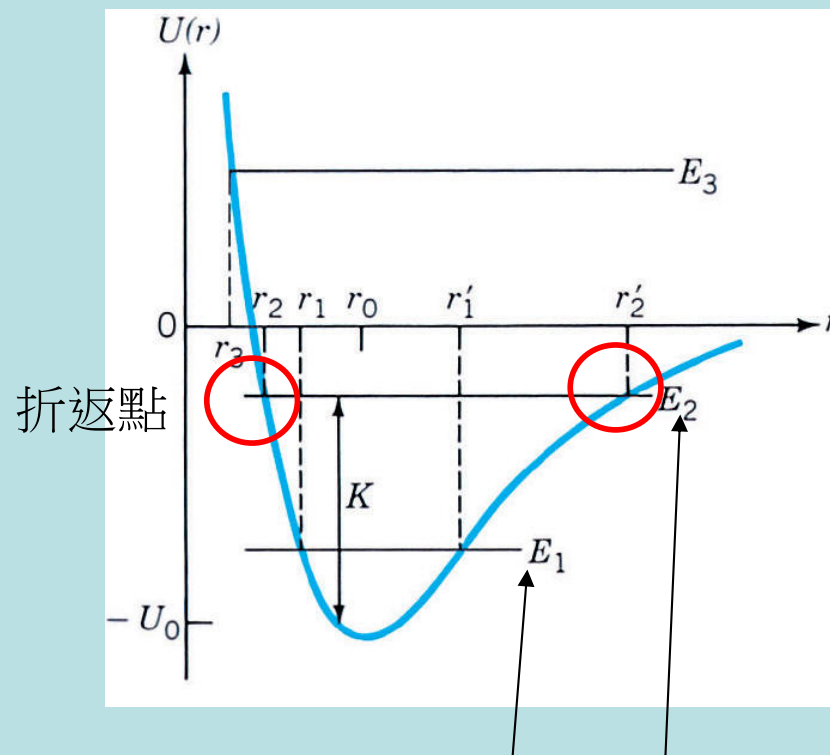
折返點可以讓我們將一個位能中、粒子的一維運動，分成兩種：

自由態：運動範圍並沒有被限制於一個區域內，粒子有零或一個折返點。

特徵是：這種情況下，機械能必須大於無限遠處的位能。



束縛態 Bound State：運動範圍被限制於一個區域內，
兩端都有 turning point，所以只能拘限在這兩點之間運動。
這種情況，機械能必須小於無限遠處的位能



一般來說是否被束縛及範圍會和機械能有關。

$$\vec{\tau} \equiv \vec{r} \times \vec{F} \quad \text{這樣的定義有用嗎？}$$

考慮力矩作用於一個粒子之上所產生的效應。

$$\vec{\tau} = \vec{r} \times \vec{F} = \vec{r} \times \frac{d\vec{p}}{dt} = \frac{d}{dt} (\vec{r} \times \vec{p}) - \cancel{\frac{d\vec{r}}{dt} \times \vec{p}} = \frac{d}{dt} (\vec{r} \times \vec{p})$$

$$\vec{v} \times m\vec{v} = 0$$

$$\vec{\tau} = \frac{d\vec{L}}{dt} \quad \text{力矩可以寫成一個向量物理量的變化率：}$$

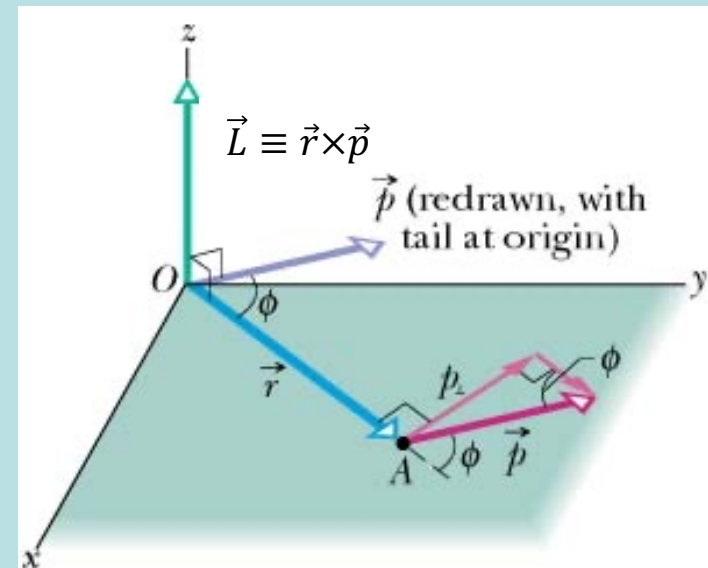
$$\vec{L} \equiv \vec{r} \times \vec{p} \quad \text{一個粒子的角動量}$$

此公式決定了粒子的旋轉運動。

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} \quad \text{如同牛頓第二定律。}$$

力在旋轉運動的對應真的是是力矩！

角動量的物理意義最重要就是它的守恆律，現在以軌道運動來說明。



將平面軌道位置的垂直座標以距離 $r(t)$ 及角度 $\theta(t)$ 取代，稱為極座標！

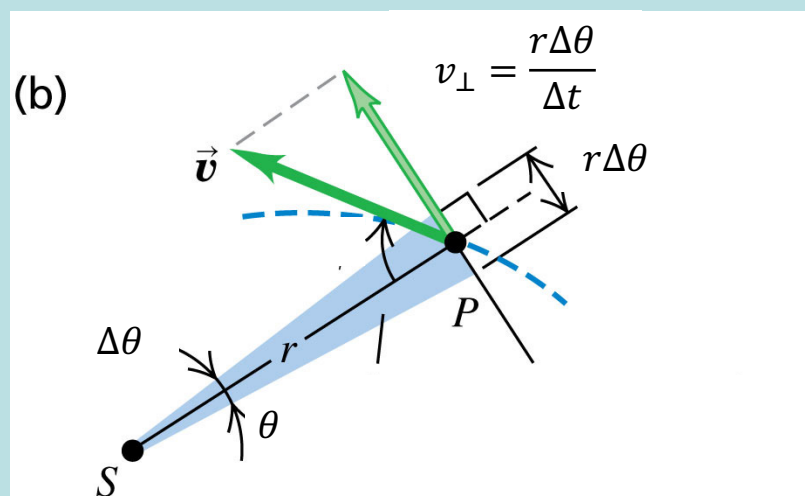
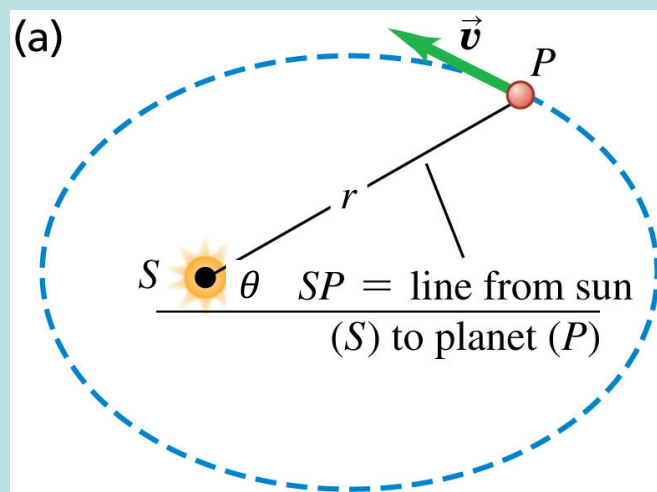
$$L \equiv |\vec{r} \times \vec{p}| = r \cdot p_{\perp} = rmv_{\perp}$$

$$v_{\perp} = \frac{\text{弧長}}{\Delta t} = \frac{r\Delta\theta}{\Delta t} \rightarrow r \frac{d\theta}{dt} \equiv r\omega$$

$$\frac{d\theta}{dt} \equiv \omega$$

$$L = mr^2\omega$$

角度的變化率 ω 稱為**角速度**，可以代表旋轉的快慢。



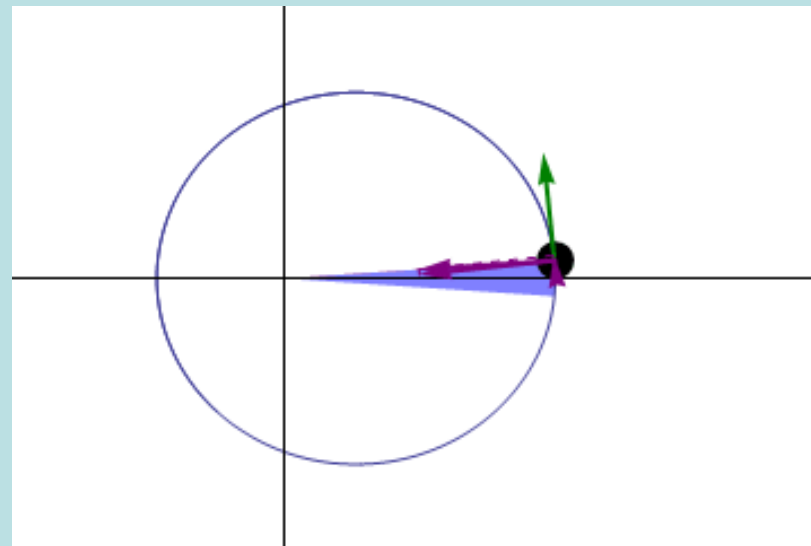
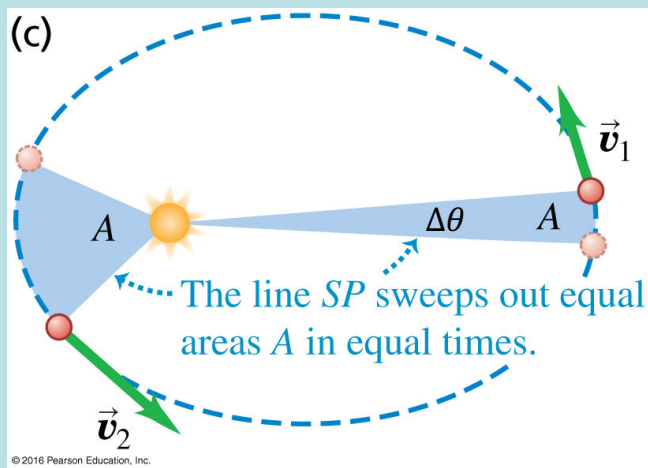
在軌道運動中角速度會改變，但因守恆律，我們可以立刻知道 ω 的大小。
當粒子的角動量守恆，固定大小記為 l 。

$$\omega = \frac{l}{mr^2}$$

角速度 ω 由距離 r 決定！**距離 r 小的時候，角速度 ω 大，轉得快。**

這非常類似我們在能量與位能的討論中，速度大小可以由位置決定。

$L = mr^2\omega$ 有一個很簡單的幾何意義。



將角動量乘上單位時間差 Δt

$$l \cdot \Delta t = mr^2 \frac{\Delta\theta}{\Delta t} \cdot \Delta t \propto r \cdot r\Delta\theta = r \cdot \text{弧長} \propto 2A$$

軌道運動的角動量 l 恰正比於單位時間內 \vec{r} 掃過的面積 A ！

角動量守恆表示在軌道上各處，此面積是固定的。

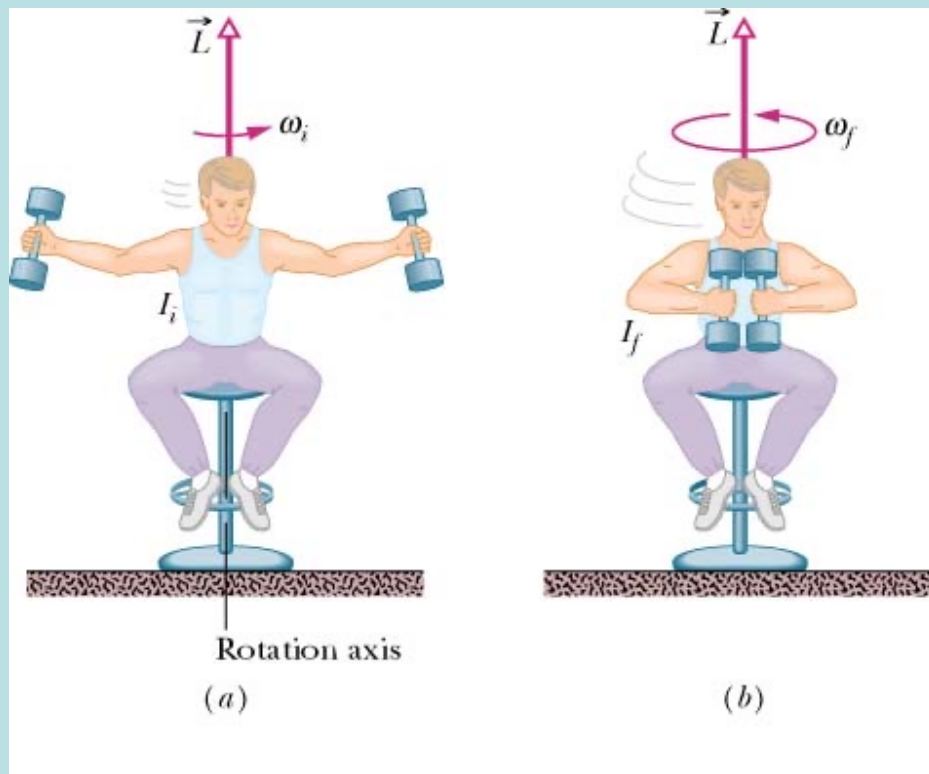
這就是克卜勒第三定律！

面積若是固定的，距離 r 小的時候，轉得快，距離 r 遠的時候，轉得慢。。

若只考慮啞鈴的質量： $L_z = mr^2\omega$

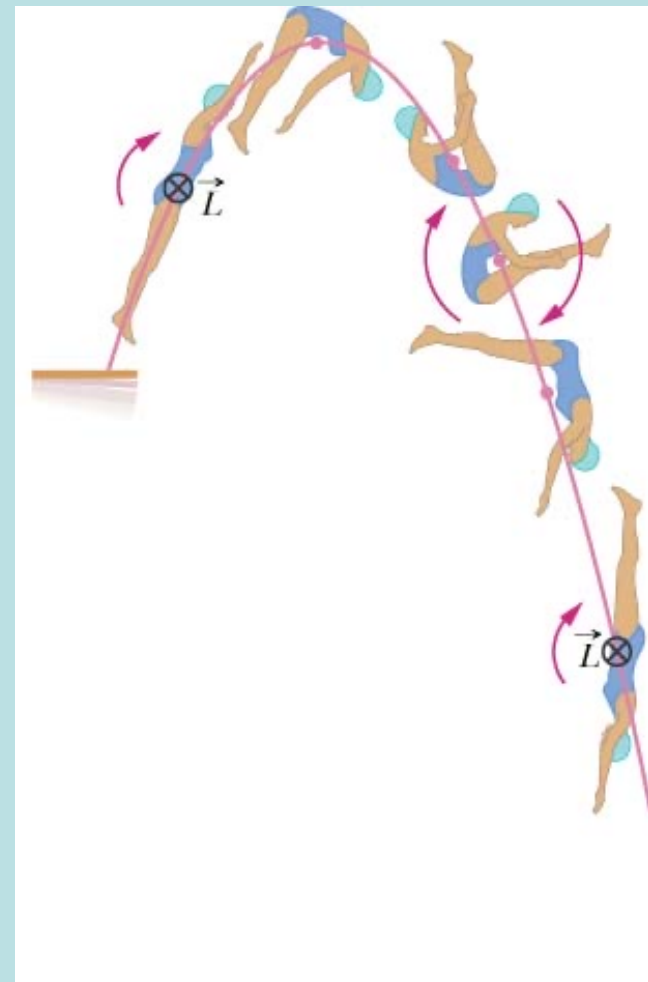
將啞鈴拉進胸前，所施的力沿手臂方向，力矩為零。

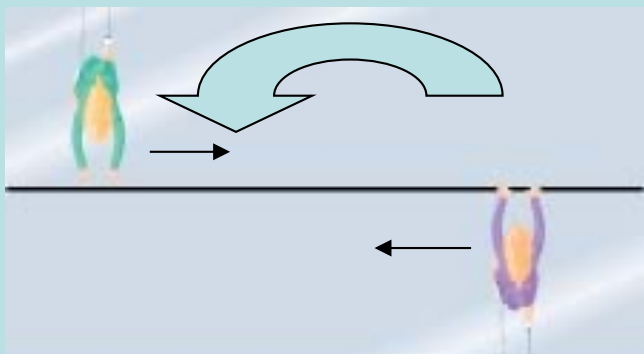
角動量 $mr^2\omega$ 守恆！旋轉半徑 r 變小。前後角動量相等。角速度 ω 變大。



$$r^2\omega = \text{常數}$$

$$r \downarrow \omega \uparrow$$





兩滑者接觸橫桿時速度：1.4 m/s。

兩滑者接觸橫桿時距中心：1.5 m。

接觸後握緊橫桿開始旋轉。

兩滑者移動到距中心：0.5 m。

問此時的角速度？

$$v = 1.4 \text{ m/s}$$

$$\omega = \frac{v}{r} = \frac{1.4}{1.5} = 0.93 \text{ rad/s}$$

$$L_z = mr^2\omega$$

$$r^2\omega = r'^2\omega' \quad \text{角動量守恆}$$

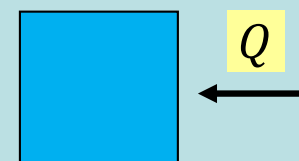
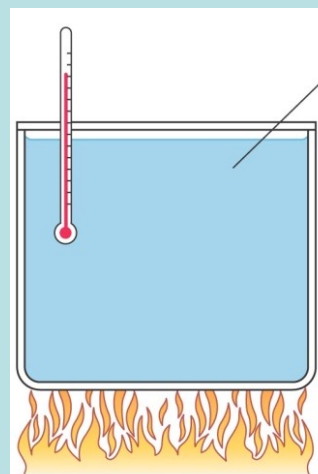
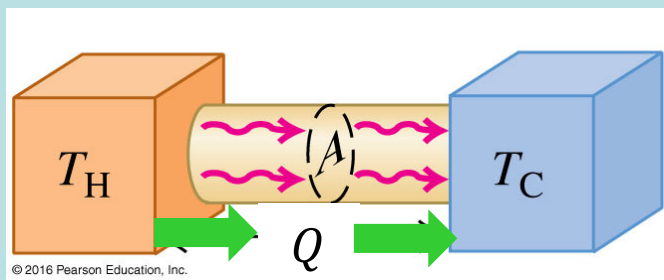
$$1.5^2 \times 0.93 = 0.5^2 \times \omega'$$

$$\omega' = 8.4 \text{ rad/s}$$

物體溫度變化時，對應吸收或放出的要素，就稱熱量 Heat。

在熱交互作用時，交換的熱量是守恆的。

吸收或放出熱量 Q  溫度變化 ΔT



$$Q \propto \Delta T$$

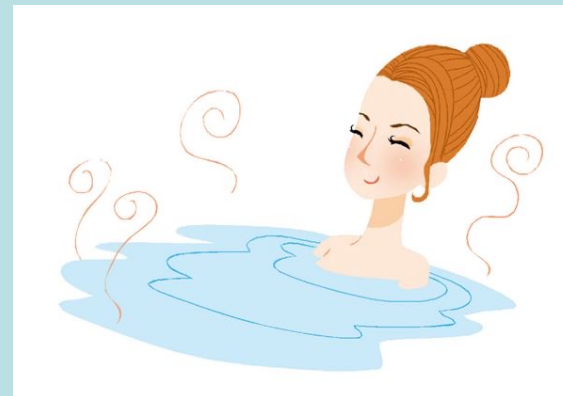
系統吸收的熱量 Q 與造成的系統溫度變化 ΔT ，通常成正比。

$$Q = C\Delta T = mc\Delta T$$

熱容量，與系統大小有關。比熱，只由材質決定，與大小無關。

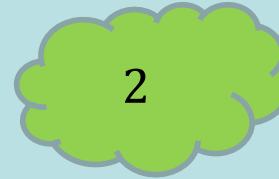
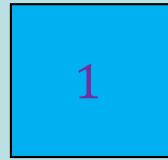
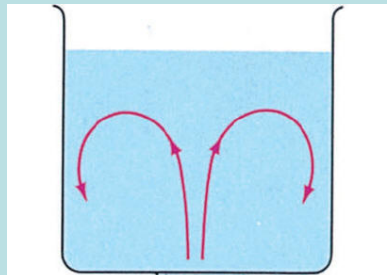
若 Q 為負值，物體放出熱量，溫度變化 ΔT 亦為負。

熱量守恆與物質守恆類似，因此早期認為熱量是一種物質。



日常經驗顯示：冷的總是會變熱，熱的總是會變冷！總是直到不再變化為止！
直覺：此時兩個物體應該冷熱相當。此狀態稱熱平衡，就是冷熱狀態不再改變。
任兩個物體的冷熱狀態可以比較。冷熱有公共標準。

不同物體有各自的熱座標來度量冷熱，但溫度是冷熱的公共標準：



找到溫度與熱座標的關係後，兩個系統達成熱平衡的條件可以寫成：

$$T_1(\rho_1) = T_2(L_2)$$

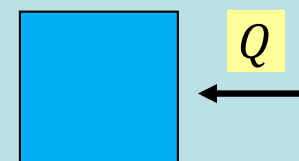
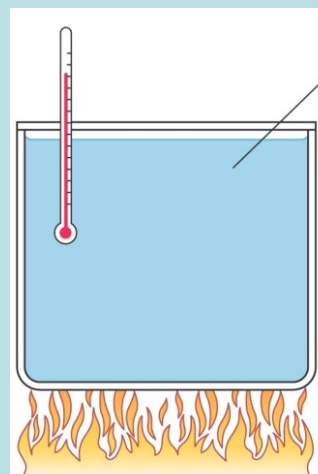
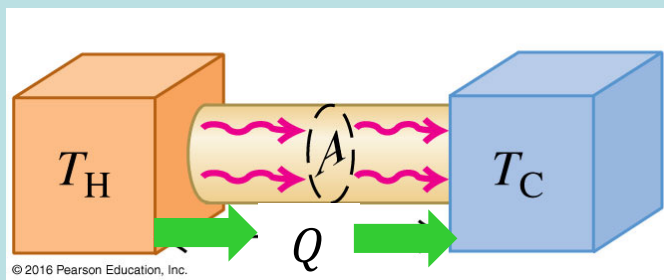
溫度就是兩物體是否達成熱平衡唯一判準！



物體溫度變化時，對應吸收或放出的要素，就稱熱量 Heat。

大膽假設：在熱交互作用時，熱量是守恆的。

吸收或放出熱量 Q  溫度變化 ΔT



$$Q \propto \Delta T$$

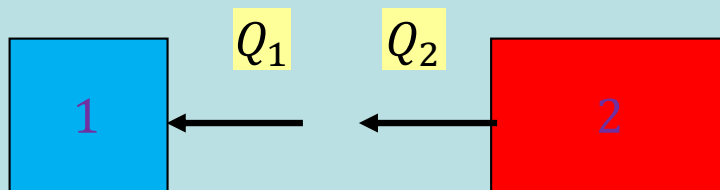
系統吸收的熱量 Q 與造成的系統溫度變化 ΔT ，通常成正比。

$$Q = C\Delta T = mc\Delta T$$

熱容量，與系統大小有關。比熱，只由材質決定，與大小無關。

若 Q 為負值，物體放出熱量，溫度變化 ΔT 亦為負。

熱量守恆與物質守恆類似，因此早期認為熱量是一種物質。



進行熱作用時，輸送的熱量相等：

$$Q_1 = Q_2$$

$$m_1 c_1 \Delta T_1 = -m_2 c_2 \Delta T_2$$



$$m_1 c_1 (T_f - T_{1i}) + m_2 c_2 (T_f - T_{2i}) = 0$$

$$T_f = \frac{m_1 c_1 T_{1i} + m_2 c_2 T_{2i}}{m_1 c_1 + m_2 c_2}$$

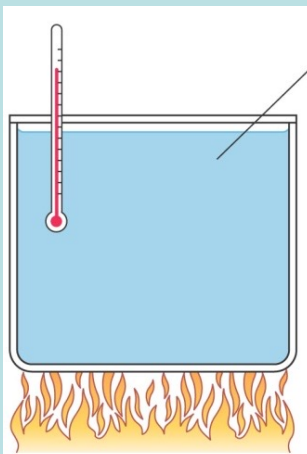
相等的末溫 T_f 就可以計算出來。

以 mc 為權重的溫度平均！

這樣簡單的假設竟然大成功！

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

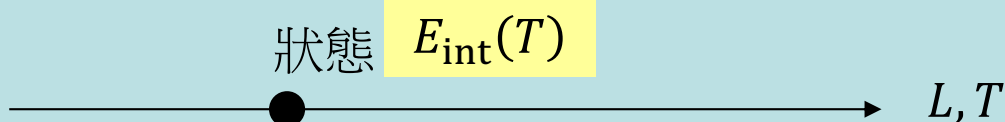
Substance	Specific heat c	
	J/kg · °C	cal/g · °C
<i>Elemental solids</i>		
Aluminum	900	0.215
Beryllium	1 830	0.436
Cadmium	230	0.055
Copper	387	0.092 4
Germanium	322	0.077
Gold	129	0.030 8
Iron	448	0.107
Lead	128	0.030 5
Silicon	703	0.168
Silver	234	0.056
<i>Other solids</i>		
Brass	380	0.092
Glass	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>Gas</i>		
Steam (100°C)	2 010	0.48



做功造成的溫度變化對應的是物體的內在能量變化！

因此每一個溫度必定對應一個內在能量！

Internal Energy 內能是溫度的函數。 稱為熱力學第一定律



熱量就是在熱交互作用中傳遞的一種能量！熱量守恆原來就是能量守恆。

熱量進出造成內能變化，內能與溫度相關，因此就產生溫度變化。

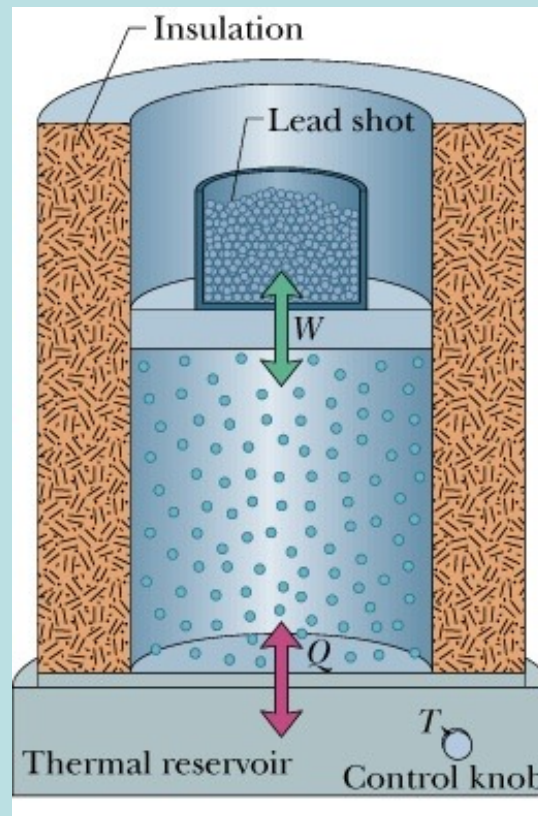
$$\Delta E_{\text{int}} = Q \quad \text{對於固體，已知：} \quad Q = mc\Delta T$$

$$\Delta E_{\text{int}} \text{ 正比於 } \Delta T, \text{ 內能是溫度的線性函數！} \quad \Delta E_{\text{int}} = mc\Delta T$$

設定某溫度 T_0 為參考溫度， $E_{\text{int}}(T_0) = 0$ ，內能函數就可以表示為：

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

$$U(x) = W = - \int_c^{x_f} dx' \cdot F(x')$$



氣體可與外界同時有熱交互作用及力學交互作用。

可同時交換熱量並作功

如圖的引擎 Engine，上方有可調壓力(改變小鉛球的數量)之活塞，平衡時活塞壓力即是氣體壓力，氣體膨脹時會對小鉛球做功。

下方為一可調溫的定溫熱庫 Thermal Reservoir，平衡時即等於氣體溫度！

熱庫升溫時，熱量就會流入氣體，使氣體也升溫！

氣體需要兩個物理量來描述標定它的狀態。

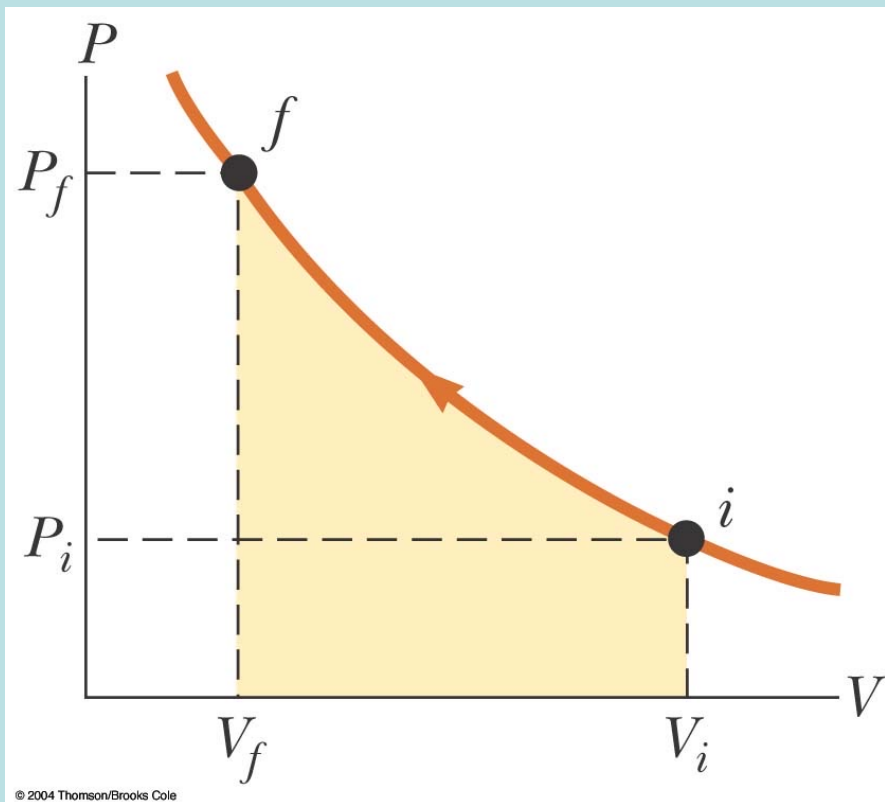
氣體有兩個熱座標

若選擇壓力 P 和體積 V 作為熱座標：

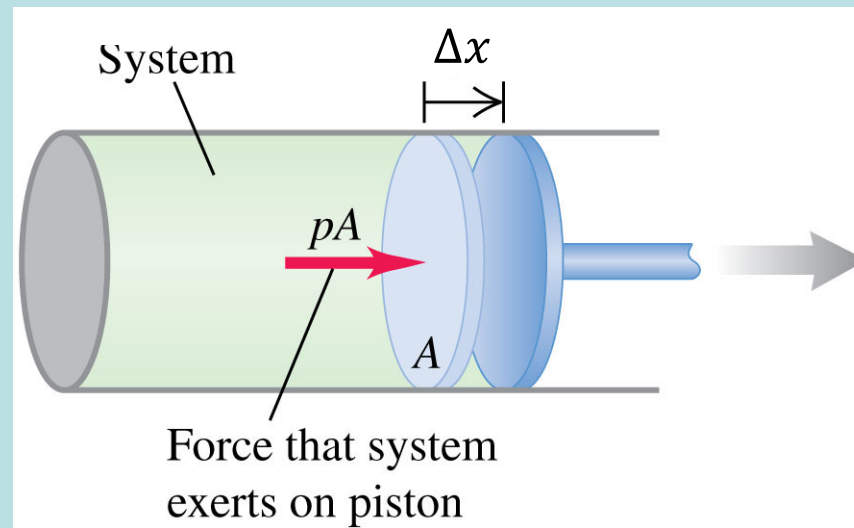
一個 PV 圖上的點代表一個狀態。

一個過程對應一條路徑。

右圖即為理想氣體的定溫過程。



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：

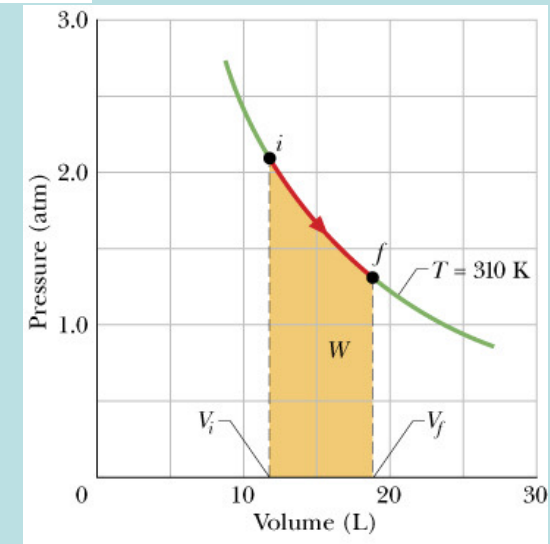
$$W = P\Delta V = PA\Delta x = P\Delta V$$

有限的過程是無限多段、無限小過程的和：

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

氣體所作的功即為壓力函數對體積的積分！

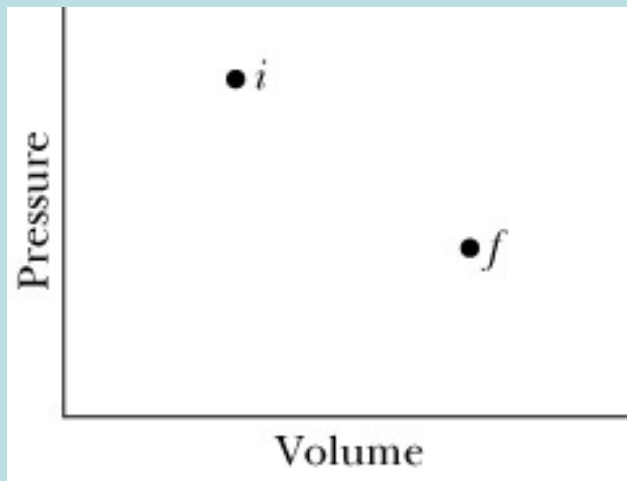
一個過程所作的功即該過程所對應的路徑下所包圍的面積。



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。

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

因此氣體的溫度 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

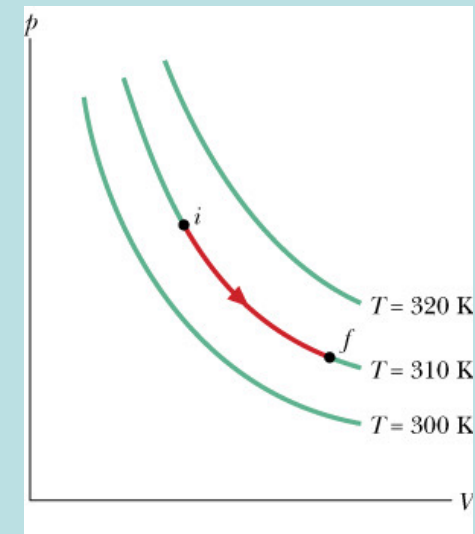
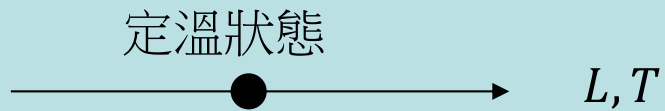
$$T = f(P, V)$$

$$PV = nRT$$

理想氣體

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

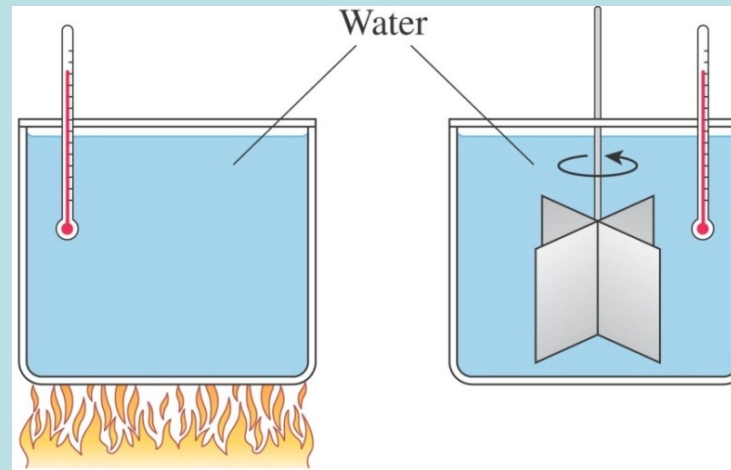
Van der Waals 氣體



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！

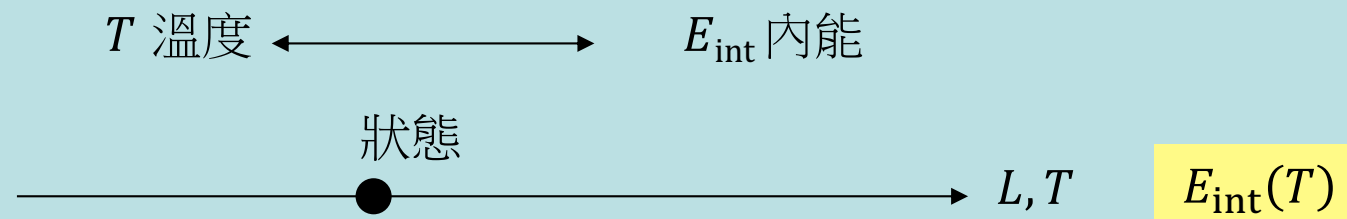
固體的熱力學第一定律



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

在熱過程中，系統進行熱量輸送，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。

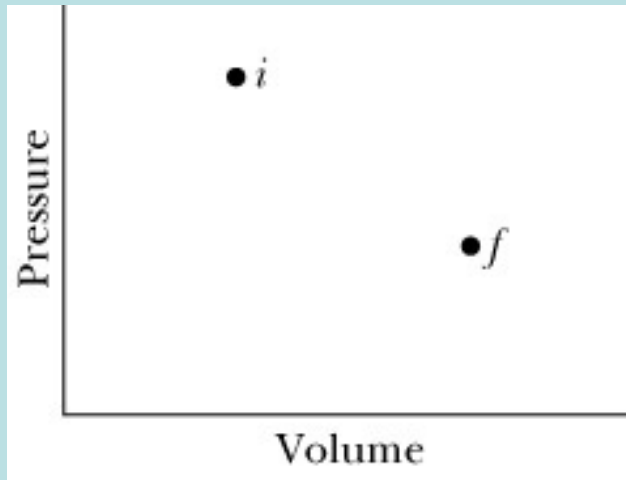


因此在熱過程中，熱量交換會造成溫度的變化。

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)



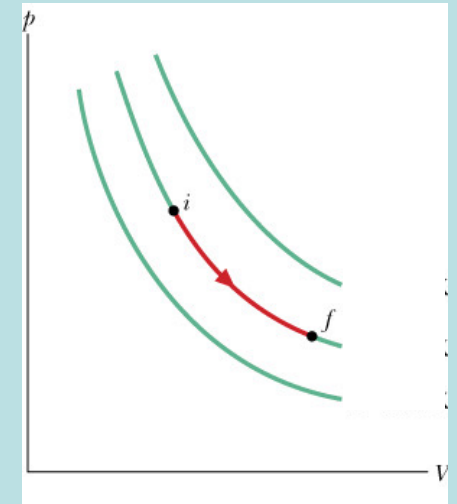
每一個點必定有一個確定的、特定的內能！

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

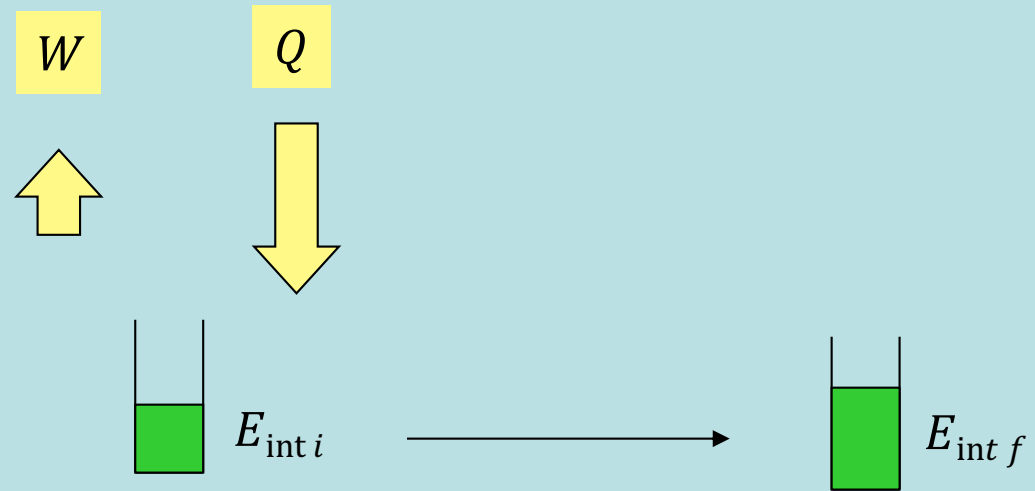
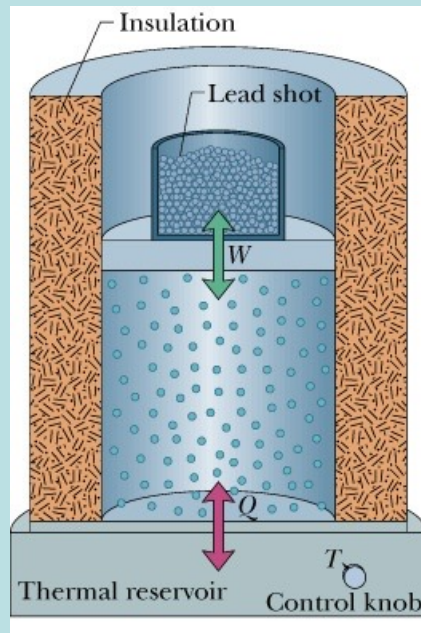
內能函數控制了氣體在達到熱平衡的過程中的熱量交換！

在 (P, V) 圖上收集內能相等的點，就得到等內能線。



氣體與固體(熱量必定造成內能變化 $Q = \Delta E_{\text{int}}$)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。

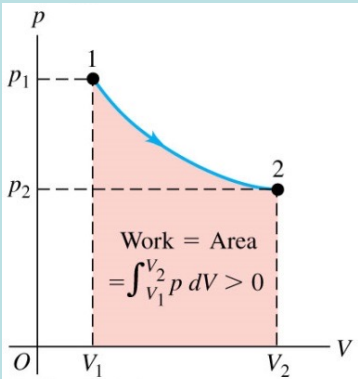
$$Q = \Delta E_{\text{int}} + W$$

可查

可算



(T, °C; v, m ³ /kg; u, kJ/kg; h, kJ/kg; s, kJ/kg·K)																	
0.6 bar (0.060 MPa) (T _{sat} = -37.07°C)									1.0 bar (0.10 MPa) (T _{sat} = -26.43°C)								
T	v	u	h	s	v	u	h	s	T	v	u	h	s	v	u	h	s
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	0.08893	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									



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！

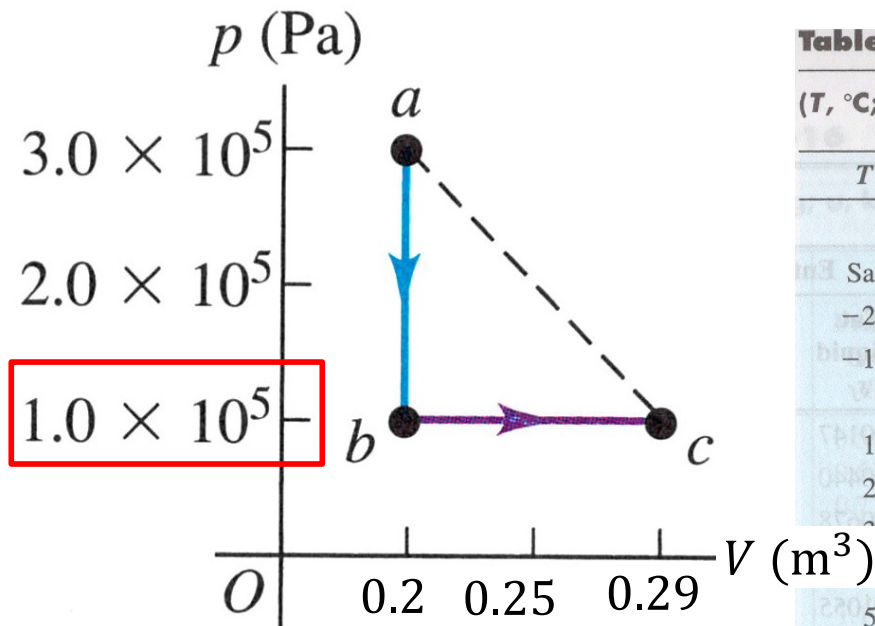
定壓過程的熱交換：

氣壓單位(Pa是SI制單位)

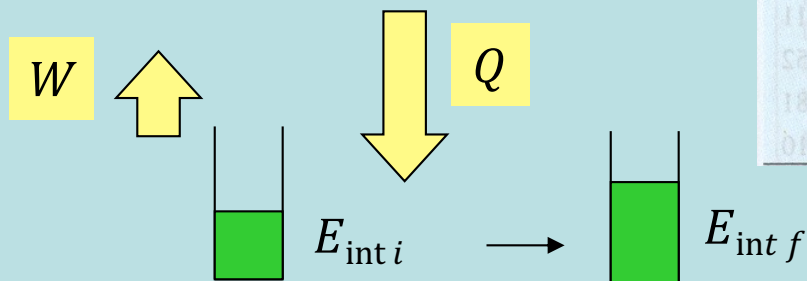
1 kg 的氣體，求 Q_{bc}

$$1 \text{ bar} = 1.0 \times 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ atm} = 1.013 \text{ bar} = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$$



(T, °C; v, m ³ /kg; u, kJ/kg; h, kJ/kg; s, kJ/kg·K)					E			
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



查表得知： $T_b = -10^\circ\text{C}$, $T_c = 90^\circ\text{C}$

$E_b \sim 224 \text{ kJ}$, $E_c \sim 305 \text{ kJ}$

將熱力學第一定律運用於 bc 過程。

$$Q_{bc} = \Delta E_{bc} + W_{bc} = (305 - 224) \times 10^3 \text{ J} + 0.09 \times 1.0 \times 10^5 \text{ J} \sim 81 + 9 \text{ kJ} \sim 90 \text{ kJ}$$

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 $P\Delta V = \Delta(PV)$ 。

$$\Delta(PV) = (P + \Delta P)(V + \Delta V) - PV$$

$$= P(V + \Delta V) - PV = P\Delta V$$

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

定義一個新的 P, V 的函數，稱為焓 Enthalpy

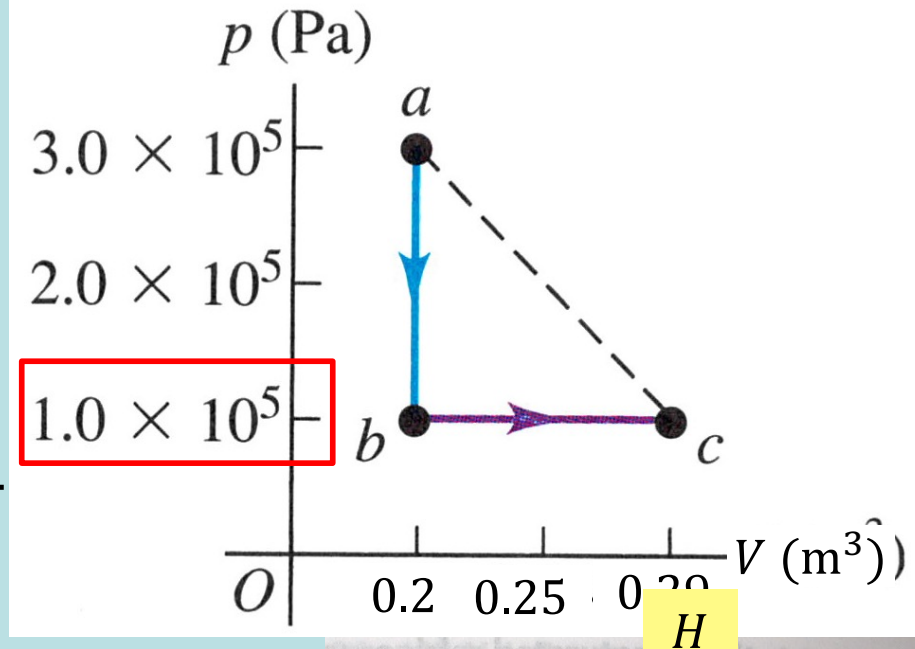
$$H(P, V) \equiv E_{\text{int}}(P, V) + PV$$

定壓的熱交換即是焓差！ $Q = \Delta H$

查出前後態的焓差就得到定壓氣體的熱量輸送！

圖上定壓過程 bc 的熱量輸送：

$$Q_{bc} = \Delta H_{bc} + W_{bc} = 334 - 244 \text{ kJ} \sim 90 \text{ kJ}$$



v	u	h	s
1.0 bar (0.10 MPa) ($T_{\text{sat}} = -26.43^\circ\text{C}$)			
0.19170	212.18	231.35	0.9395
0.19770	216.77	236.54	0.9602
0.20686	224.01	244.70	0.9918
0.21587	231.41	252.99	1.0227
0.22473	238.96	261.43	1.0531
0.23349	246.67	270.02	1.0829
0.24216	254.54	278.76	1.1122
0.25076	262.58	287.66	1.1411
0.25930	270.79	296.72	1.1696
0.26779	279.16	305.94	1.1977
0.27623	287.70	315.32	1.2254
0.28464	296.40	324.87	1.2528
0.29302	305.27	334.57	1.2799

定容過程的熱交換：

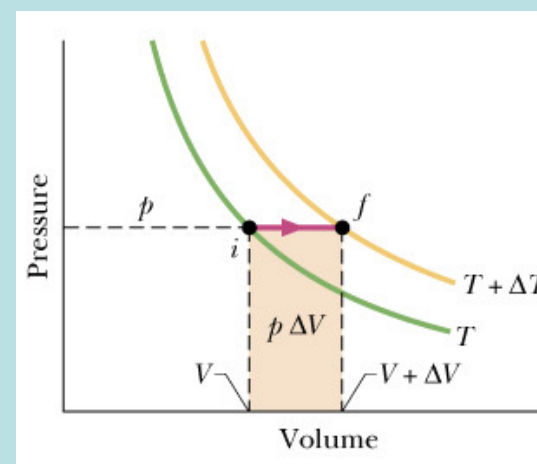
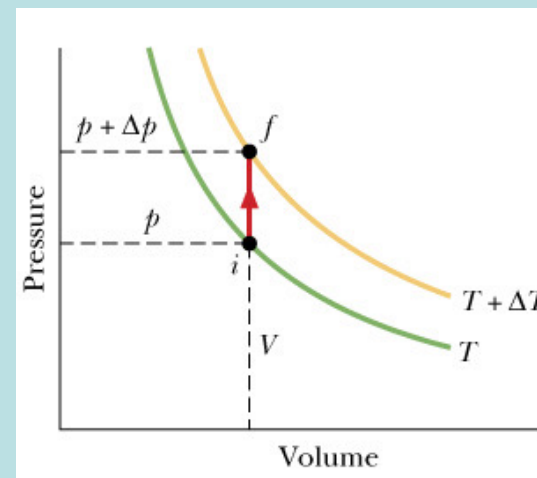
$$Q = \Delta E_{\text{int}}$$

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！



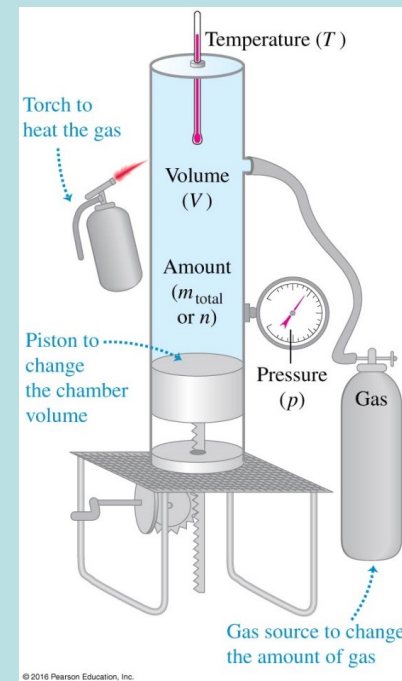
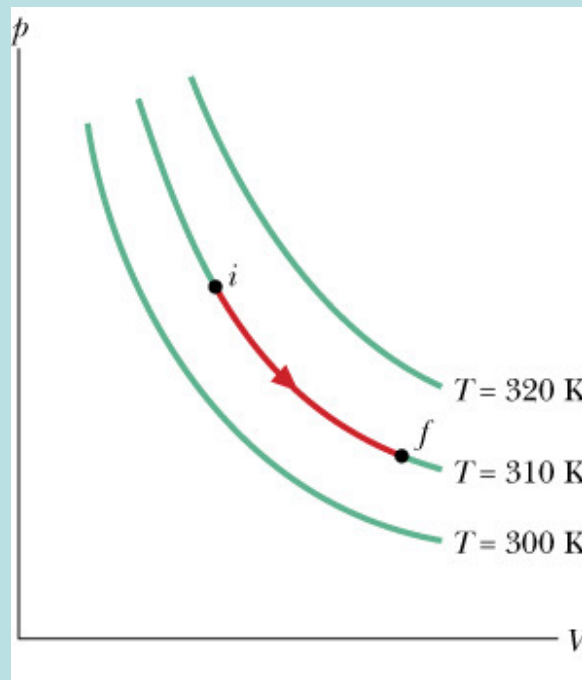
綜合以上三個結果理想氣體 Ideal Gas $PV \propto T$

實驗得知，對大部分氣體，在密度不大的情況下：

$$PV = nRT \quad \text{狀態方程式} \quad T = \frac{PV}{nR} \quad R \sim 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

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

如此簡單關係對理想氣體任何情況都成立！



若是固體，測量溫度增加時的熱量就是測單位質量比熱！

$$Q = mc\Delta T$$

氣體通常定義單位莫耳比熱：

一莫耳氣體，單位溫度變化所對應的熱量：莫耳比熱。

$$Q = nc\Delta T$$

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

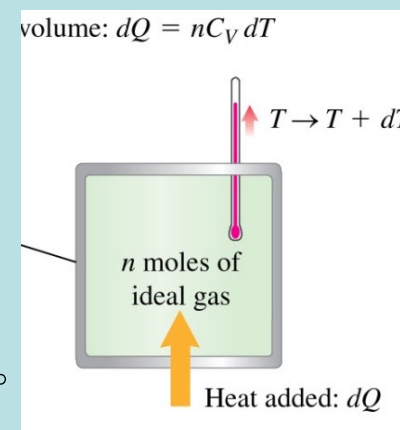
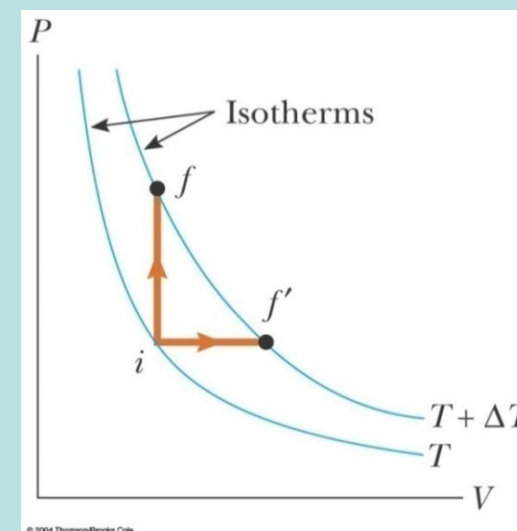
$$Q = nc_V\Delta T = \Delta E_{\text{int}}$$

每莫耳氣體，經定容過程，每單位溫度增加所吸收的熱量。

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

此式雖從定容過程得到，但 ΔE_{int} 和 ΔT 都與過程無關，

因此這個式子在 PV 圖上永遠成立。



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

$$Q = nc_P \Delta T \neq \Delta E_{\text{int}}$$

每莫耳氣體，經定壓過程，每單位溫度增加所吸收的熱量。

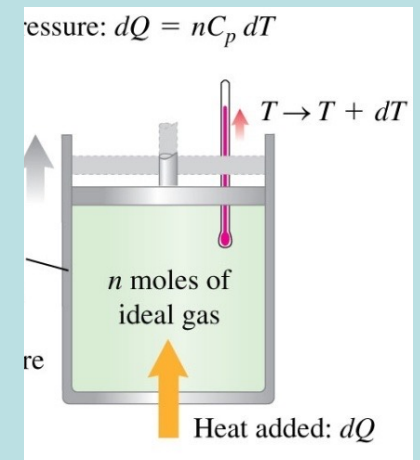
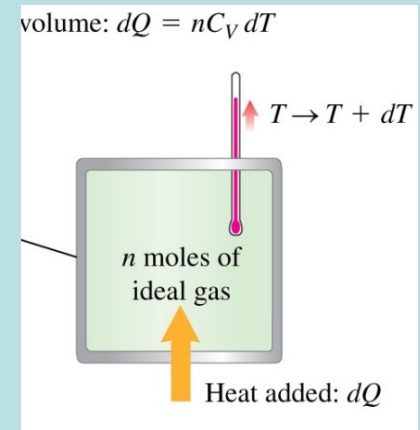
以上關於熱量 Q 的兩式，分別只適用於定容即定壓過程。

熱量輸送 Q 與過程有關。

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

此式雖從定容過程得到，但 ΔE_{int} 和 ΔT 都與過程無關，

因此這個式子在 PV 圖上永遠成立。



驚人的是，測量得知，理想氣體定容比熱 c_V 是一個常數，與溫度無關。

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.

一莫耳不同氣體，質量就不同。

但熱容量(單位溫度變化所需熱量)一樣。

可見不同氣體單位質量比熱不相等。

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

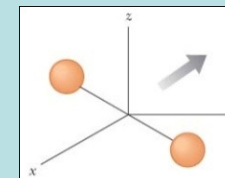
單原子分子組成的理想氣體

$$c_V = \frac{3}{2}R \sim 12.45 \text{ J/(mol K)}$$



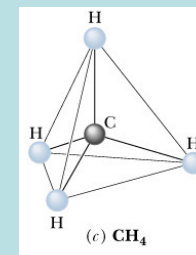
雙原子分子組成的理想氣體

$$c_V = \frac{5}{2}R \sim 20.78 \text{ J/(mol K)}$$



多原子分子組成的理想氣體

$$c_V = 3R \sim 24.93 \text{ J/(mol K)}$$



理想氣體的內能差竟然如固體與溫度差成正比，永遠適用！ $\Delta E_{\text{int}} = nc_V\Delta T$

可以設絕對溫度零度為能量為零 $E_{\text{int}}(0) = 0$

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

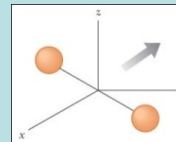
單原子分子組成的理想氣體

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



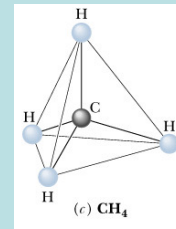
雙原子分子組成的理想氣體

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



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。

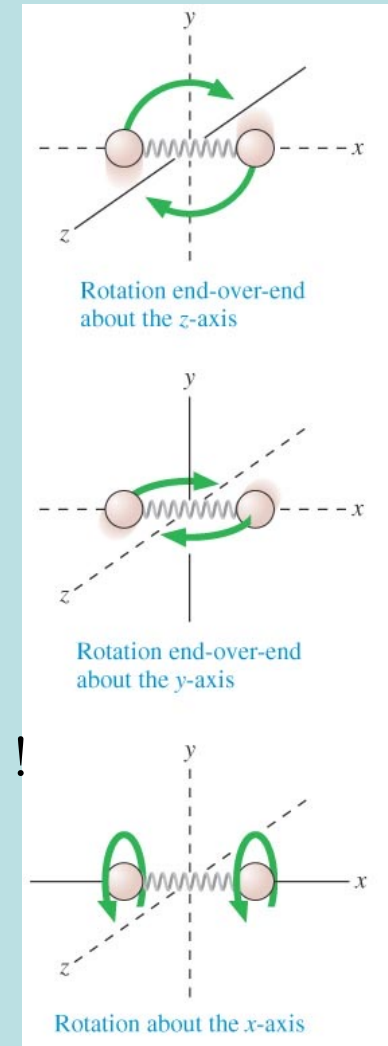
第三種旋轉因為轉動慣量為零，無動能。

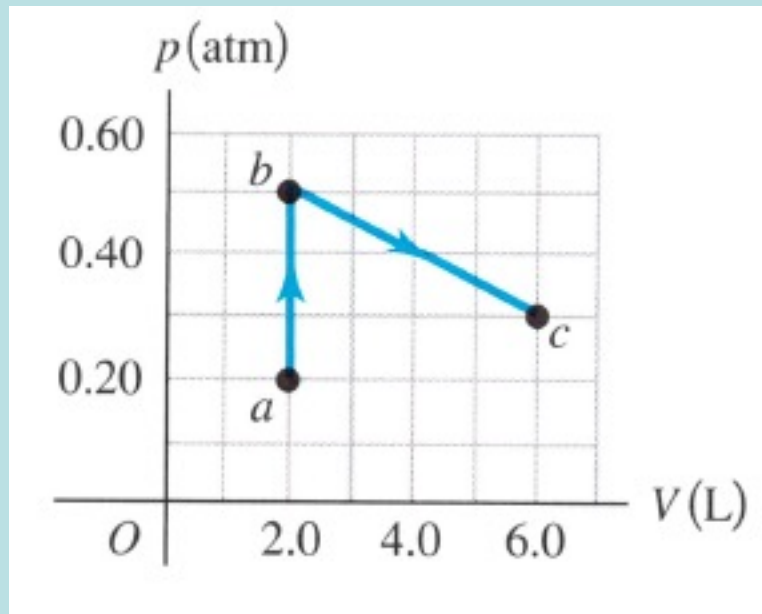
動能平均值等於：

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

如此就可以推導得到理想氣體的定容比熱為：

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





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

有了狀態方程式， PV 圖上任一點的溫度立刻知道，無需查表了！

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

有了溫度，該狀態的內能也立刻知道了，無需查表了！

對於理想氣體：

熱力學第零定律

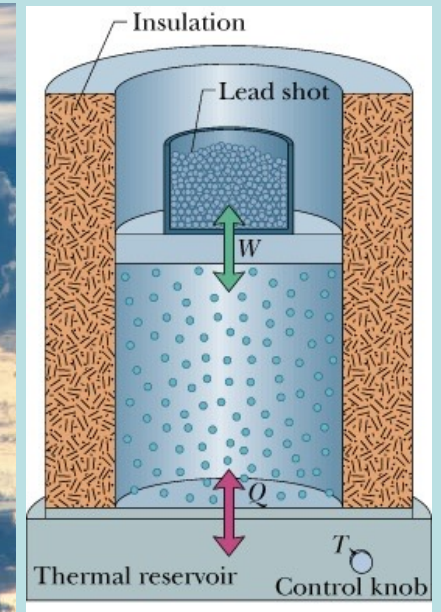
$$T = \frac{PV}{nR}$$

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 。



預測一：現在可以再一次直接計算定壓過程的吸放熱，不需查表！

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：

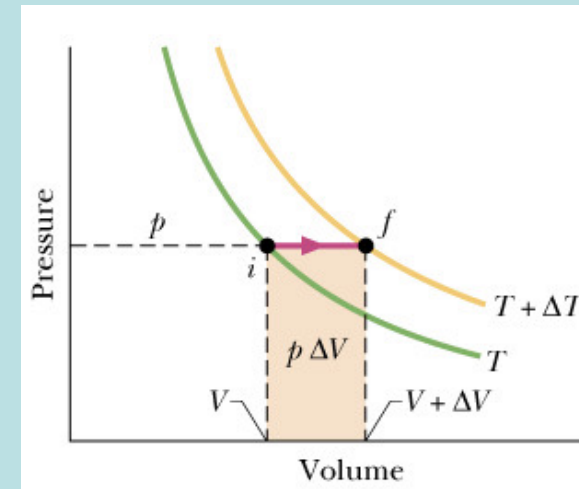
$$Q = \Delta E_{\text{int}} + W = \Delta E_{\text{int}} + P\Delta V = nc_V\Delta T + \Delta(PV)$$

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

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

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

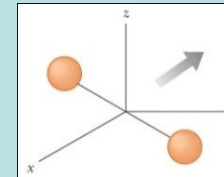
$$c_P = \frac{5}{2}R$$



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

$$c_V = 3R$$

$$c_P = 4R$$

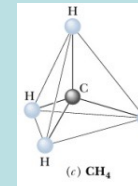


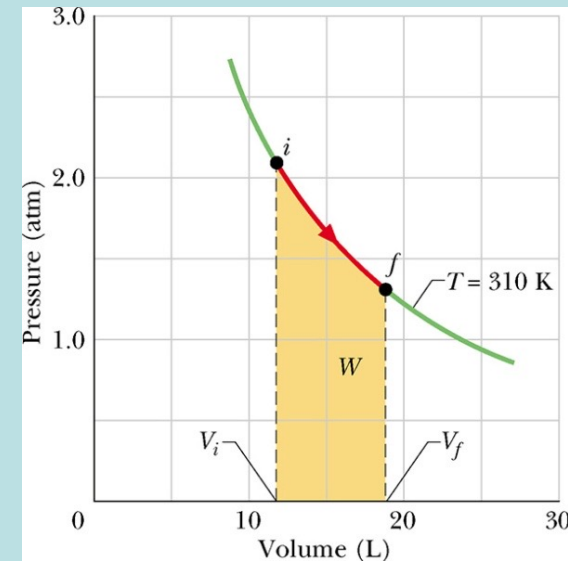
Table 19.1 Molar Heat Capacities of Gases at Low Pressure

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 $PV = nRT = \text{常數}$

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



$$\begin{aligned} Q = W &= \int_{V_i}^{V_f} P(V) \cdot dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} dV \\ &= nRT (\ln V) \Big|_{V_i}^{V_f} = nRT (\ln V_f - \ln V_i) = nRT \ln \left(\frac{V_f}{V_i} \right) \end{aligned}$$

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

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。

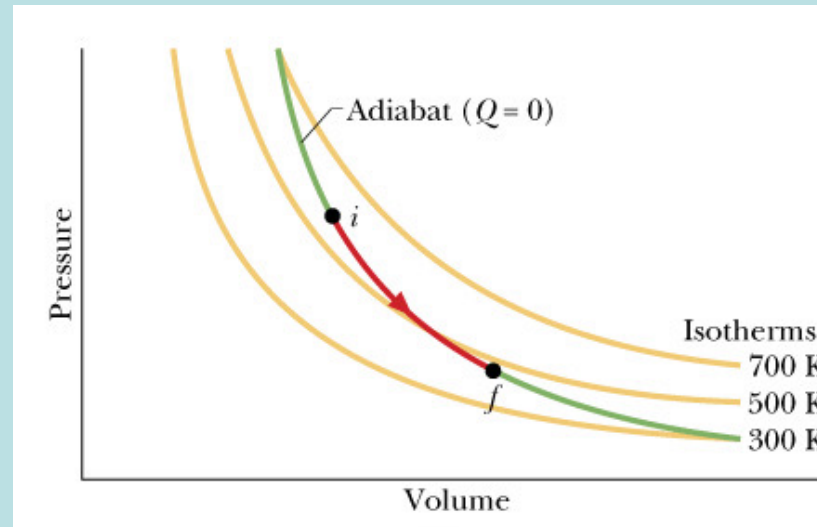
絕熱曲線

在絕熱過程中：

PV^γ 是一個常數

$$P \sim V^{-\gamma}$$

$$\gamma > 1$$



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

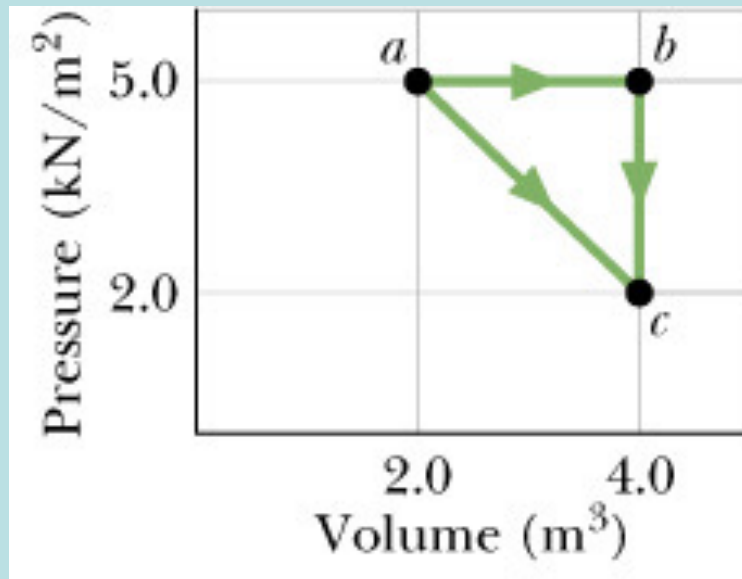
絕熱膨脹時，溫度下降，(膨脹對外作功，故內能下降)。

絕熱壓縮，溫度上升。

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

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

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

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

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

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

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

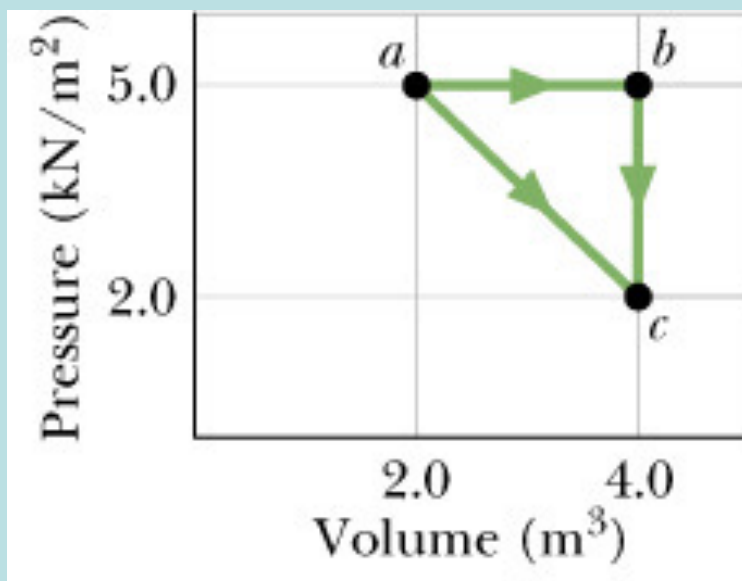
$a \rightarrow b$ 是定壓過程：熱量由定壓比熱算，內能差由定容比熱算！

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

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

$b \rightarrow c$ 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！

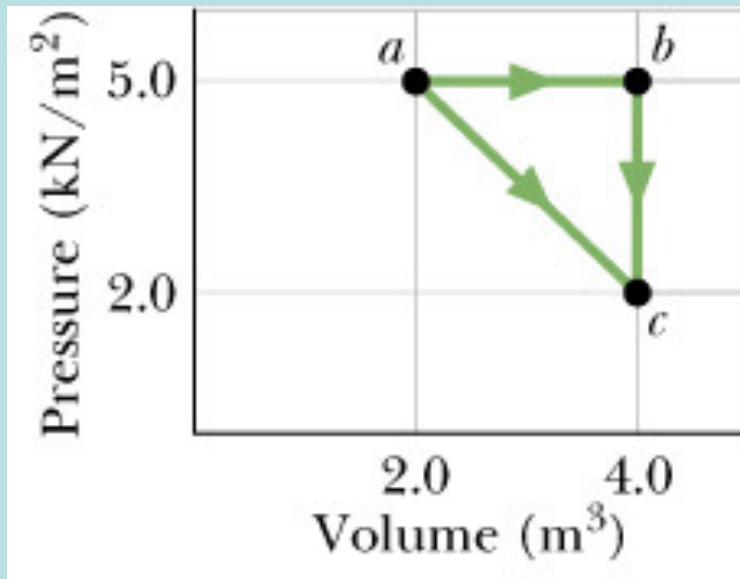
$$E_{\text{int}} = nc_v T = \frac{5}{2} nRT$$

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

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

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 。



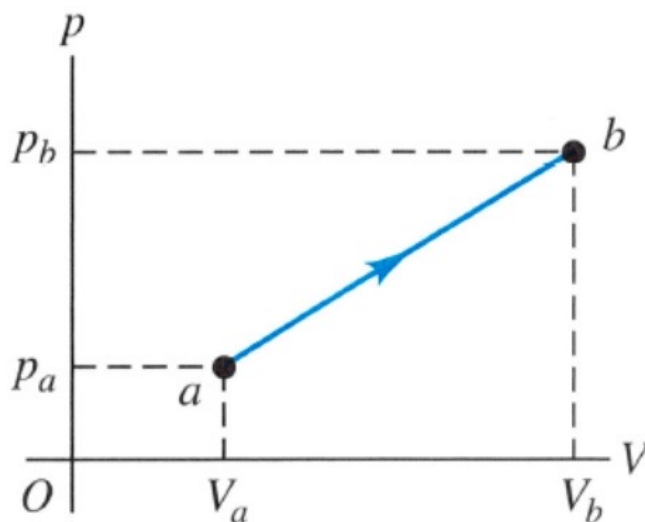
$$W = \text{三角形面積} = (5000 - 2000) \times 2 \times 0.5 = 3000 \text{ J}$$

另一算法：

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

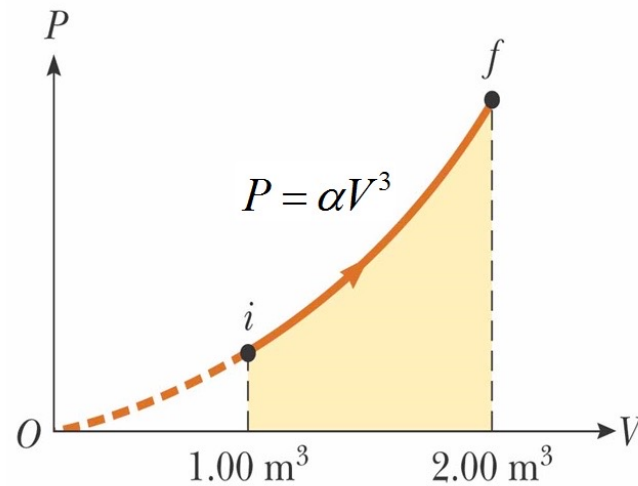
此循環將熱 Q 變為功 W ，這就是一個引擎。

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

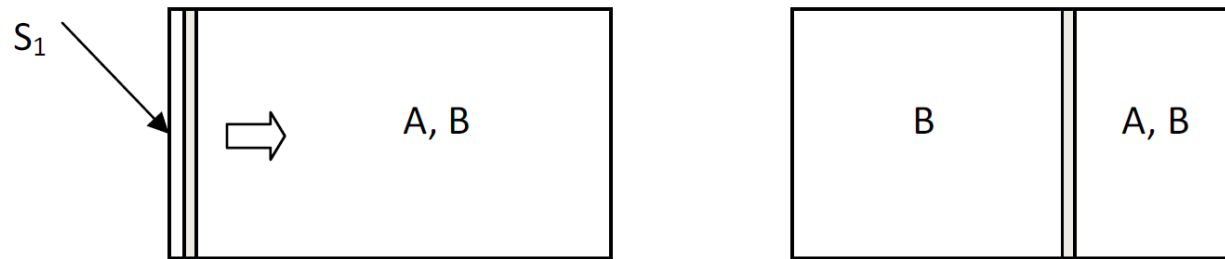
B. $W = \int P dV = \int \alpha V^3 dV = \frac{\alpha}{4} V^4 \Big|_{1.00}^{2.00} = 3.79 \text{ kJ}$ 。

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

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。



- 此時（右圖）A 氣體的溫度是多少 K？(4)
- 此時左方器壁 S_1 上的壓力為多少 Pa？(4)
- 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：

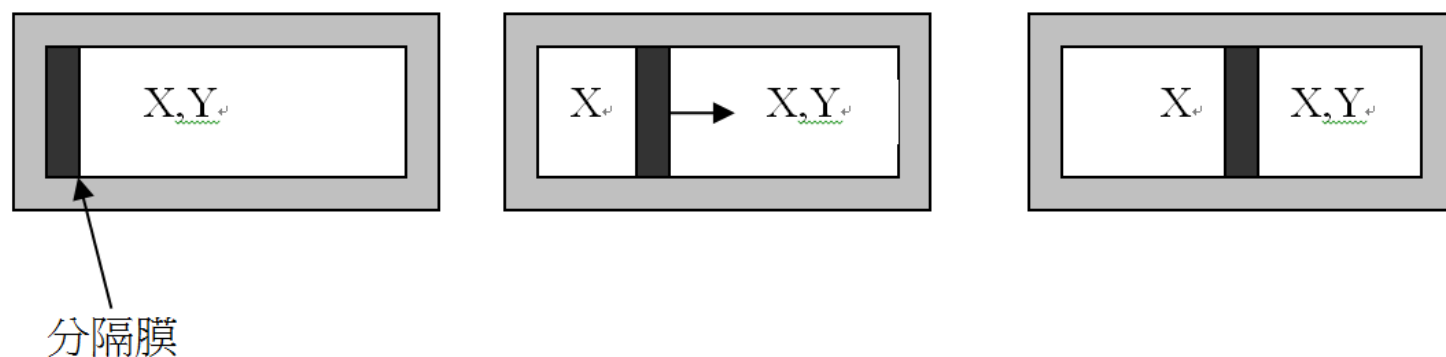
$$\frac{T_f}{T_i} = \frac{P_f V_f}{P_i V_i} = \frac{4}{3} \text{ , } T_f = 300 \cdot \frac{4}{3} = 400\text{K} \text{ 。}$$

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

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

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

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