✦動力論 (Kinetic Theory)

- 假設：　理想氣體模型(The Model of An Ideal Gas)

1.氣體含有極多以隨機運動的相同分子。

2.分子無內部結構，動能僅為平移動能。

3.分子間及分子與容器壁間僅考慮簡單短暫的彈性碰撞而無其他交互作用力。

4.分子間的平均距離遠大於其直徑。

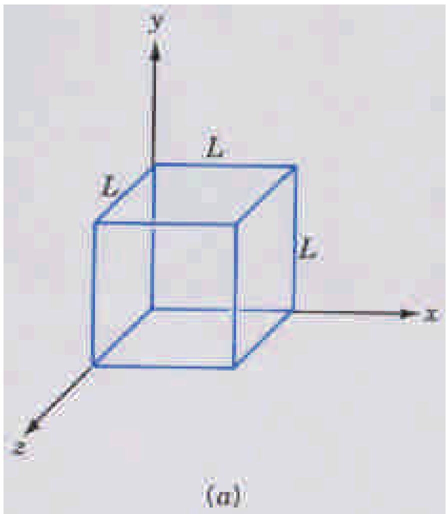
(note: 低密度、溫度高於沸點的真實氣體亦符合此假設)

- 壓力之動力論

$$P = \frac{mN\overline{v^2}}{3V} = \frac{1}{3}\rho v_{rms}^2$$

➢推導

$$\Delta p_x = (-mv_{1x}) - (mv_{1x})$$
$$= -2mv_{1x}$$



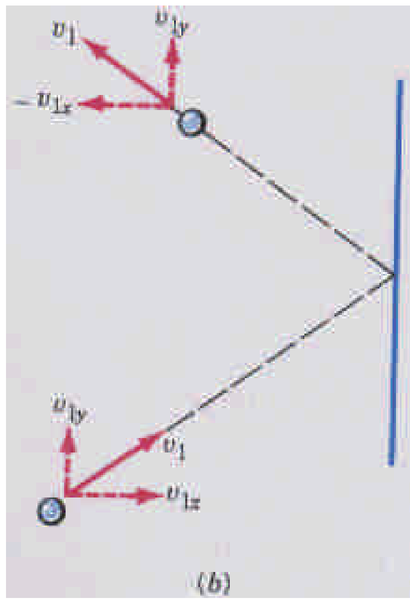


Fig.20.1

一個分子平均(時間的平均)作用力 $\Rightarrow F_1 = \dfrac{\Delta p_1}{\Delta t_1} = \dfrac{2mv_{1x}}{2L/v_{1x}} = \dfrac{mv_{1x}^2}{L}$ (1)

所有分子之總平均作用力 $\Rightarrow F = \sum F_i = \dfrac{m}{L}\sum v_{ix}^2$ (2)

N個分子 v_x^2平均值(分子數的平均) $\Rightarrow \overline{v_x^2} = \dfrac{\sum v_{ix}^2}{N}$ (3)

三維空間的總平均值 $\Rightarrow \overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2}$ (4)

考慮分子運動完全隨機(random)，無偏好方向，即 $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2} = \dfrac{1}{3}\overline{v^2}$ (5)

根據(3),(4),(5)式 $\Rightarrow \sum v_{ix}^2 = N\overline{v_x^2} = N\overline{v^2}/3$ (6)

將(6)式代入(2)式 $\Rightarrow F = \dfrac{m}{L}\sum v_{ix}^2 = \dfrac{mN\overline{v^2}}{3L}$

$$\Rightarrow P = F/A = \frac{mN\overline{v^2}}{3V}$$

利用方均根(root mean square; rms)速率表示 $\Rightarrow v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}}$

利用密度表示 $\Rightarrow \rho = Nm/V$

$$P = \frac{mN\overline{v^2}}{3V} = \frac{1}{3}\rho v_{rms}^2$$ （宏觀的壓力可由微觀的分子方均根速率表示）

注意

1.該式與容器形狀無關。

2.分子間碰撞不會影響所有分子對容器壁的平均作用力。

- **溫度之動力論**

壓力動力論 $\Rightarrow P = \dfrac{mN\overline{v^2}}{3V} \Rightarrow PV = \dfrac{2N}{3}(\dfrac{1}{2}m\overline{v^2}) = \dfrac{2N}{3}(\dfrac{1}{2}mv_{rms}^2)$

理想氣體狀態方程式 $\Rightarrow PV = NkT$

分子平均平移動能 $\Rightarrow K_{av} = \dfrac{1}{2}mv_{rms}^2 = \dfrac{3}{2}kT$

(就理想氣體而言,絕對溫度即為分子平均平移動能的量度。)

理想氣體比熱(Specific Heats of an Ideal Gas)

$$U = N(\frac{1}{2}mv^2) = \frac{3}{2}NkT \quad = \frac{3}{2}nRT \quad (\because N = nN_A, R = N_A k)$$

Note: 理想氣體僅考慮分子的平移動能，故N個分子總平移動能可視為內能U

考慮定容過程$\Rightarrow \ W = 0 \xrightarrow{\text{the first law}} \Delta U = Q_v = nC_v \Delta T$

$$U = \frac{3}{2}nRT \Rightarrow \Delta U = \frac{3}{2}nR\Delta T$$

$$\Rightarrow C_v = \frac{3}{2}R$$

又 $C_P - C_v = R \Rightarrow C_P = \frac{5}{2}R$

$$\gamma = \frac{C_P}{C_v} = \frac{5}{3} \approx 1.67$$

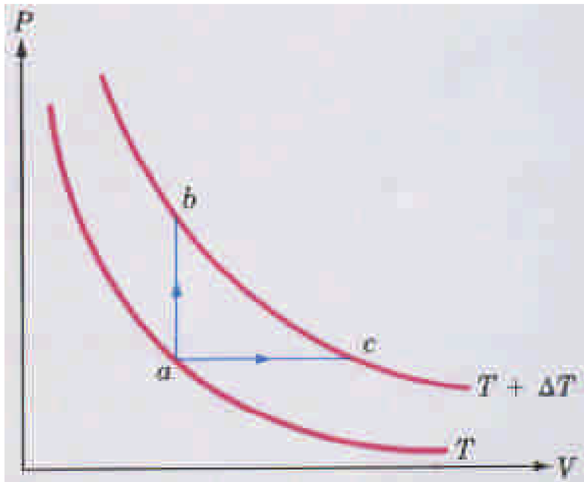


Fig.20.2

TABLE 20.1 MOLAR SPECIFIC HEATS (J/mol·K) AT 300 K AND 1 ATM.

	C_v	C_p	$C_p - C_v$	$\gamma = C_p/C_v$
Monatomic				
He	12.5	20.8	8.3	1.66
Ar	12.5	20.8	8.3	1.67
Diatomic				
H_2	20.4	28.8	8.4	1.41
N_2	20.8	29.1	8.3	1.40
O_2	21	29.4	8.4	1.40
Cl_2	25.2	34.0	8.8	1.35
Polyatomic				
CO_2	28.5	37	8.5	1.30
H_2O (100°C)	27.0	35.4	8.4	1.31

- 單原子氣體較接近理論值，雙原子氣體必須考慮分子結構，除了平移之外，還必須考慮轉動與振動。

✦ 能量均分(Equipartition of Energy)

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2}=\frac{3}{2}kT \xrightarrow{\overline{v_x^2}=\overline{v_y^2}=\overline{v_z^2}=\overline{v^2}/3} \begin{Bmatrix} \frac{1}{2}m\overline{v_x^2}=\frac{1}{2}kT \\ \frac{1}{2}m\overline{v_y^2}=\frac{1}{2}kT \\ \frac{1}{2}m\overline{v_z^2}=\frac{1}{2}kT \end{Bmatrix} \Rightarrow$$

- 自由度(degree of freedom)即分子擁有動能或位能的方式。
- 每一自由度皆有平均能量1/2 kT。

• Rigid rotator(剛性旋轉子)—考慮平移與<u>轉動</u>

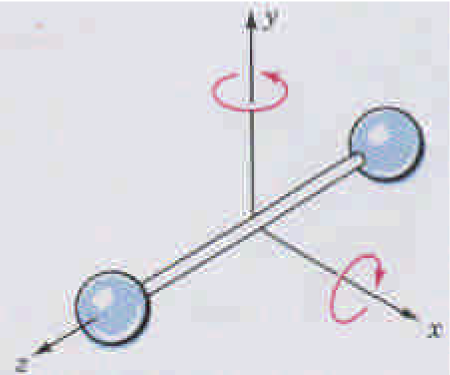


Fig.20.3

每一轉動自由度動能$\Rightarrow K_{rot}=\frac{1}{2}I\omega^2$ ，但 I_x 與 I_y 遠大於 I_z

故旋轉僅考慮兩個自由度，而內能(U)相當於

$$U=\underbrace{3(\frac{1}{2}kT)}_{\text{（平移）}}+\underbrace{2(\frac{1}{2}kT)}_{\text{（轉動）}}=\frac{5}{2}kT$$

考慮N個分子(或n莫耳分子) $\Rightarrow U=\frac{5}{2}NkT=\frac{5}{2}nRT$

$From\ \Delta U=nC_v\Delta T\ \ and\ \ C_P=C_v+R$

$C_v=\frac{5}{2}R$ ；$C_P=\frac{7}{2}R\ \ \Rightarrow \gamma=\frac{7}{5}=1.4$

•Non-rigid rotator(非剛性旋轉子)－考慮平移、轉動、振動

振動總能 $\Rightarrow E=\frac{1}{2}mv^2+\frac{1}{2}kx^2$ (考慮兩個自由度)

內能 $\Rightarrow U=\underbrace{3(\frac{1}{2}kT)}_{\text{(平移)}}+\underbrace{2(\frac{1}{2}kT)}_{\text{(轉動)}}+\underbrace{2(\frac{1}{2}kT)}_{\text{(振動)}}=\frac{7}{2}kT$

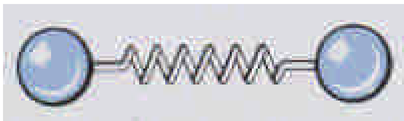


Fig.20.4

考慮N個分子(或n莫耳分子) $\Rightarrow U=\frac{7}{2}NKT=\frac{7}{2}nRT$

故 $C_v=\frac{7}{2}R$ ；$C_P=\frac{9}{2}R\Rightarrow \gamma=\frac{9}{7}=1.29$

均分原理的失效 ⇨ 1.受溫度限制。
2.受固體晶格限制。 ⇨ 必須加入量子理論的解釋。

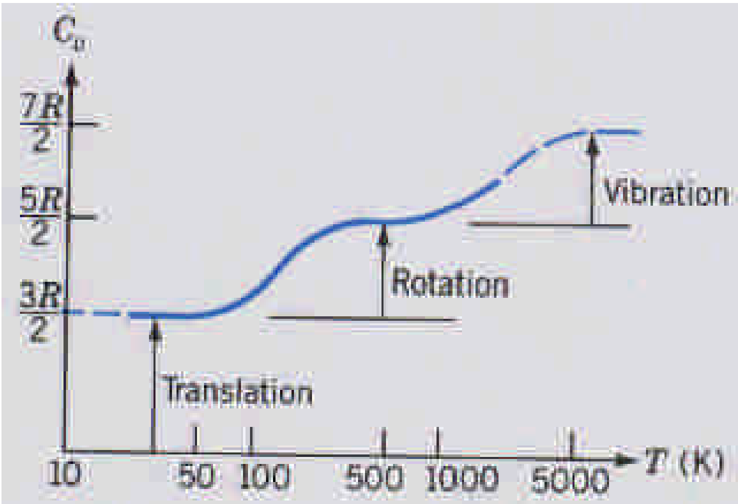


Fig.20.5

(H_2比熱隨溫度變化)

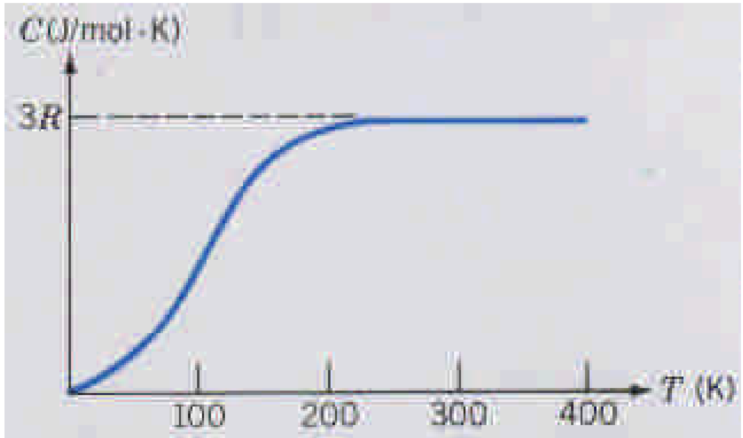
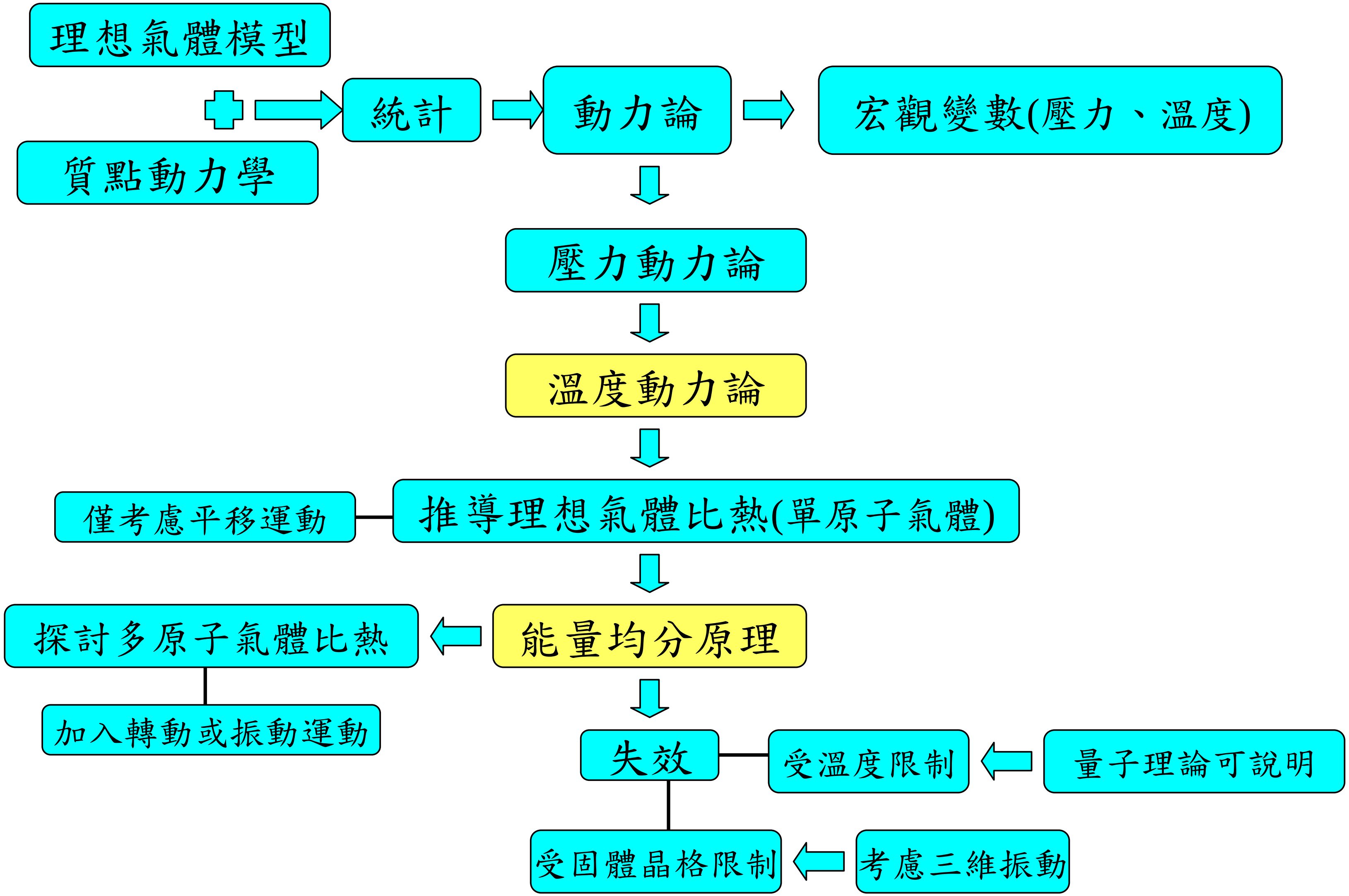


Fig.20.6

(固體晶格比熱隨溫度變化，其中固體晶格的$C_P = C_v$)

Note：固體晶格有三維結構，而一維有2個振動自由度，故共有6個自由度，即$C=3R$。

本章重要觀念發展脈絡彙整



CH 20 習題

●基本觀念問題：

1.請說明理想氣體模型。

2.請推導壓力動力論，即 $P = \dfrac{Nm\overline{v^2}}{3V}$

其中V表體積、N表分子數，m表一個分子質量、v表運動速率。

3.請由壓力動力論推演溫度動力論，即 $K_{av} = \dfrac{1}{2}mv_{rms}^2 = \dfrac{3}{2}kT$

4.請根據溫度動力論推導出理想氣體的定容莫耳比熱 $C_v = \dfrac{3}{2}R$ 與定壓莫耳比熱 $C_P = \dfrac{5}{2}R$

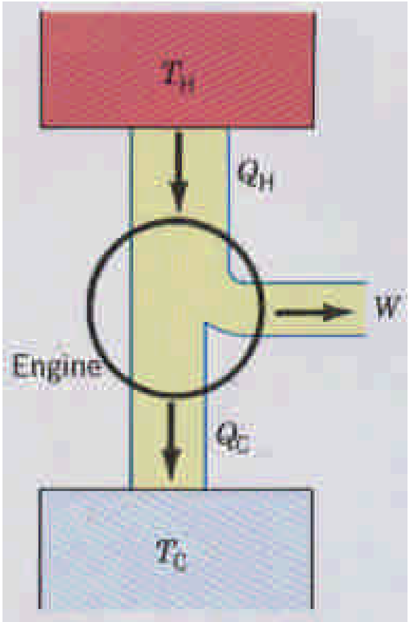
5.請根據溫度動力論說明能量均分原理，並介紹能量均分原理的應用。另外，請說明能量均分原理在哪些情況下會失效。

熱力學第二定律(The Second Law of Thermodynamics)

所有自然過程僅沿單一方向進行 ⇨ 熱機效率 (The efficiencies of heat engines) ⇨ 有序至無序

● **熱機**(heat engine)－將熱轉換為力學功的裝置，如蒸汽機、汽油機及柴油機。

Fig.21.2



循環過程的熱機 $\Rightarrow \Delta U = Q - W = 0$

$$\Rightarrow W = |Q_H| - |Q_C|$$

熱效率 (thermal efficiency) $\Rightarrow \varepsilon = \dfrac{W}{|Q_H|} = 1 - \dfrac{|Q_C|}{|Q_H|}$

當Q_C=0，熱會完全轉換為功，ε=1。

➢**Kelvin-Planck的第二定律陳述**

－對循環熱機而言，熱完全轉換為功是不可能的，即完美熱機是不存在的。

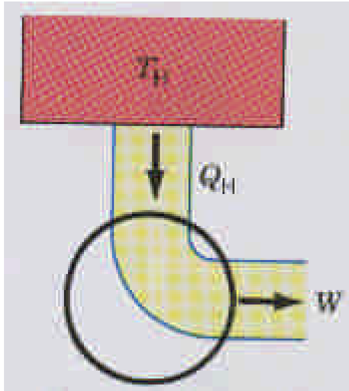


Fig.21.5

●冷凍機(refrigerators)或熱幫浦(heat pump)

— 熱機相反操作之裝置(必須由外界作功)。

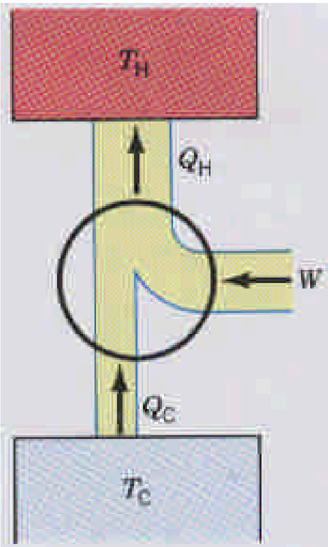


Fig.21.8

$$\text{循環冷凍機} \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow |Q_H| = W + |Q_C|$$

$$\text{冷凍機性能係數} \Rightarrow \text{COP} = \frac{|Q_C|}{W}$$

(COP is coefficient of performance)

$$\text{熱幫浦性能係數} \Rightarrow \text{COP} = \frac{|Q_H|}{W}$$

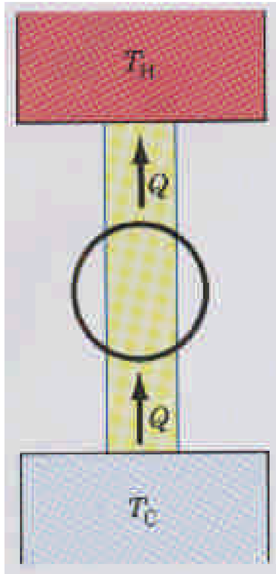


Fig.21.7

➢**Clausius的第二定律陳述**

－熱由冷物體完全轉移到熱物體而不需作功是不可能的，即完美冷凍機是不存在的。

●可逆與不可逆過程

➢**準靜過程(quasistatic process)**－**系統狀態改變緩慢，使系統近乎熱平衡。**

※鬆弛時間(relaxation time)－由非平衡狀態至平衡狀態的特性時間。

※適用條件⇒只要熱力過程時間大於此鬆弛時間。

➢**可逆過程(reversible process)**－**系統可循熱力過程返回最初狀態。**

※適用條件 $\begin{cases} \text{必須是準靜的。} \\ \text{必須沒有摩擦力。} \\ \text{任何熱轉移必須在定溫下(或極小溫差下)。} \end{cases}$

➢**不可逆過程(irreversible process)**－**系統無法返回最初狀態。**

※所有自然過程皆屬不可逆過程。

●卡諾循環(The Carnot Cycle)

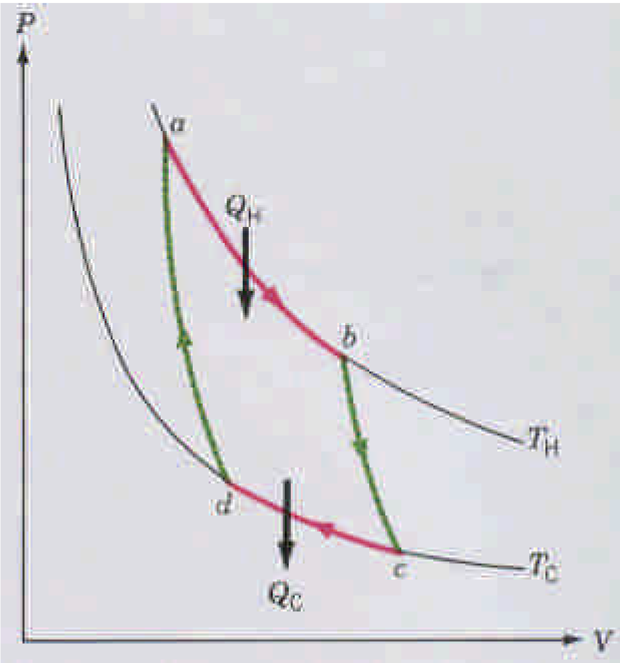


Fig.21.12

$a \to b \Rightarrow$ 等溫膨脹、$\Delta U=0$、$|Q_H| = W_{ab}$ （正功）

$b \to c \Rightarrow$ 絕熱膨脹、 Q=0 、 $W_{bc} = -\Delta U$ （正功）

$c \to d \Rightarrow$ 等溫壓縮、$\Delta U=0$、$-|Q_C| = W_{cd}$ （負功）

$d \to a \Rightarrow$ 絕熱壓縮、 Q=0 、 $W_{da} = \Delta U$ （負功）

其中 $W_{da} = -W_{bc}$ (因考慮循環過程，故ΔU相等)

$$\Rightarrow W_{net} = W_{ab} + W_{bc} + W_{cd} + W_{da} = |Q_H| - |Q_C|$$

(W_{net}相當於abcd所包圍的面積)

$$|Q_H| = nRT_H ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right) \text{，} |Q_C| = nRT_C ln\left(\frac{V_c}{V_d}\right)$$

$$PV^{\gamma} = const. \xrightarrow{PV=NkT} TV^{\gamma-1} = const. \Rightarrow \left.\begin{array}{l} T_H V_b^{\gamma-1} = T_C V_c^{\gamma-1} \\ T_H V_a^{\gamma-1} = T_C V_d^{\gamma-1} \end{array}\right\} \Rightarrow \frac{V_b}{V_a} = \frac{V_c}{V_d}$$

$$(\because PV^{\gamma} = (NkT/V)\cdot V^{\gamma} = (Nk)TV^{\gamma-1} = const. \Rightarrow TV^{\gamma-1} = const.)$$

$$\frac{|Q_C|}{|Q_H|}=\frac{T_C \ln\left(\frac{V_b}{V_a}\right)}{T_H \ln\left(\frac{V_c}{V_d}\right)}=\frac{T_C}{T_H} \quad (\because \frac{V_b}{V_a}=\frac{V_c}{V_d})$$

卡諾效率(Carnot efficiency) $\varepsilon_C = 1-\frac{|Q_C|}{|Q_H|}=1-\frac{T_C}{T_H}$

➢**卡諾定理** (Carnot's Theorem)

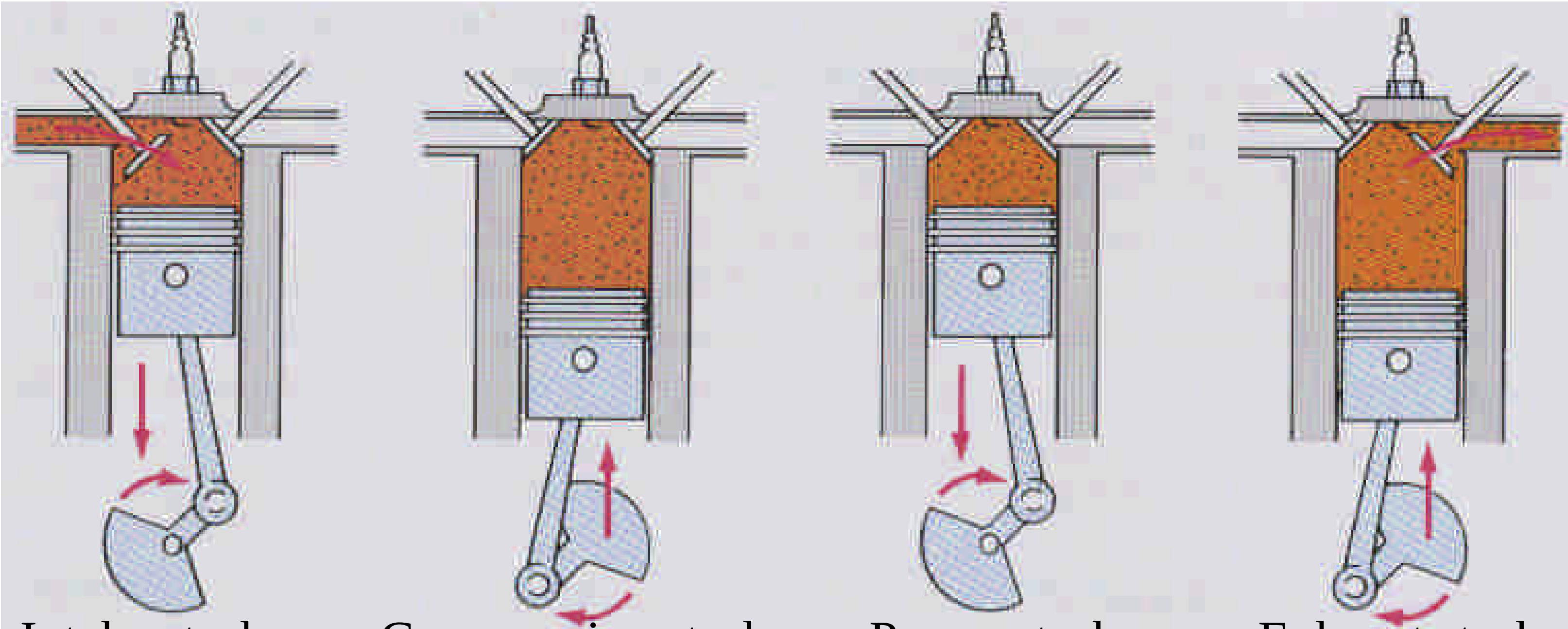
1.所有運作於兩固定熱庫間的可逆引擎皆有相同的效率。

2.任一循環熱機之效率不會大於操作於相同兩溫度間的可逆引擎。

●汽油機(Gasoline Engine)－鄂圖循環(Otto Cycle)

➢由六個步驟及四個衝程(stroke)組成。

Fig.21.14



Intake stroke 進氣衝程 | Compression stroke 壓縮衝程 | Power stroke 動力衝程 | Exhaust stroke 排氣衝程

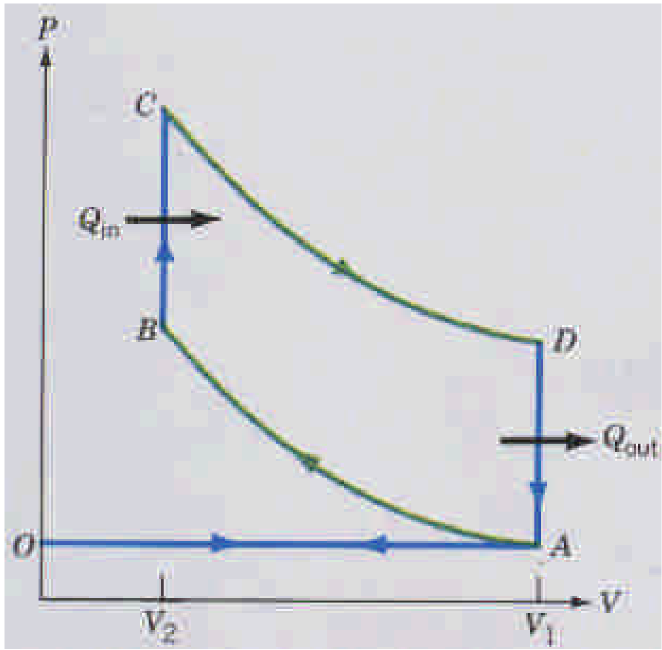


Fig.21.15

O→A(進氣衝程)⇒油氣混合物進入汽缸直至V_1。

A→B(壓縮衝程)⇒混合物絕熱壓縮至V_2，P↑, T↑。

B→C(點火)⇒爆炸瞬間(V_2=const.)，Q_{in}進入，P↑, T↑。

C→D(動力衝程)⇒絕熱膨脹至V_1，P↓, T↓。

D→A(排氣) ⇒體積未變，排氣閥打開，Q_{out}進離開。

A→O(排氣衝程) ⇒體積減小趨於0，迫使氣體離開排氣閥關閉，開始新的循環。

- 鄂圖循環的效率 $\varepsilon = 1 - \dfrac{T_D}{T_C} = 1 - \dfrac{1}{r^{\gamma-1}}$ ，其中 $r=V_1/V_2$，r為壓縮比 (compression ratio)，若壓縮比太高，則在壓縮衝程中，溫度會達到自燃，導致提早點火易損壞引擎。

$$(\because PV^{\gamma} = const. \Rightarrow TV^{\gamma-1} = const. \Rightarrow T \propto 1/V^{\gamma-1})$$

- 若考慮運作於同樣最高溫與最低溫的卡諾循環效率，則：

$$\varepsilon_C = 1 - \frac{T_A}{T_C}$$

，其熱效率明顯大於鄂圖循環。

- 另一種由狄賽爾(Diesel)所發展的內燃循環(即柴油引擎)，無提早點火問題(因壓縮後再注入燃料)且<u>壓縮比較大</u>，引擎熱效率比汽油引擎高，但冷天較難發動且‘Power to weight’的比值不如汽油引擎。

•Entropy

回 顧

↓

熱力學第零定律 (確認溫度為狀態變數)

↓

熱力學第一定律 (導引出內能觀念)

↓

熱力學第二定律 (entropy 的狀態函數)

➢Entrop的推導及物理意義

$$Carnot\ Cycle \Rightarrow \frac{|Q_C|}{|Q_H|} = \frac{T_C}{T_H} \quad \Rightarrow \frac{|Q_H|}{T_H} - \frac{|Q_C|}{T_C} = 0$$

考慮進入(離開)系統熱量為正(負) $\Rightarrow \dfrac{Q_H}{T_H} + \dfrac{Q_C}{T_C} = 0$

任一可逆循環可藉由Carnot Cycle趨近

$$\Rightarrow \frac{\Delta Q_H}{T_H} + \frac{\Delta Q_C}{T_C} = 0 \ \Rightarrow \sum \frac{\Delta Q}{T} = 0 \ (\text{有限}) \ \Rightarrow \oint \frac{dQ_R}{T} = 0 \ (\text{無窮多})$$

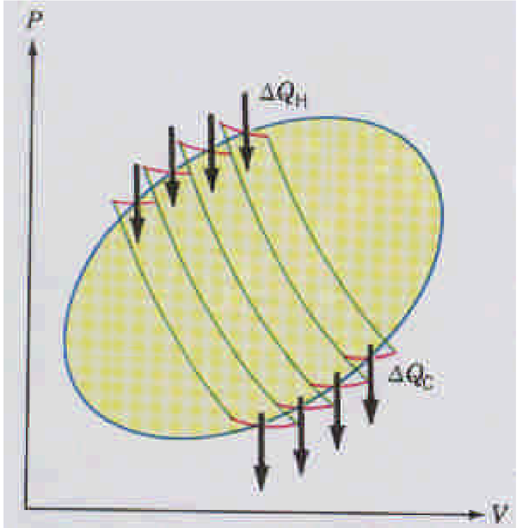


Fig.21.16

考慮兩平衡狀態a與b $\Rightarrow \displaystyle\int_a^b \frac{dQ_R}{T} + \int_b^a \frac{dQ_R}{T} = 0$

$$\underset{\text{(I)}}{\int_a^b \frac{dQ_R}{T}} = \underset{\text{(II)}}{\int_a^b \frac{dQ_R}{T}} \quad \left(\because \int_a^b = -\int_b^a\right)$$

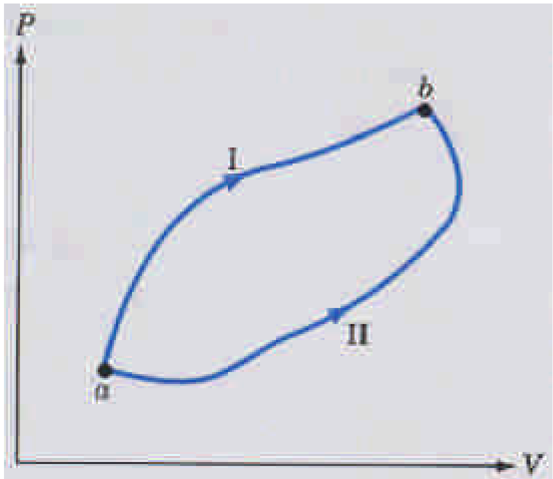


Fig.21.17

可定義entropy的微小變化 $\Rightarrow \color{red}{dS = \dfrac{dQ_R}{T}}$

考慮有限變化 $\Delta S = S_f - S_i = \displaystyle\int_i^f \frac{dQ_R}{T}$

•Entropy的特性

1.僅與最初及最終的平衡狀態有關，而與熱力路徑無關。
2.不可逆過程的ΔS>0。

➢理想氣體的Entropy變化 $\Rightarrow \Delta S = nC_V ln(\frac{T_f}{T_i}) + nRln(\frac{V_f}{V_i})$

$$dQ = dU + dW \Rightarrow dQ = nC_V dT + \frac{nRTdV}{V} \Rightarrow \frac{dQ}{T} = \frac{nC_V dT}{T} + \frac{nRdV}{V}$$

$$\Rightarrow \int_i^f \frac{dQ}{T} = nC_V ln(\frac{T_f}{T_i}) + nRln(\frac{V_f}{V_i}) \Rightarrow \Delta S = nC_V ln(\frac{T_f}{T_i}) + nRln(\frac{V_f}{V_i})$$

➢絕熱自由膨脹 (ΔQ=0, ΔU=0, ΔT=0) $\xrightarrow{T_i = T_f} \Delta S_g = nRln\frac{V_f}{V_i} > 0$

➢**Universe** (in thermodynamics) ⇒system + surrounding(or environment)

宇宙　　　　熱力系統　　　　周圍環境

Universe entropy的變化： $\Delta S_u = \Delta S_g + \Delta S_e > 0$

•Entropy與熱力學第二定律

$$\Rightarrow \Delta S \geq 0 \begin{cases} \text{可逆過程的孤立系統，}\Delta S=0 \\ \text{不可逆過程的孤立系統，}\Delta S>0 \end{cases}$$

➢Clausius陳述的證明⇒可完全將熱量Q由低溫熱庫傳至高溫熱庫是不可能的，即無完美冷凍機。

完美冷凍機⇒ $\Delta S = \dfrac{Q}{T_H} - \dfrac{Q}{T_C}$ ， 因 $T_H > T_C$ ， 故 $\Delta S < 0$

（違反第二定律，即無完美冷凍機）

➢Kelvin-Planck陳述的證明⇒熱完全轉換為功是不可能的，即無完美熱機。

完美熱機⇒ $\Delta S = \dfrac{Q_C}{T_C} - \dfrac{Q_H}{T_H} \xrightarrow{\because \text{完美熱機} Q_C = 0} \Delta S = 0 - \dfrac{Q_H}{T_H} < 0$

（違反第二定律，即無完美熱機）

•**有用能量**

有序運動(如質心運動)能完全作功，屬於高階能量。

無序運動(如分子隨機運動)不能完全作功，屬於低階能量。

⇨ 系統自有序轉成無序狀態會伴隨能量的降級。

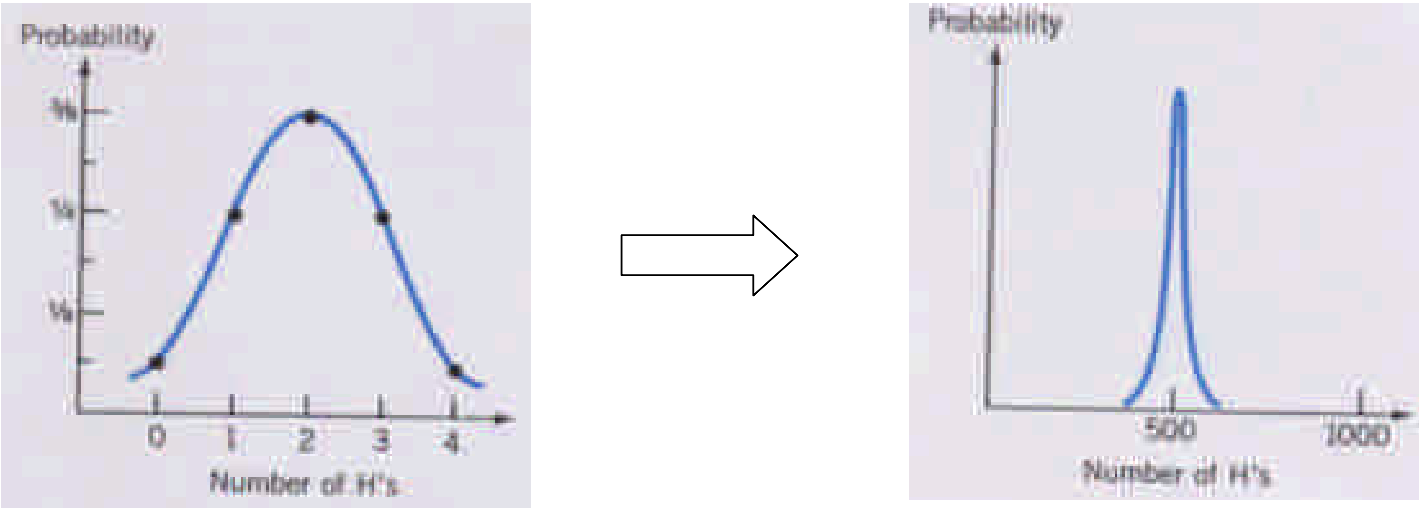
任何自然(不可逆)過程，部分能量不能作功。

⇨ Entropy增加原理(因$\Delta S>0$)可使系統從有序至無序變遷。

⇨ 宇宙朝向熱力平衡狀態演進，平衡後便無法作功，所有物理學與生物學的活動將停止，即所謂的 [heat death]。

•**Entropy可由機率(probability)表示⇒ $S = k\ln W$**

※<u>以下推導過程僅供參考，不列入考試範圍！</u>



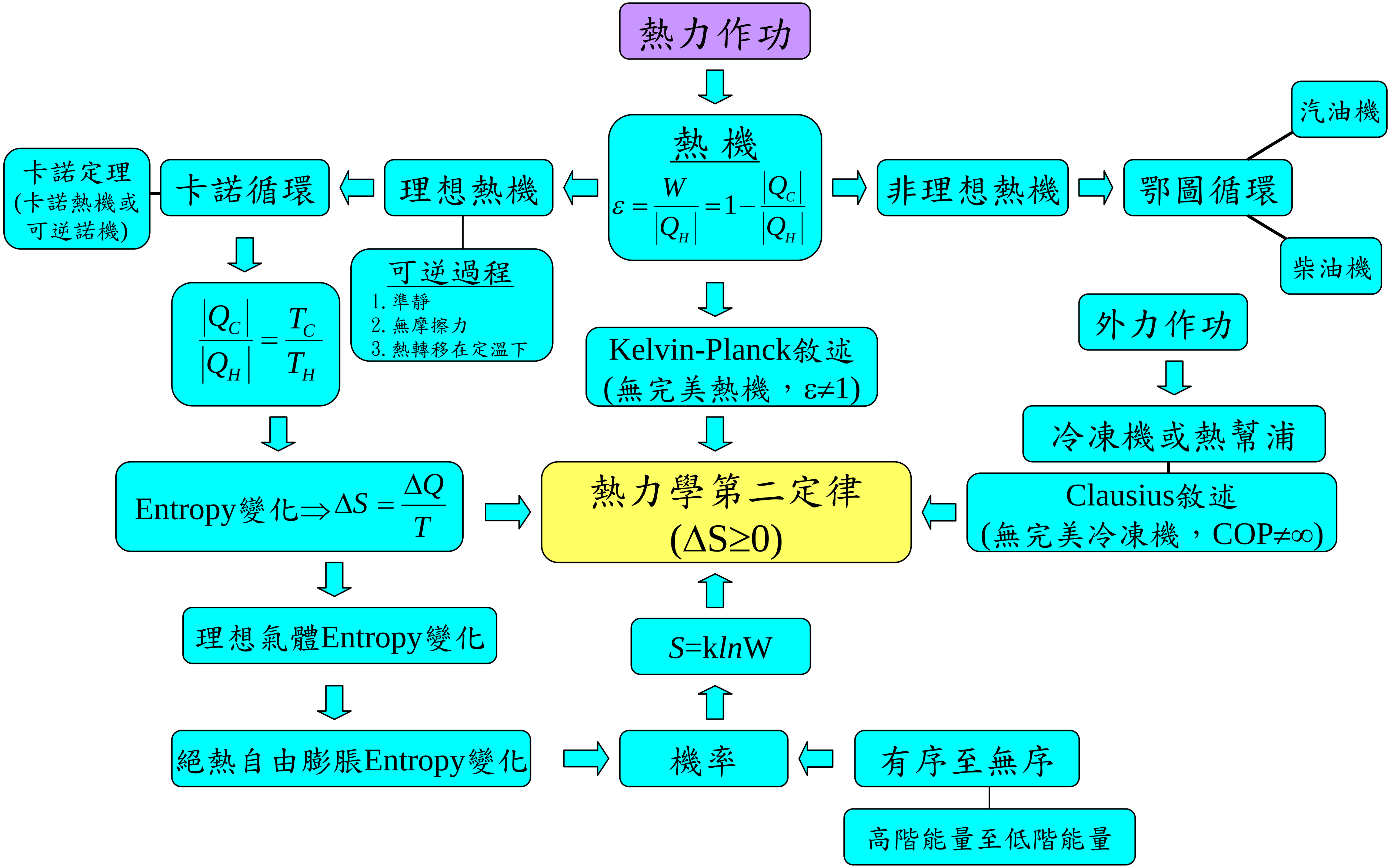
$$\Delta S = S_2 - S_1 = nR\ln(V_2/V_1) = nkN_A\ln(V_2/V_1) \;\; = kN\ln(V_2/V_1)$$

$$\Rightarrow S_1 - S_2 = kN\ln(V_1/V_2) = k\ln(V_1/V_2)^N = k\ln W$$

(因N個分子在半邊容器發現的機率為 W=$(V_1/V_2)^N$)

$$\Rightarrow If \;\; S_2 = 0 \Rightarrow S = k\ln W$$

本章重要觀念發展脈絡彙整



CH 21 習題

- 基本觀念問題：

1.請說明熱力學第二定律。

2.請問可逆過程(reversible process)應具備哪些條件？

3.請敘述卡諾循環(Carnot Cycle)的熱力過程，並推導卡諾熱機(Carnot engine)的熱效率ε_C，即

$$\varepsilon_C = 1 - \frac{T_C}{T_H}$$

其中T_H、T_C分別為高、低溫熱庫的溫度。

4.請說明卡諾定理(Carnot's Theorem)。

5.請推導理想氣體的Entropy變化(ΔS)，即 $\Delta S = nC_V ln(\frac{T_f}{T_i}) + nRln(\frac{V_f}{V_i})$

並以Entropy變化說明絕熱自由膨脹與孤立系統之不同。

6.請說明Kelvin-Planck敘述與Clausius敘述？並以entropy定義證明此兩敘述符合熱力學第二定律。