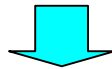


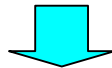
# 熱力學(Thermodynamics)

## 18~21章探究的主要問題架構

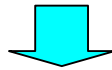
什麼是熱？



如何表達、描述或估測？



熱具有哪些動力特性與現象？



熱與質點動力學有何關聯嗎？（宏觀↔微觀）

# 熱力學(Thermodynamics)

Dynamical action of heat  $\Rightarrow$  *System*  $\xleftrightarrow[\text{Work}]{\text{Heat}}$  *Surrounding*

$\Rightarrow$  Change of macroscopic variables (宏觀變數：壓力、體積、溫度)

- 熱力學第零定律  $\Rightarrow$  熱平衡(CH 18)
- 熱力學第一定律  $\Rightarrow$  能量守恆(CH 19)
- 熱力學第二定律  $\Rightarrow$  自然界不可逆過程(CH21)
- 氣體動力論  $\Rightarrow$  以統計概念探討宏觀現象(CH20)

✦ 溫標(Temperature Scales)  $\Rightarrow T_F = \frac{9}{5}T_C + 32^\circ F$

	攝氏溫標 $T_C$ (Celsius scale)	華氏溫標 $T_F$ (Fahrenheit scale)	凱氏溫標 (Kelvin scale)
凝固點	0°C	32°F	273K
沸點	100°C	212°F	373K

## ✦ 熱力學第零定律(The Zeroth Law of Thermodynamics)

一熱平衡(Thermal equilibrium)現象之描述，即當兩物體達至熱平衡時，溫度必相等(確認溫度狀態變數)。換言之，若兩物體分別與第三物體(如溫度計)達至相同的熱平衡，則該兩物體也必互為熱平衡。

※補充說明：

- 1.兩系統只要溫度相同(不一定接觸)，則該兩系統必互為熱平衡。
- 2.熱平衡不代表其它狀態變數(如壓力、體積)一定相同。
- 3.當一系統的狀態變數不隨時間改變時，則該系統處於熱平衡。

## ★ 理想氣體狀態方程式 — 描述宏觀變數之關係

- 定溫下，氣體的壓力與體積成反比： $PV = \text{常數}$ 。(Robert Boyle)
- 定壓下，氣體的體積與溫度成正比： $V \propto T$ 。(Charles and Gay-Lussac)
- 定容下，氣體的壓力與溫度成正比： $P \propto T$ 。(Gay-Lussac)

$$V \propto T \quad \& \quad P \propto T \Rightarrow PV \propto T$$

- $PV$  值由存在氣體分子數  $N$  決定

$$\Rightarrow V \propto N \quad (P \& T \text{ is given}), \quad P \propto N \quad (V \& T \text{ is given}) \Rightarrow PV \propto N$$

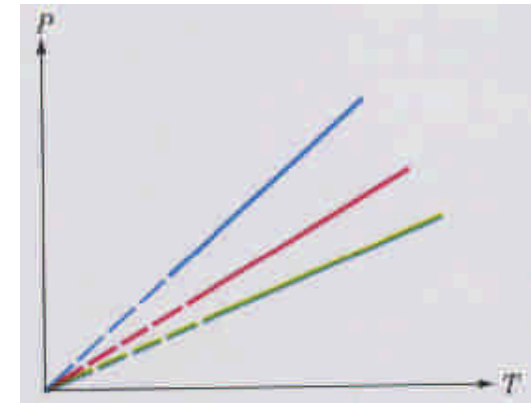
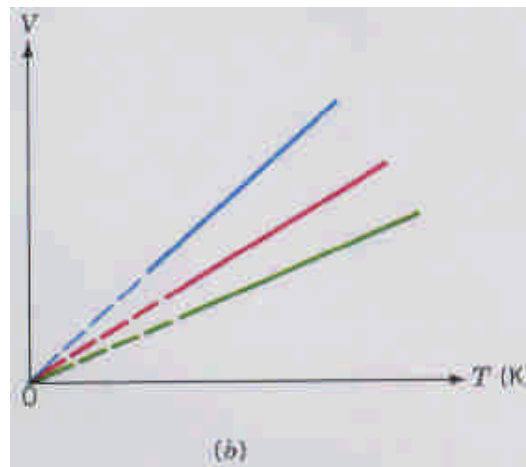
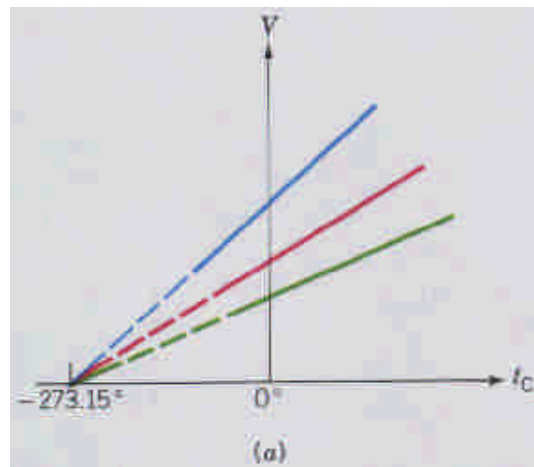


Fig.18.4

Fig.18.3

- 理想氣體狀態方程式(The equation of state for an ideal gas)：

$$\Rightarrow PV=NkT \quad (k=1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})$$

$$\Rightarrow PV=nRT \quad (N=nN_A, \quad N_A=6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \quad R=kN_A=8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})$$

- 當真實氣體(約為大氣壓力)相當稀薄且溫度(約為室溫)遠大於其液化溫度，其仍可趨近理想氣體。

✦ 熱膨脹(Thermal Expansion)－隨溫度上升而膨脹

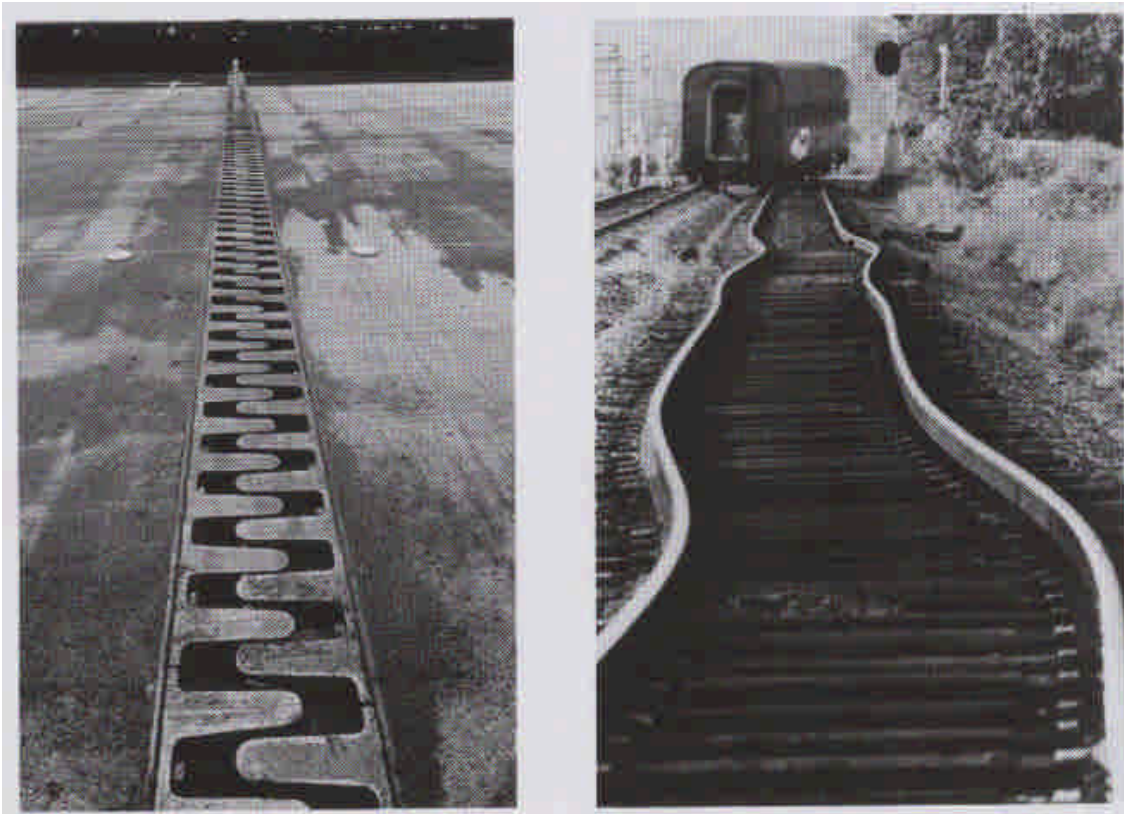


Fig.18.7

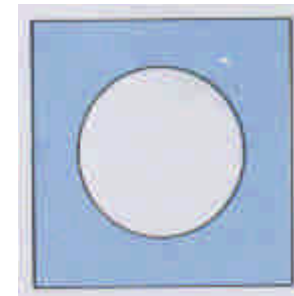


Fig.18.8

$$\alpha = \frac{\Delta L / L_0}{\Delta T} \quad (\text{The coefficient of linear expansion})$$

$$\beta = \frac{\Delta V / V_0}{\Delta T} \quad (\text{The coefficient of volume expansion})$$

## ●Application :

### ➤複合金屬熱膨脹

⇒利用熱膨脹係數不同來設計溫度感應開關，如恆溫器、電路阻斷器及化油器塞子控制器等。

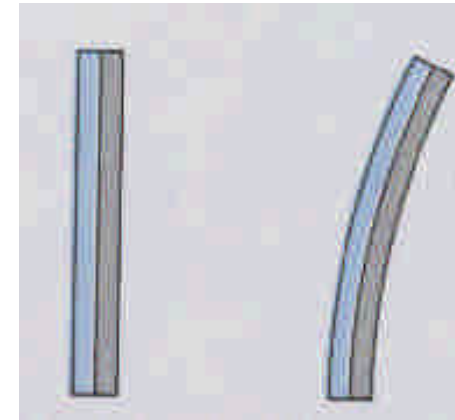


Fig.18.9

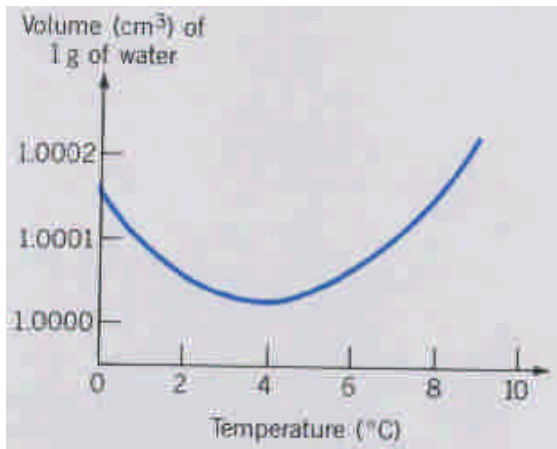


Fig.18.10

### ➤湖面結冰原因

⇒因水在 $0^{\circ}\text{C} \sim 4^{\circ}\text{C}$ 隨溫度減小而體積反增大，即密度變小，故湖面水冷卻至 $4^{\circ}\text{C}$ ，便不再下沉直至結冰。

### ➤原子位能井函數與熱膨脹關係

⇒對稱(虛線)→非對稱(實線)⇒原子振動能量隨溫度增加( $E_2 > E_1$ )⇒平均位置增大( $\bar{r}_2 > \bar{r}_1$ )⇒原子間距增大

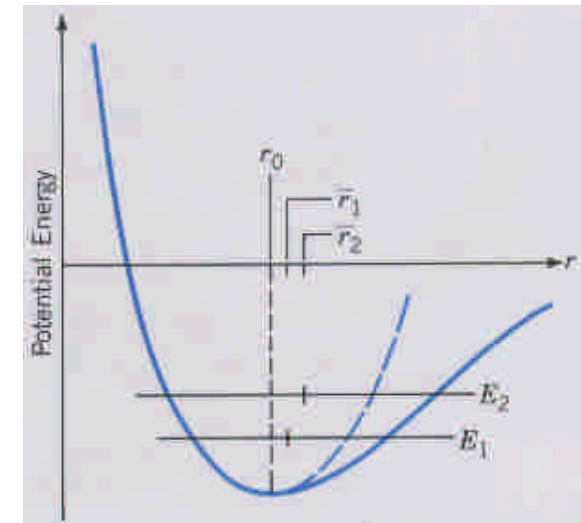
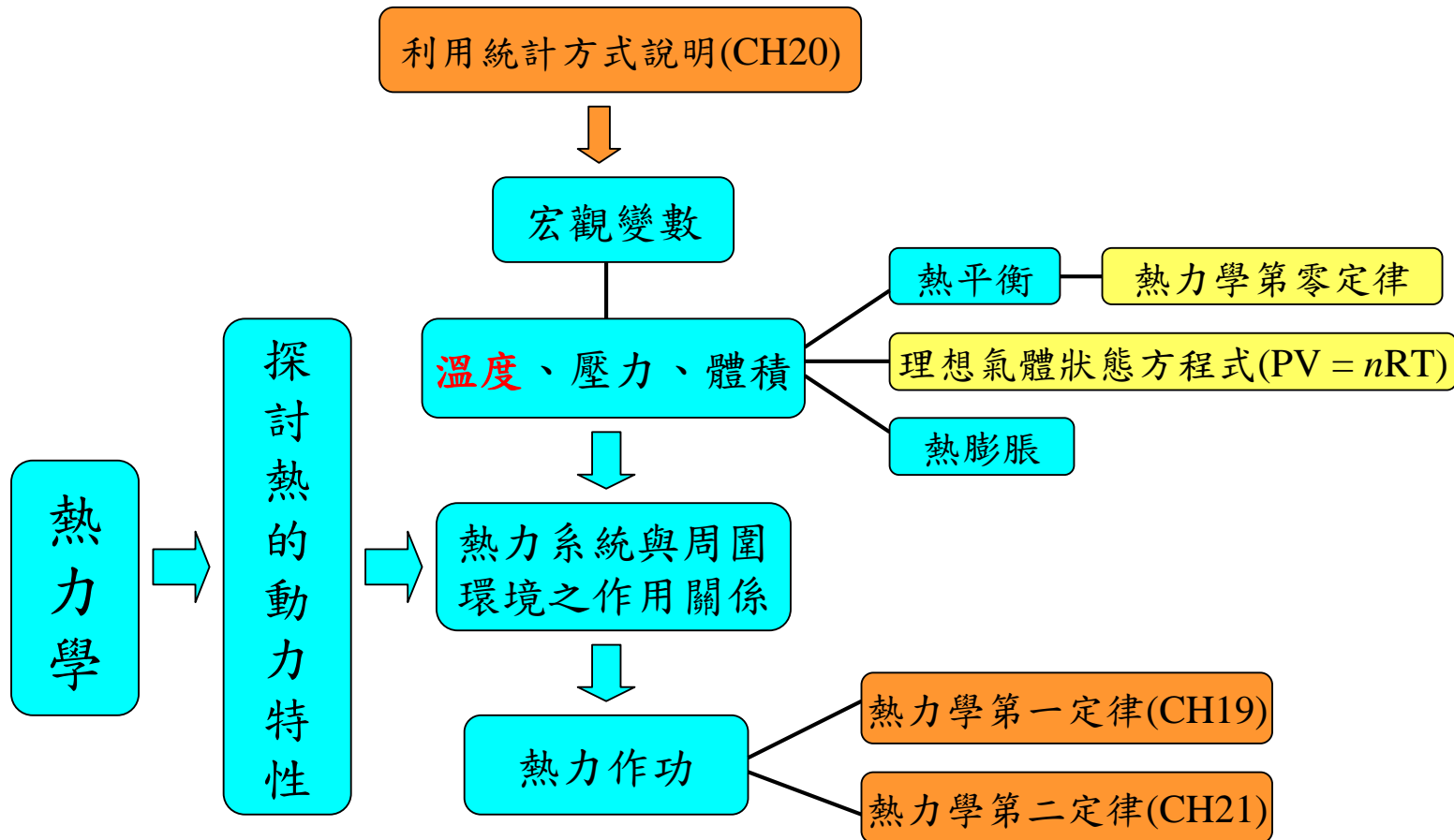


Fig.18.11

# 本章重要觀念發展脈絡彙整





## 習題

- 基本觀念習題：

- 1.請說明熱力學第零定律。
- 2.請寫出理想氣體狀態方程式，並說明此方程式如何推得？
- 3.請利用原子觀點解釋熱膨脹現象。

## ✦ 熱(heat)的觀念發展

熱  $\Rightarrow$  溫度(表冷熱程度)  $\Rightarrow$  熱質(the caloric theory)  
 $\Rightarrow$  摩擦(或作功)生熱(證實熱質非守恆)  $\Rightarrow$  內能

熱係由高溫流向低溫的物質  
熱質看不見且無質量  
熱質守恆

## ✦ 比熱

- 熱容量(Heat capacity)  $= \frac{\Delta Q}{\Delta T}$

- $\Delta Q = mc\Delta T$  ,  $c$  為比熱(specific heat)

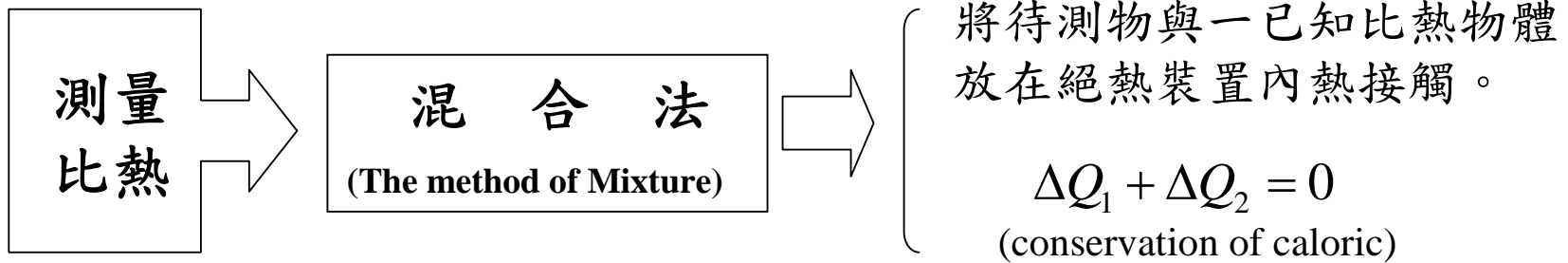
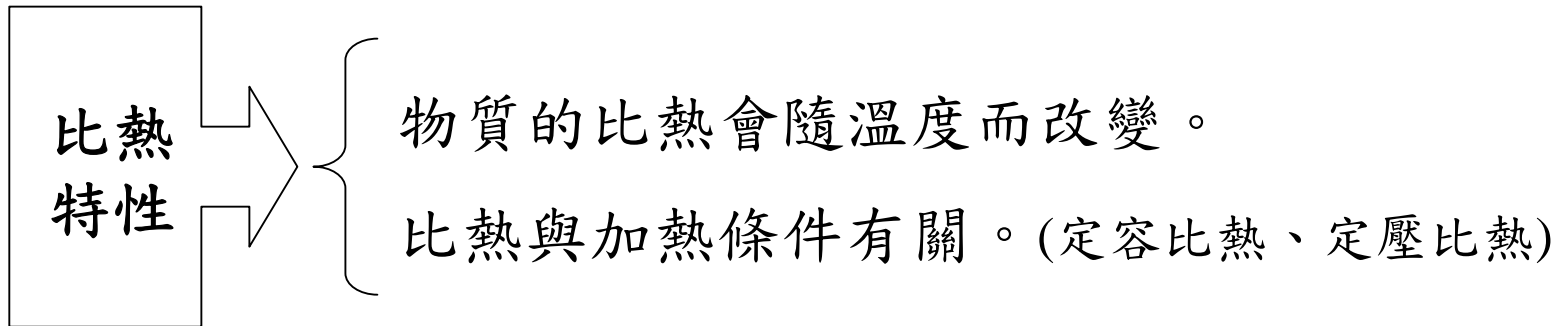
$$\text{熱容量} = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{mc\Delta T}{\Delta T} = mc \Rightarrow c = \frac{1}{m} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \text{ (單位質量的熱容量)}$$

- $\Delta Q = nC\Delta T$  ,  $C$  為莫耳比熱(molar specific heat)

$$\text{熱容量} = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = nC \quad (n = m/M, \text{ } M \text{ 為分子量})$$

$$\Rightarrow C = \frac{1}{n} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \text{ (每莫耳的熱容量)}$$

- $c$  與  $C$  之關係  $\Rightarrow nC = mc \Rightarrow C = (m/n)c = Mc$



✦ 潛熱(Latent Heat) — 溫度未改變，但發生相改變。(  $\Delta Q = mL$  )

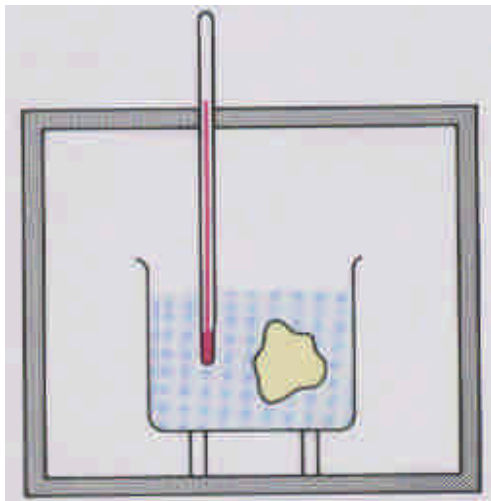


Fig.19.2

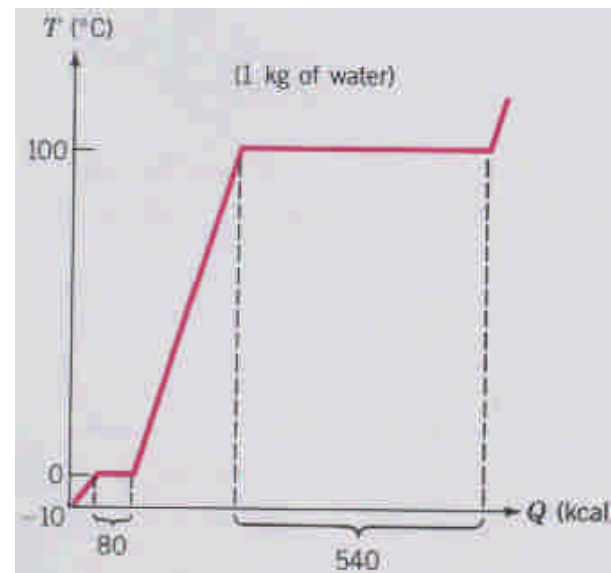


Fig.19.3

**TABLE 19.1** SPECIFIC HEATS (20 °C AND 1 ATM)

	$c$ (J/kg·K)	$C$ (J/mol·K)
Aluminum	900	24.3
Copper	385	24.4
Gold	130	25.6
Steel/Iron	450	25.0
Lead	130	26.8
Mercury	140	28.0
Water	4190	75.4
Ice (−10 °C)	2100	38

From 1 Cal=4.186 J , it can be obtained

$$\text{Aluminum} = 900(\text{J/kg} \cdot \text{K}) = 0.9(\text{J/g} \cdot \text{K}) = 0.21(\text{cal/g} \cdot \text{K})$$

$$\text{Copper} = 385(\text{J/kg} \cdot \text{K}) = 0.385(\text{J/g} \cdot \text{K}) = 0.092(\text{cal/g} \cdot \text{K})$$

**TABLE 19.2 LATENT HEATS (AT 1 ATM)**

	Melting Temperature °C	Latent Heat of Fusion (J/kg)	Boiling Temperature °C	Latent Heat of Vaporization (J/kg)
Aluminum	660	$24.5 \times 10^3$	2450	$11,390 \times 10^3$
Copper	1083	$134 \times 10^3$	1187	$5065 \times 10^3$
Gold	1063	$64.5 \times 10^3$	2660	$1580 \times 10^3$
Lead	327	$24.5 \times 10^3$	1750	$870 \times 10^3$
Water	0	$334 \times 10^3$	100	$2260 \times 10^3$
	K		K	
Helium	3.5	$5.23 \times 10^3$	4.2	$20.9 \times 10^3$
Hydrogen	13.8	$58.6 \times 10^3$	20.3	$452 \times 10^3$
Nitrogen	63.2	$25.5 \times 10^3$	77.3	$201 \times 10^3$
Mercury	234	$11.8 \times 10^3$	630	$272 \times 10^3$

$$\text{water} \Rightarrow \begin{cases} \text{Fusion: } 334 \times 10^3 \text{ (J/kg)} \approx 80000 \text{ (cal/kg)} = 80 \text{ (kcal/kg)} \\ \text{Vaporization: } 2260 \times 10^3 \text{ (J/kg)} \approx 540 \text{ (kcal/kg)} \end{cases}$$

## ✦ 熱功當量(The Mechanical Equivalent of Heat) — Mayer & Joule

- Heat is energy，由溫度差造成能量轉移。

(Work is energy，由位移所造成。)

- $1 \text{ Cal} = 4.186 \text{ J}$  (or  $1 \text{ Btu} = 778 \text{ ft}\cdot\text{lb}$ )

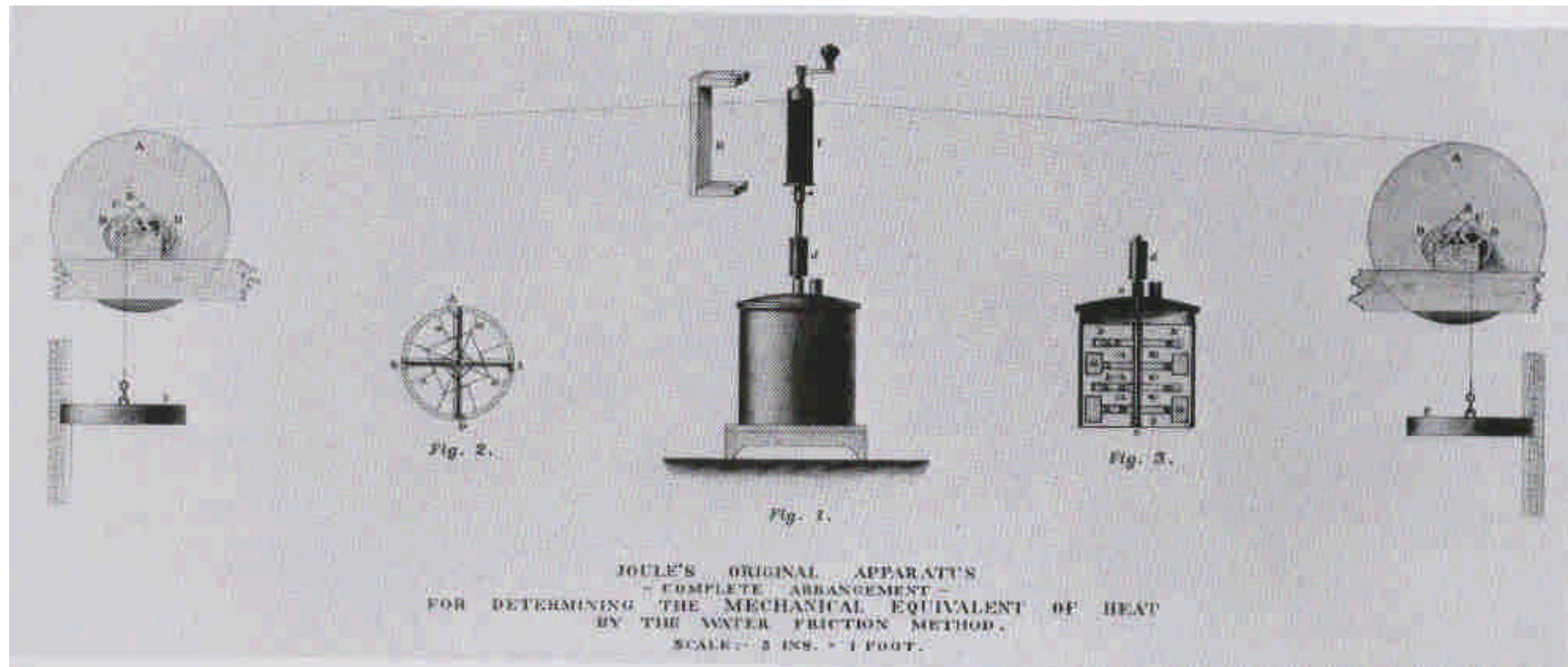


Fig.19.4

# ✦ Work (功) in Thermodynamics

➤ Quasi-static process (準靜過程) — 近似平衡的過程。

➤  $dW = Fdx = PAdx = PdV \Rightarrow W = \int_{V_i}^{V_f} PdV$  (考慮氣體作功)

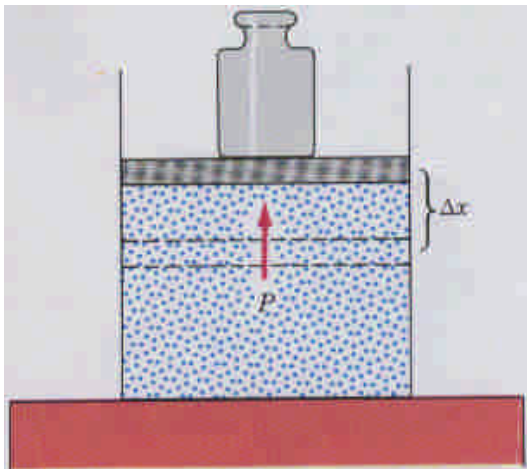


Fig.19.5

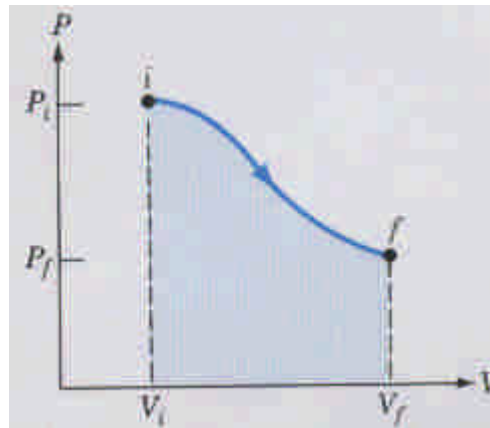
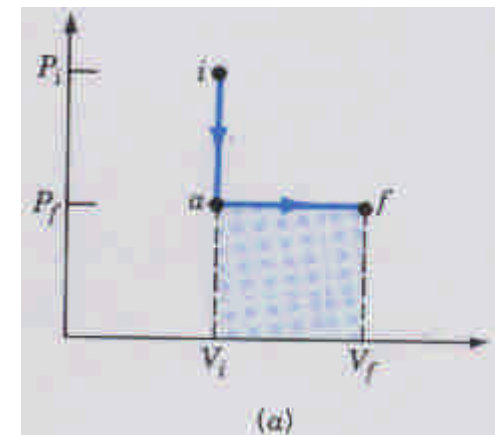
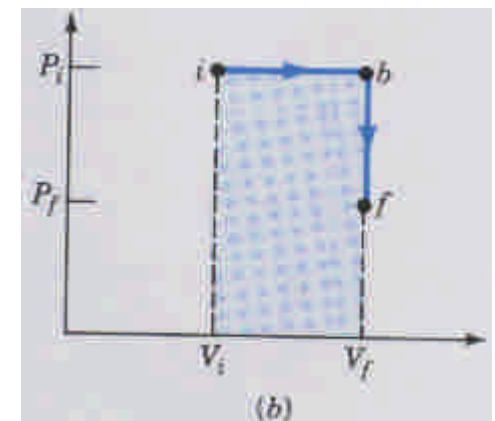


Fig.19.6



(a)  
Fig.19.7



(b)

## • Isobaric Work (定壓作功) — ( $P=\text{const.}$ )

1. 熱力路徑不同，作功大小不同。

2. 自由膨脹(Free expansion)不會作功。(see Fig.19.8)

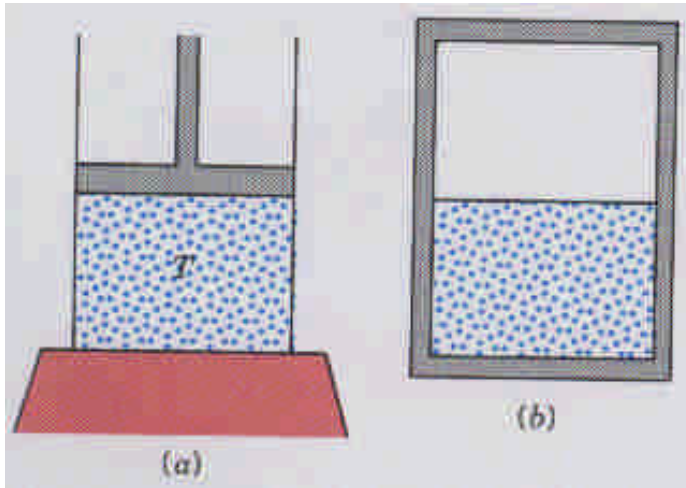


Fig.19.8

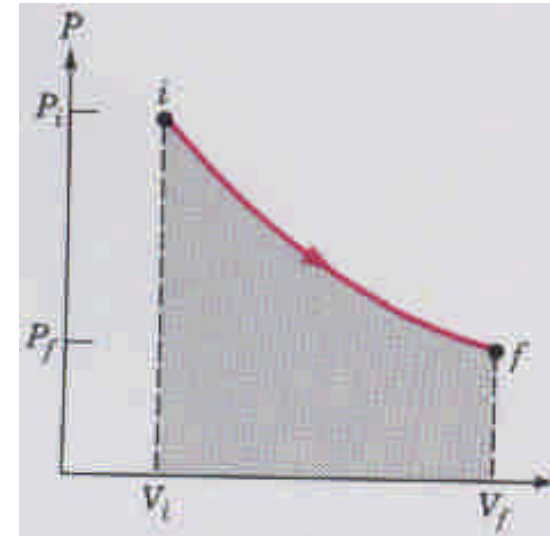


Fig.19.9

- Isothermal Work (定溫作功) – ( $T = \text{const.}$ )

For ideal gas,  $PV = nRT \Rightarrow P = nRT / V$  (see Fig.19.9)

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} dV / V = nRT \ln(V_f / V_i)$$

- Adiabatic Work (絕熱作功) – ( $Q = 0 \Rightarrow \Delta U = -W$ )

For ideal gas,  $PV^\gamma = K \Rightarrow P = K / V^\gamma$  (參考 Example 19.6)

$$W = \int_{V_i}^{V_f} P dV = \int_{V_i}^{V_f} K dV / V^\gamma = \frac{K}{\gamma - 1} \left( \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_2^{\gamma-1}} \right) = \frac{1}{\gamma - 1} (P_1 V_1 - P_2 V_2)$$



## ✦ 熱力學第一定律(The first law of thermodynamics)

$$\Delta U = Q - W \quad ,$$

$\Delta U$ 為系統內能變化量(導入內能觀念)  
 $Q$ 為系統與環境交換熱  
 $W$ 為系統對環境作功

※Note：若考慮環境對系統作功，則  $\Delta U = Q + W$

- 若有摩擦力或熱力過程非準靜，則內能  $U$  僅與最初或最終的系統平衡狀態有關。
- 內能是所有可能儲藏在系統內各種能量的總合，但不包含與系統質量中心有關的動能與位能。
- 隨機運動相關的動能及位能(即所謂的熱能)，可能來自於部分內能，但內能並非就是熱能。

### ● Application :

- 孤立系統(Isolated System)

$$Q = 0 \text{ and } W = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \text{ or } U = \text{const.}$$

➤ 循環過程(Cyclic Process)

$$\Delta U = 0 \text{ (狀態未變)} \Rightarrow Q = W$$

➤ 定容過程(Constant-volume Process)

$$W = 0 \text{ (}\because V=\text{const.} \Rightarrow dV=0) \Rightarrow \Delta U = Q$$

➤ 絕熱過程(Adiabatic Process)－類似絕熱做功

$$Q = 0 \text{ (考慮可能的絕熱裝置或過程時間短暫)} \Rightarrow \Delta U = -W$$

➤ 絕熱自由膨脹(Adiabatic free expansion)

$$Q = 0 \text{ and } W = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \text{ (} U=\text{const.} \Rightarrow T=\text{const. for ideal gas)}$$

$$(\because P = 0 \Rightarrow W = \int P dV = 0)$$

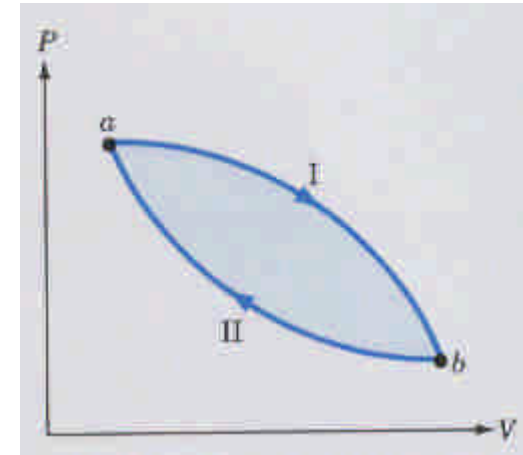


Fig.19.10

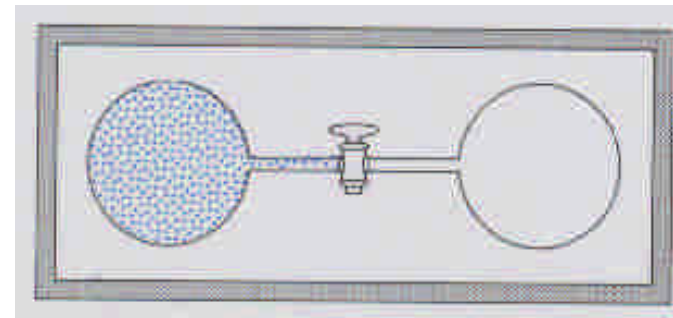


Fig.19.11

## ✦ 理想氣體(Ideal Gases)

- 比熱(Specific Heats) —  $C_v$  與  $C_p$  的關係

$$Q_v = nC_v\Delta T$$

$$\Delta U = nC_v\Delta T \quad (\because \text{定容 } V = \text{const.} \Rightarrow W = 0)$$

$$Q_p = nC_p\Delta T$$

$$nC_p\Delta T = \Delta U + W$$

$$nC_p\Delta T = nC_v\Delta T + P\Delta V$$

$$C_p - C_v = R \quad (\because P = \text{const.} \Rightarrow P\Delta V = nR\Delta T)$$

- 絕熱準靜過程(Adiabatic Quasi-static Process)

$$PV^\gamma = \text{const.} \quad , \text{ 其中 } \gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

準靜－考慮微量變化  $\Rightarrow$  溫度 $dT$ , 體積 $dV$ ,  $dW=pdV$

$$\begin{aligned}\text{由熱力學第一定律 } \Rightarrow dU &= dQ - dW \xrightarrow{dQ=0} dU = -dW \\ \Rightarrow nC_v dT &= -PdV\end{aligned}\quad (1)$$

$$\begin{aligned}\text{由理想氣體狀態方程 } \Rightarrow PV &= nRT \Rightarrow d(PV) = nRdT \\ \Rightarrow PdV + VdP &= nRdT\end{aligned}\quad (2)$$

$$\begin{aligned}\text{將(1)式代入(2)式，消去}dT \Rightarrow PdV + VdP &= -PRdV / C_v \\ \Rightarrow P(C_v + R)dV + C_v VdP &= 0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{For ideal gas, } C_v + R = C_p \Rightarrow PC_p dV + C_v VdP &= 0 \\ \Rightarrow \left(\frac{C_p}{C_v}\right)PdV + VdP &= 0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Let } \gamma = \frac{C_p}{C_v} \Rightarrow \gamma \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} &= 0 \Rightarrow \gamma \ln V + \ln P = \text{const.} \Rightarrow \ln V^\gamma + \ln P = \text{const.} \\ \Rightarrow \ln PV^\gamma &= \text{const.} \Rightarrow \mathbf{PV^\gamma = \text{const.}}\end{aligned}$$

- Discussion:

$$d(PV^\gamma) = 0 \Rightarrow V^\gamma dP + \gamma PV^{\gamma-1} dV = 0 \Rightarrow dP/dV = -\gamma P/V$$

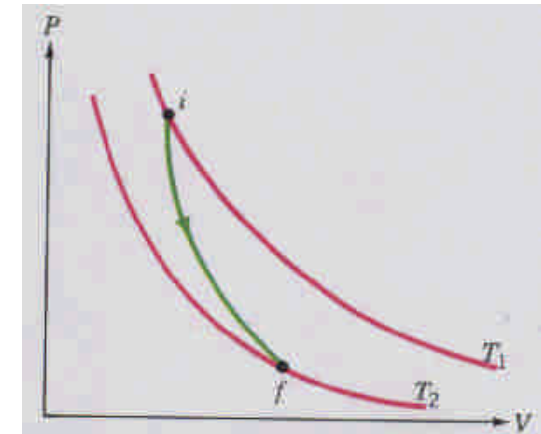
Fig.19.12

For an isothermal process ( $\gamma = 1$ )

$$\Rightarrow dP/dV = -P/V \Rightarrow PV = \text{const.}$$

For an adiabatic process ( $\gamma > 1$ )

$$\Rightarrow \gamma = C_p / C_v > 1 \quad (\because C_p > C_v)$$



## ✦ 熱傳輸(Heat Transport)

- 傳導(conduction) { 藉由原子振盪能量傳輸熱  
藉由大量自由電子傳輸熱

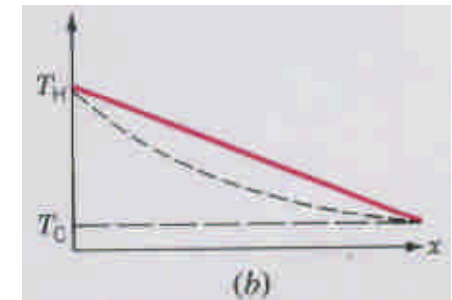


Fig.19.13

$$\frac{dQ}{dt} = -\kappa A \frac{dT}{dx} = \kappa A \frac{T_H - T_C}{L} = A \frac{\Delta T}{R} \quad (R = L/\kappa \text{ 為熱阻(thermal resistance)})$$

其中 $\kappa$ 為熱傳導率(thermal conductivity),  $A$ 為接觸面積,  $dT/dx$ 為溫度梯度(通常為負值)

Example:

$$\Delta T = \left( \frac{R}{A} \right) \frac{dQ}{dt} \Rightarrow \Delta T_1 + \Delta T_2 = \frac{1}{A} \left( \frac{L_1}{\kappa_1} + \frac{L_2}{\kappa_2} \right) \frac{dQ}{dt}$$
$$= \frac{1}{A} (R_1 + R_2) \frac{dQ}{dt}$$

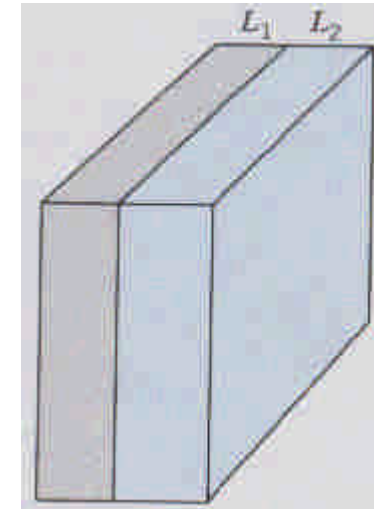


Fig.19.15

●對流(convection)⇒藉由分子或原子的集體移動(流體運動)傳輸熱

⇒ { 自然對流(free convection)－流體密度隨溫度改變而造成冷暖空氣流動。  
強迫對流(forced convection)－利用風扇或幫浦造成流體流動。

$$\frac{dQ}{dt} = hA\Delta T \quad , \quad h \text{ 爲對流係數}$$

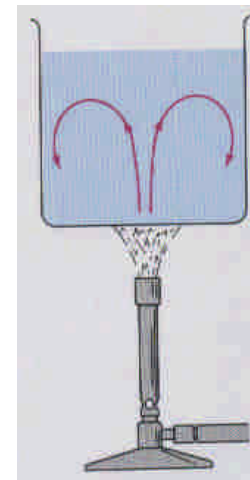


Fig.19.16

●輻射(radiation)  $\Rightarrow$  不需介質參與熱的傳輸，係由電磁波傳輸。

$\Rightarrow$  物體可同時發射與吸收輻射能，好的發射體也是好的接收體

$$\frac{dQ}{dt} = e\sigma AT^4, \quad \text{其中 } e \text{ 爲發射率(emissivity), } \sigma = 5.67 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$$

發射率(或吸收率)與物體表面性質有關。

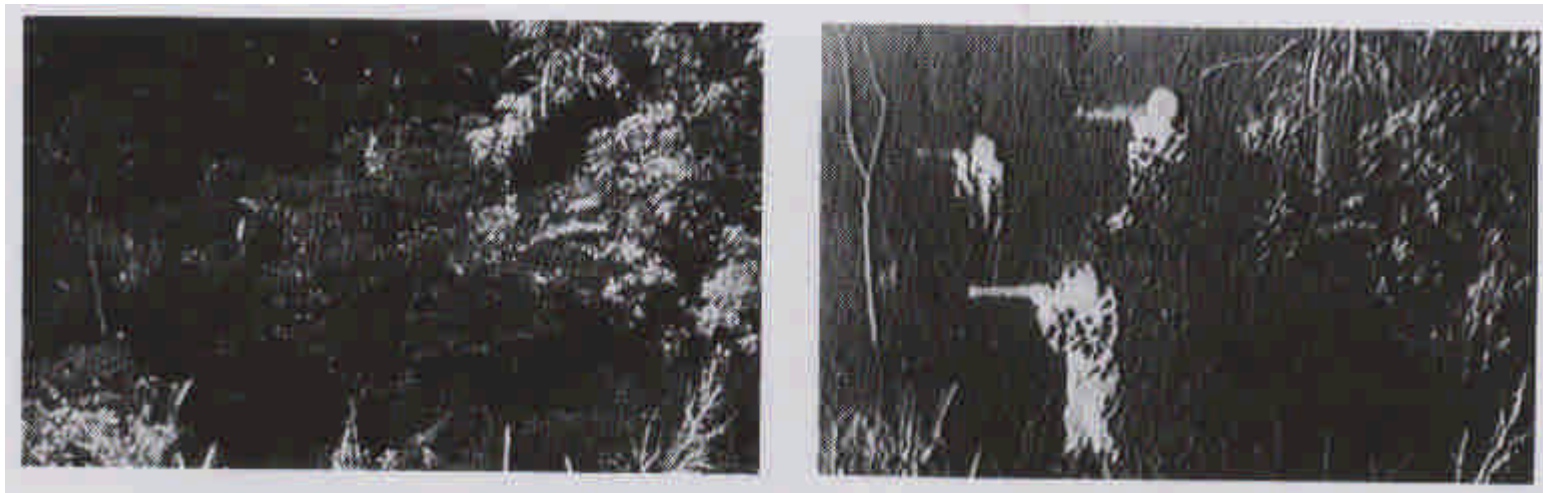
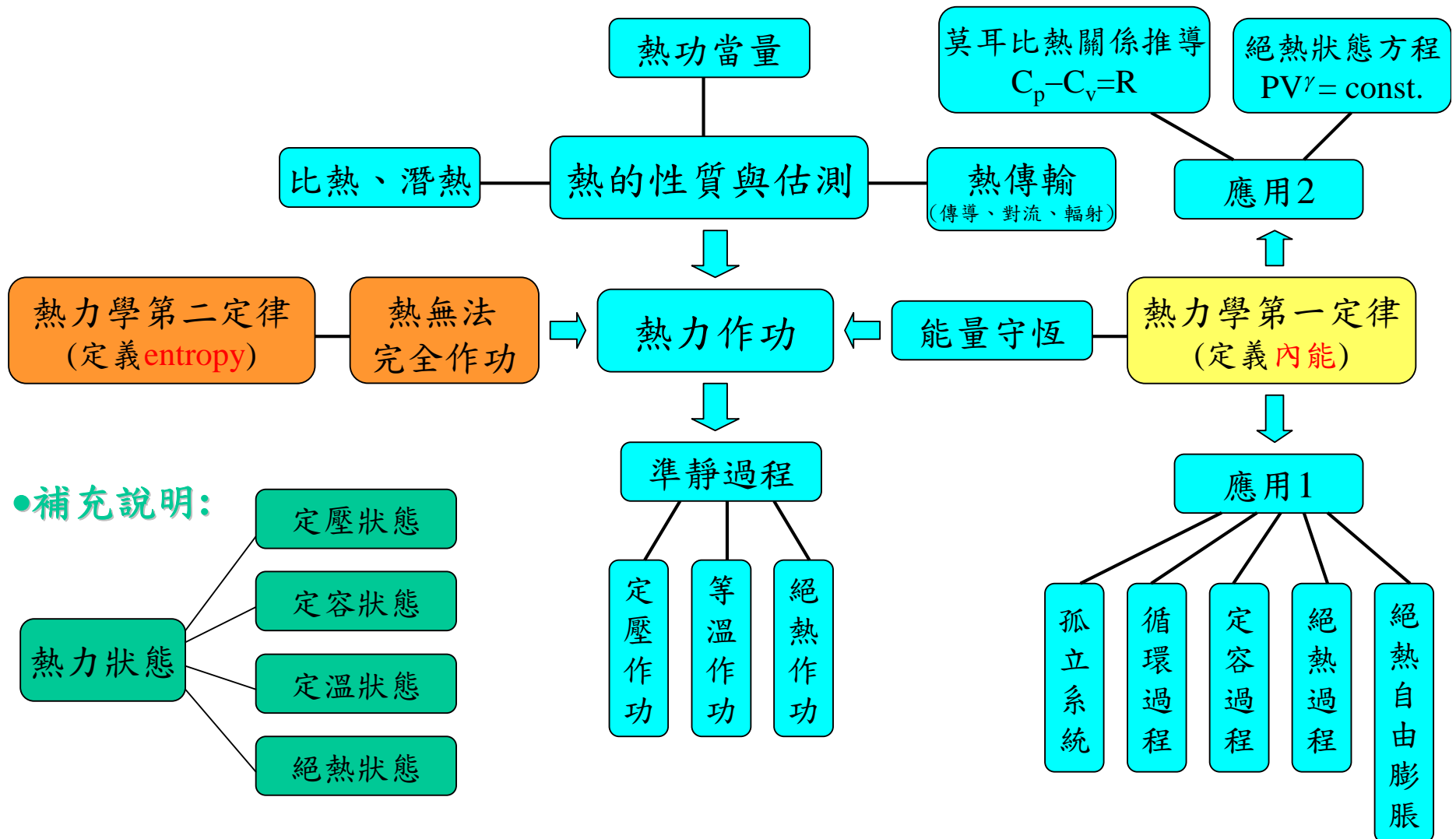


Fig.19.17

# 本章重要觀念發展脈絡彙整





## 習題

### ●基本觀念習題：

- 1.請說明熱容量(heat capacity)、比熱(specific heat)及莫耳比熱(molar specific heat)，並推導說明三者之關係。
- 2.請說明熱力學第一定律。
- 3.請推導絕熱準靜過程的理想氣體狀態方程式，即： $PV^\gamma = \text{const.}$ ，其中  $\gamma = C_p/C_v$ 。
- 4.在理想氣體條件下，請利用熱力學第一定律推導定壓莫耳比熱( $C_p$ )與定容莫耳比熱( $C_v$ )的關係式，即  $C_p - C_v = R$ ，其中 $R$ 為理想氣體常數。
- 5.請問熱的傳輸(heat transport)有哪幾種方式？並說明其運作機制及適用對象？