

$\sigma = 5.6705 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$ (含常數 Planck h 、光速 c 、電子電荷 e)。

例：中空金屬上的小洞對光吸收率 $e = 1$ ，故是黑體，燒紅時在暗室中小洞最亮。

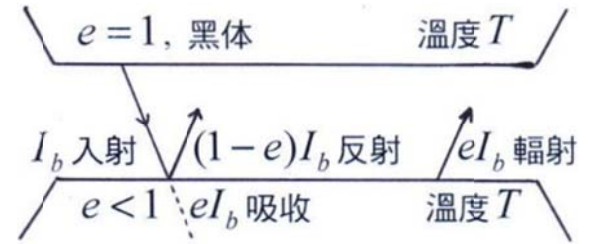
(物体表面對光的吸收率 e) = (物体表面的發光率) 的證明：

假設上方是黑體，intensity $I_b(T) = \sigma T^4$ ；

下方是一般物体，會吸收 $eI_b(T)$ 。

但根據第 0 定律， T 相同時必定平衡，

吸收必等於輻射，故必有 $eI_b(T) = e\sigma T^4$ 被射出。



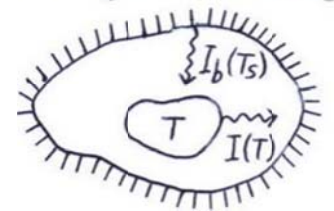
假設環境是黑體，當其溫度 $T_s \neq$ 物体的溫度 T 時，

有 $I_b(T_s)$ 落到物体表面，物体吸收 $eI_b(T_s) = e\sigma T_s^4$ ，

而依本身溫度輻射出 $I(T) = e\sigma T^4$ ，故能量淨射出是

$$H = AI(T) - AeI_b(T_s) = Ae\sigma(T^4 - T_s^4) \quad (\text{當 } e_s = 1 \text{ 時})。$$

環境 $e_s = 1$ ，溫度 T_s



H.W. : Prob. 3, 4, 8, 9, 10

Ch. 20 Kinetic Theory

Hooke \rightarrow Bernoulli 1738 \rightarrow Joule 1848 modified

Ideal gas：分子間距離遠大於分子大小（故分子體積可略），且分子間除彈性碰撞的瞬間外無其它作用（故分子位能可略）。

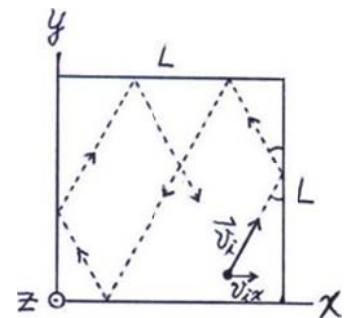
在 1 atm 及室溫下，空氣分子間距為分子大小的約 10 倍，
分子約佔 1/1000 體積。

i -th 分子撞牆前後的 $\Delta p_{ix} = (-mv_{ix}) - mv_{ix} = -2mv_{ix}$ ，

二次撞牆間時間差 $\Delta t_i = 2L/v_{ix}$ ，

此分子對牆的力 $F_i = -\Delta p_{ix}/\Delta t_i = mv_{ix}^2/L$ ，

$$\text{壓力 } P = \frac{1}{A} \sum_{i=1}^N F_i = \frac{1}{L^2} \sum_{i=1}^N mv_{ix}^2/L = \frac{mN}{L^3} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_{ix}^2 = \frac{mN}{L^3} \langle v_x^2 \rangle。$$



更合理的導法：

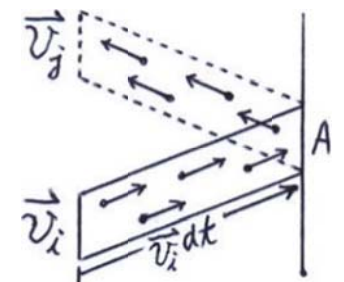
把分子分成許多速度群，第 i 群速度 \vec{v}_i ，分子數 N_i 。

在 dt 時間內（ dt 極短故群間不碰撞），第 i 群分子（若向

右運動）傳給牆的動量 $dp_{ix} = (N_i/V)(Av_{ix}dt)(2mv_{ix})$ ，

此群的分壓 $P_i = (1/A)dp_{ix}/dt = (N_i/V)2mv_{ix}^2$ if $v_{ix} > 0$ 。

$$\text{總壓力 } P = \sum_{\text{向右的 } i} P_i = \sum_{v_{ix} > 0 \text{ 的 } i} (N_i/V)2mv_{ix}^2 = \frac{Nm}{V} \frac{1}{N} \sum_{\text{all } i} N_i v_{ix}^2 = \frac{mN}{V} \langle v_x^2 \rangle。 \#$$



$$v_i^2 = v_{ix}^2 + v_{iy}^2 + v_{iz}^2 \Rightarrow \frac{1}{N} \sum_i v_i^2 = \frac{1}{N} \sum_i v_{ix}^2 + \frac{1}{N} \sum_i v_{iy}^2 + \frac{1}{N} \sum_i v_{iz}^2 ,$$

即 $\langle v^2 \rangle = \langle v_x^2 \rangle + \langle v_y^2 \rangle + \langle v_z^2 \rangle$, 但 $\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle$,

故 $\langle v_x^2 \rangle = \langle v^2 \rangle / 3$, 壓力 $P = (mN/V) \langle v^2 \rangle / 3 = (2N/3V) \langle mv^2/2 \rangle$.

即 $PV = (2N/3) \langle mv^2/2 \rangle = N(2/3)K_{av}$, $K_{av} \equiv \langle mv^2/2 \rangle$ 分子平均動能。

又 $PV = NkT$ (T defined) , 故 $K_{av} = (3/2)kT$ (即 $T \propto$ 理想氣體分子平移動能) 。

Root mean square speed $v_{rms} = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{2K_{av}/m} = \sqrt{3kT/m}$ or $\sqrt{3RT/M}$,

故質量 m 小的熱速率 v_{rms} 大。 $v_{rms} = 484 \text{ m/s}$ for O_2 at 300 K .

(聲速 $v_s = \sqrt{\gamma RT/M}$, $\gamma \approx 1.3 \sim 1.67$, 故熱速率 $v_{rms} >$ 聲速 v_s 。)

Heat Capacity for Monatomic Ideal Gas

$U = N \langle mv^2/2 \rangle = N3kT/2 = 3nRT/2$, 只與溫度有關 , $\Delta U = 3nR\Delta T/2$.

定容 : $3nR\Delta T/2 = \Delta U = Q = nC_V\Delta T$, 故 $C_V = 3(R/2)$.

定壓 : $C_P = C_V + R = (5/2)R$. 故單原子氣體的 $\gamma \equiv C_P/C_V = 5/3 = 1.67$.

$\therefore \langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \langle v^2 \rangle / 3$ & $\langle mv^2/2 \rangle = 3kT/2$,

$\therefore \langle mv_x^2/2 \rangle = \langle mv_y^2/2 \rangle = \langle mv_z^2/2 \rangle = kT/2$, 或 $RT/2$ per mole .

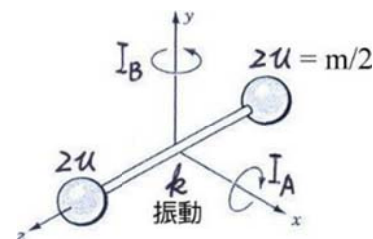
Equipartition of energy : 分子的每一個對能量有貢獻的自由度平均貢獻能量 $kT/2$.

例 : 雙原子分子能量 $\epsilon = mv_x^2/2 + mv_y^2/2 + mv_z^2/2$ (平移)

+ $I_A \omega_A^2/2 + I_B \omega_B^2/2 + \mu v_n^2/2 + k\eta^2/2$ (轉動+振動) ,

共 $f = 7$ 自由度 (另有 $x, y, z, \theta_A, \theta_B$ 對能量無貢獻) 。

$\therefore C_V = f(R/2) = 7R/2$.

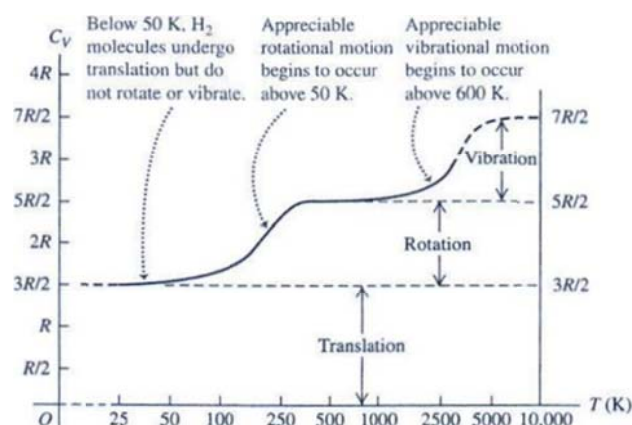


【參考不考 : 各項都是 $cq^2/2$, 而能量 ϵ 的狀

態被佔的機率 $\propto \exp(-\epsilon/kT)$, 故 $\langle cq^2/2 \rangle$

$$= \frac{\int_{-\infty}^{\infty} (cq^2/2) \exp(-cq^2/2kT) dq}{\int_{-\infty}^{\infty} \exp(-cq^2/2kT) dq} = kT/2 . \quad \text{】}$$

能量均分失敗 (右圖) : 量子能階不連續 , 能量形式 $cq^2/2$ 不正確 , 有狀態未能激發。



Heat Capacity of Solids

原子在位置上作三個方向的振盪 $\epsilon = (m/2)(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2) + (k/2)(x^2 + y^2 + z^2)$,

共 $f = 6$ 自由度 , $\langle K.E. \rangle = 3kT/2 = \langle P.E. \rangle$, 內能 $U = N3kT = n3RT$.

$\therefore \Delta V \approx 0$, $\therefore W \approx 0$, $C_p \approx C_v = (1/n)(\Delta U/\Delta T) = 3R$ –Dulong-Petit rule 。

但只適用在高溫，古典力學能量形式 $c q^2/2$ 成立故能量均分成立時。

Molecular Speeds – 分子速率分布函數

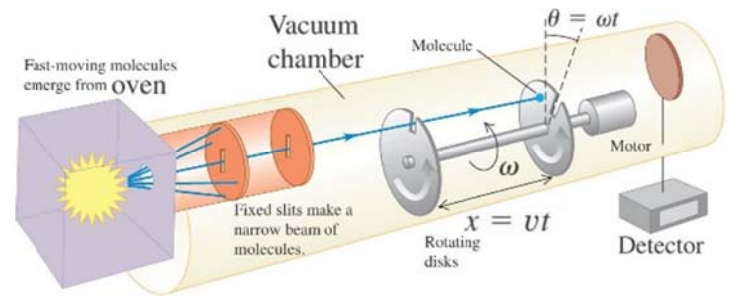
$$\theta = \omega t \quad , \quad x = vt \quad , \quad \therefore v = x/t = (x/\theta)\omega \quad ,$$

θ & x 固定，以此可量出速率在 v & $v + dv$

間的分子數 dn 。若總分子數 N ，則

$$f(v) \equiv (1/N) dn/dv = \text{機率密度}。$$

$$\text{總機率} \int_0^\infty f(v) dv = \int_0^\infty (1/N)(dn/dv) dv = (1/N) \int dn = (1/N)N = 1。$$



Maxwell-Boltzmann 分布 (Maxwell 先導出，Boltzmann 證明自任何的分布出發，最後都會變成如下的分布)： $f(v) = 4\pi(m/2\pi kT)^{3/2} v^2 \exp(-mv^2/2kT)$

$$= (8\pi/m)(m/2\pi kT)^{3/2} \exp(-\epsilon/kT) \quad , \quad \epsilon \equiv mv^2/2。$$

【理由：(1) 統計力學證明能量 ϵ 的狀態被分子佔據的機率 $\propto \exp(-\epsilon/kT)$ ；(2) 把分子速度空間分成許多晶格點，每點代表一速度狀態並佔有一方塊空間，而在 v & $v + dv$ 間的體積是 $4\pi v^2 dv$ ，故分子狀態的數目 $\propto 4\pi v^2 dv$ 。因此 $f(v) = Av^2 \exp(-mv^2/2kT)$ ，再由 $\int_0^\infty f(v) dv = 1$

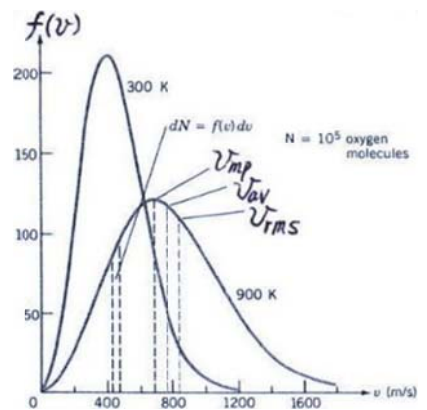
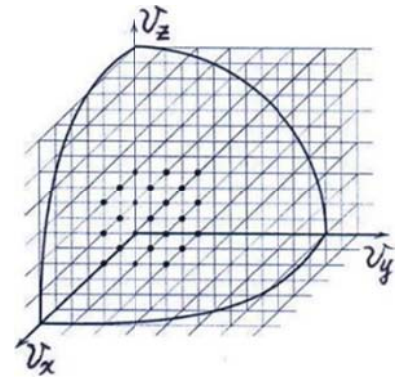
$$\text{得出 } A = 4\pi(m/2\pi kT)^{3/2}。】$$

最可能速率 v_{mp} 由 $(df/dv)|_{v=v_{mp}} = 0$ 得 $v_{mp} = \sqrt{2kT/m}$ 。

$$\text{Average } v_{av} = \int_0^\infty v f(v) dv = \sqrt{8kT/\pi m} = \sqrt{2.55kT/m}。$$

$$\text{Root-mean-square } v_{rms} = \sqrt{\int_0^\infty v^2 f(v) dv} = \sqrt{3kT/m}。$$

$v \propto \sqrt{1/m}$ ， m 愈小 v 愈大， v 可大於地表的 v_{escape} ，故大氣中無 H_2 & He 。在液体中， v 大於液面的 v_{escape} 造成氣化。

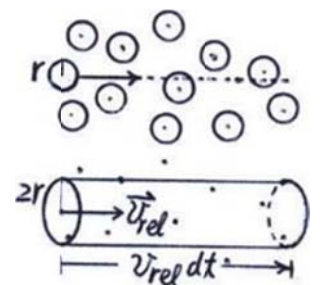


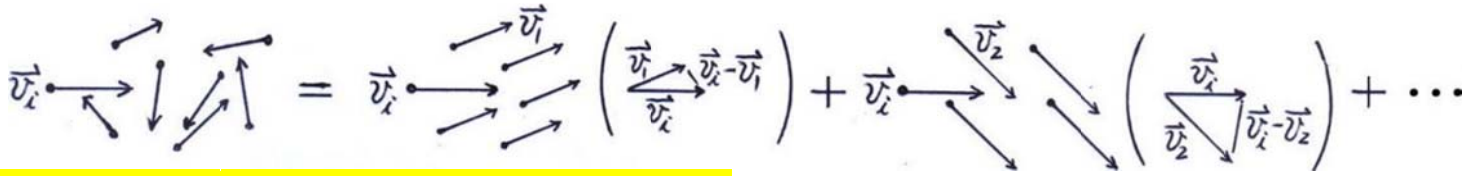
Molecular Collision (Mean Free Path)

假設分子都是半徑 r 的圓球，且僅有一分子以 v_{rel} 在動，則在 dt 時間內，所有中心在「半徑 $2r$ 、長 $v_{rel} dt$ 」的管子內的分子都會被撞到，有 $dn = (N/V)[(2r)^2 \pi] v_{rel} dt$ ，故

$$dn/dt = (N/V) 4\pi r^2 v_{rel}。$$

但其它分子也在動。把分子分成許多速度群，第 i 群速度 \vec{v}_i ，分子數 N_i ：





在 dt 內，第 i 群中一個分子會碰撞的次數

$$dn_i = \sum_j \frac{N_j}{V} [(2r)^2 \pi] |\vec{v}_i - \vec{v}_j| dt \quad , \quad \text{故} \quad \frac{dn_i}{dt} = 4\pi r^2 \frac{N}{V} \frac{1}{N} \sum_j N_j |\vec{v}_i - \vec{v}_j|$$

取平均 $\left\langle \frac{dn}{dt} \right\rangle = \frac{1}{N} \sum_i N_i \frac{dn_i}{dt} = \frac{1}{N} \sum_i N_i \left(4\pi r^2 \frac{N}{V} \frac{1}{N} \sum_j N_j |\vec{v}_i - \vec{v}_j| \right)$

$$= \frac{N}{V} 4\pi r^2 \sum_{i,j} \frac{N_i N_j |\vec{v}_i - \vec{v}_j|}{N^2} = (N/V) 4\pi r^2 \langle v_{rel} \rangle .$$

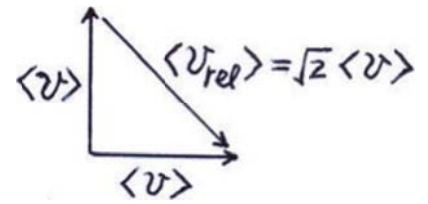
用真正速率分布仔細計算，得 $\langle v_{rel} \rangle = \sqrt{2} \langle v \rangle$ 如右圖。

故 $\langle dn/dt \rangle = (N/V) 4\pi r^2 \sqrt{2} \langle v \rangle = \langle dn \rangle / dt$ 。

Mean free time $\tau = dt / \langle dn \rangle = V / (N 4\pi r^2 \sqrt{2} \langle v \rangle)$ 。

Mean free path $\lambda = \langle v \rangle \tau = V / (N 4\pi r^2 \sqrt{2})$ 。

但若是理想氣體則 $V = NkT/P$ ，故也可寫成 $\lambda = kT / (P 4\pi r^2 \sqrt{2})$ 。



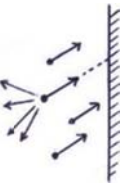
例：air at 300 K & 1 atm，已知 air 分子直徑 $D = 2r \approx 0.3 \text{ nm} = 3 \text{ \AA}$ 。取 $n = 1$ ，則
 $V = nRT/P = (1 \text{ mole})(8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(300 \text{ K}) / (1.01 \times 10^5 \text{ N/m}^2) = 0.0247 \text{ m}^3$ ，
 $\therefore N/V = N_A / (0.0247 \text{ m}^3) = 2.44 \times 10^{25} / \text{m}^3$ ，得分子間距 $\approx (V/N)^{1/3}$
 $= 3.5 \times 10^{-9} \text{ m} \approx 11D$ ，平均自由路徑 $\lambda \approx 1.02 \times 10^{-7} \text{ m} \approx 340D$ 。

Van der Waals equation for real gas (只是經驗公式，有物理基礎的 2-參數 fit)

$$(P + an^2/V^2)(V - nb) = nRT \quad \leftrightarrow \quad P'V' = nRT$$

(1) b = (1 mole 分子的體積)，分子可活動空間 $V' = V - nb$ 。

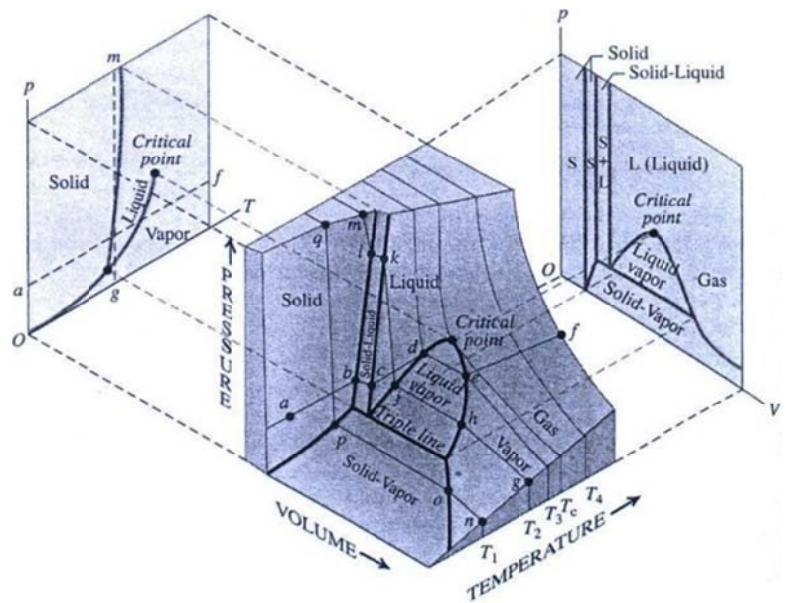
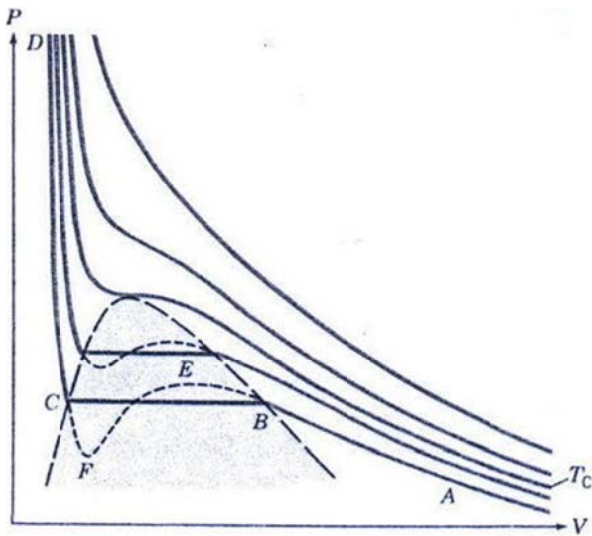
(2) $a > 0$ 。「牆的阻擋力(P) + 後面分子的拉力」相當於「牆對理想氣體的阻擋力(P')」。而每分子受的拉力數 $\propto n/V$ (密度)，撞牆的分子通量 dN/Adt 也 $\propto n/V$ ，故拉力的總數 $\propto (n/V)^2$ ， $P' - P = an^2/V^2$ 。



若把 Van der Waals eq. 用在「液-氣共存」區，則下頁 P - V 圖中的平滑虛線 BE (CF) 間都是不穩定狀態，它們的溫度低(高)於正常的液-氣共存態：

BE 代表過冷氣體 (supercooled 該凝結而未凝結)，可作雲霧室量帶電粒子軌跡；
 CF 代表過熱液體 (superheated 該氣化而未氣化)，可作氣泡室量軌跡。以微波爐燒開水會造成過熱水，加入咖啡時會造成瞬間氣化 (爆開)。 T_c 是臨界 (critical) 溫度， $T > T_c$ 時物質不再有液、氣態的分別 (液 \leftrightarrow 氣態有體積變化，故 P - V 圖中的水

平線；液態有表面張力而氣態無)。超臨界流体有液体的攜帶力，但無液体的表面張力而可進入極細縫，故可用來乾洗、萃取、.....。 CO_2 的 T_c 只有 $31.1^\circ C$ 。



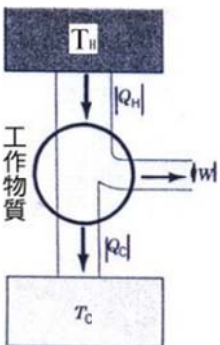
H.W. : Ex. 15, 24 ; Prob. 4, 7, 8

$P = P(V, T)$ 代表一曲面

Ch. 21 Entropy and the 2nd Law of Thermodynamics

Direction of Natural Processes (例：轉動的水停下而升溫，鐵棒兩端冷升溫熱降溫，free expansion，糖溶於水，...。)

History : Newcomen's steam engine (1712) improved by James Watt (1763~82)。



Heat Engine : 把熱變為功 ($Q_H > 0$ & $Q_C < 0$)

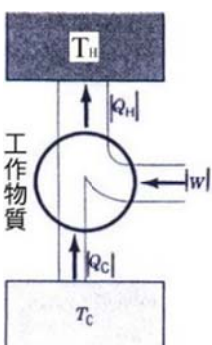
Working substance between hot & cold reservoirs in cyclic process。
例水在鍋爐吸熱變成蒸氣，推動葉片作功後在冷凝器放熱變回水。

\therefore For each cycle $\Delta U = 0$, $\therefore W = Q = Q_H + Q_C = |Q_H| - |Q_C|$ 。

Thermal efficiency $\epsilon \equiv W/Q_H = 1 + Q_C/Q_H = 1 - |Q_C|/|Q_H|$ 。

永動機研發失敗 (不可能有輪船只吸海水的熱而永遠航行) \Rightarrow

Kelvin-Planck statement of the 2nd law : 不可能把熱全變為功而無其它改變。即 no perfect engine, $\epsilon < 1$, $|Q_C| \neq 0$ 。



Refrigerator : 把熱從低溫送到高溫 ($Q_H < 0$ & $Q_C > 0$)

For each cycle, $W = Q = Q_H + Q_C = -|Q_H| + |Q_C| < 0$, 被作功。

Coefficient of performance COP :

$COP \equiv |Q_C|/|W|$ for fridge ; $COP \equiv |Q_H|/|W|$ for heat pump 。

Clausius statement of the 2nd law : 不可能把熱從低溫送到高溫而無其它改變。即 no perfect fridge, $COP < \infty$, $|W| \neq 0$ 。