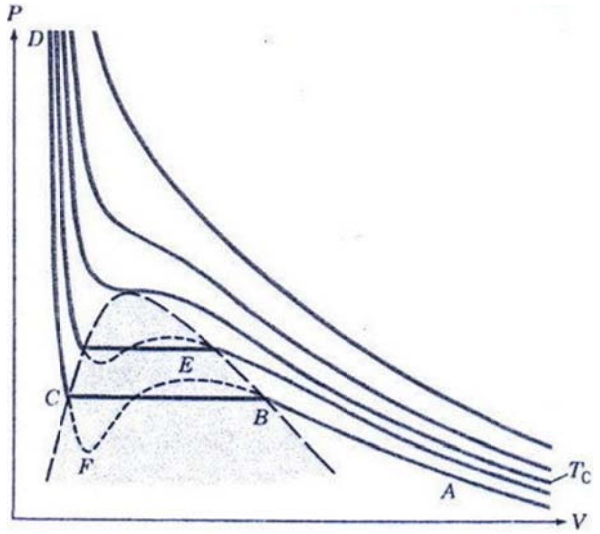
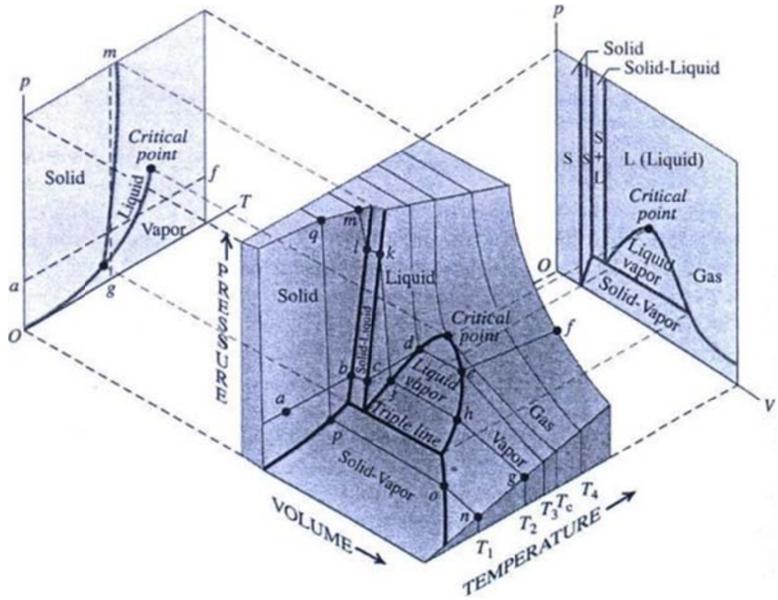
平線；液態有表面張力而氣態無)。超臨界流体有液体的攜帶力，但無液体的表面張力而可進入極細縫，故可用來乾洗、萃取、……。CO_2 的 T_c 只有 $31.1^o C$ 。





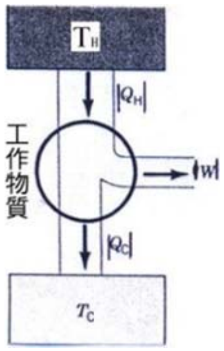
H.W.：Ex. 15, 24； Prob. 4, 7, 8

$P = P(V,T)$ 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。

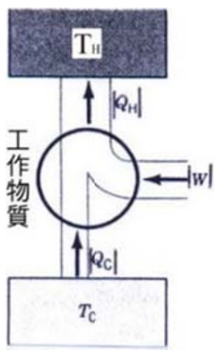
例水在鍋爐吸熱變成蒸氣，推動葉片作功後在冷凝器放熱變回水。

$\because$ 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 ($Q_H < 0$ & $Q_C > 0$)

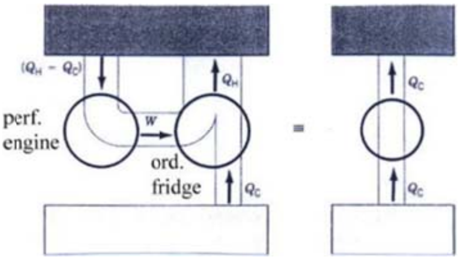
For each cycle, $W = Q = Q_H + Q_C = -|Q_H| + |Q_C| < 0$ ，被作功。

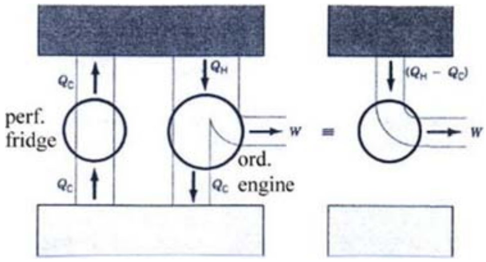
Coefficient of performance COP：

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

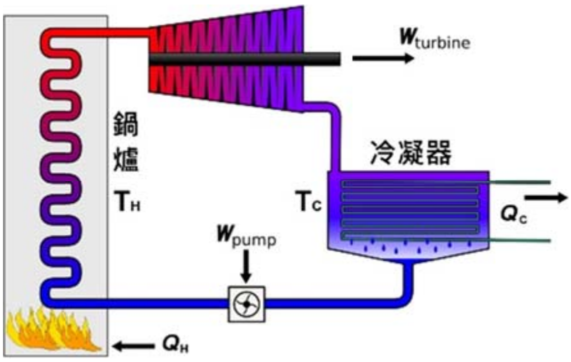
Clausius statement of the 2nd law：不可能把熱從低溫送到高溫而無其它改變。即 no perfect fridge，$COP < \infty$，$|W| \neq 0$ 。

Perfect engine ⇔ Perfect refrigerator 的證明

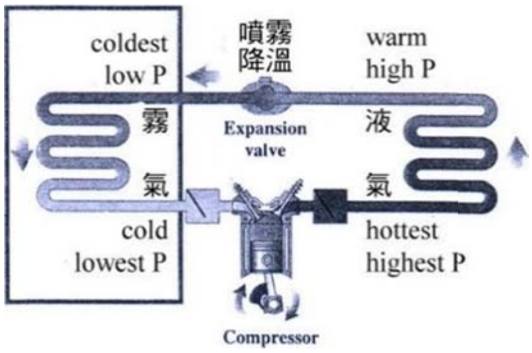




蒸氣機



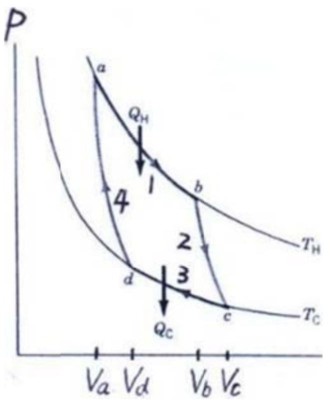
電冰箱



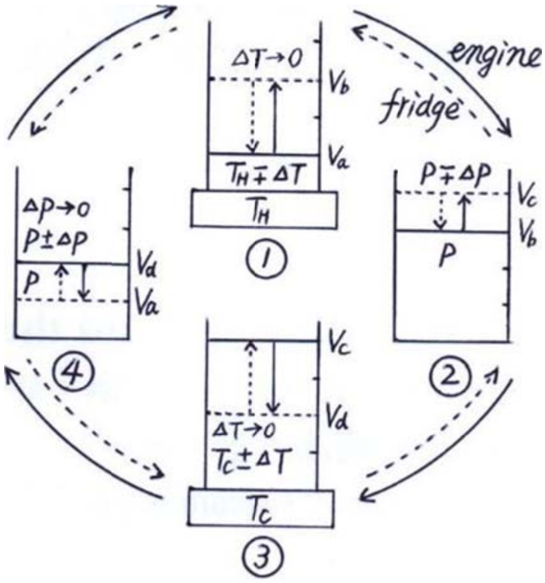
Reversible process：quasi-static，任何時間均處在幾乎熱平衡狀態而可畫在 P-V 圖上（At each step，heat transfer at $\Delta T \to 0$、work at $\Delta P \to 0$ & $\Delta V \to 0$）。

History：Sadi Carnot laid the foundation for thermodynamics using the idea of caloric。

Carnot Cycle（可逆的，引擎&冷凍機，
任何物質任何狀態，木石鐵氣液固）

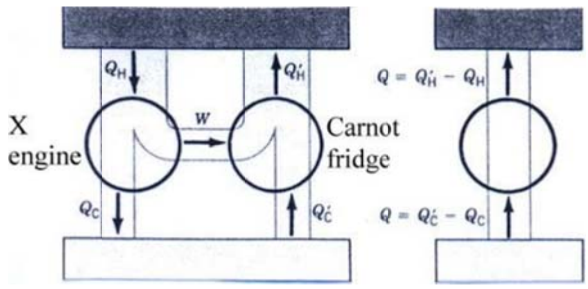


（1）等溫膨脹
（2）絕熱膨脹
（3）等溫壓縮
（4）絕熱壓縮



Carnot theorem：在兩固定溫度間操作的 engine 不可能有比 Carnot engine 更高的效率；所有 Carnot engines 都有相同的效率，不管其工作物質為何。

Proof：假設有一 engine X，$\epsilon_X > \epsilon_{Carnot}$。
讓 Carnot engine 逆轉成 Carnot fridge，
並與 engine X 合作如右圖。
$\because \epsilon_X > \epsilon_{Carnot}$，$\therefore |W|/|Q_H| > |W|/|Q'_H|$，
$\therefore |Q'_H| > |Q_H|$，即 $Q = |Q'_H| - |Q_H| > 0$，



得完美 fridge，違反 2nd law，不可能。 故只能$\epsilon_X \le \epsilon_{Carnot}$。
若 X 是另一 Carnot2，由上式知$\epsilon_{Carnot2} \le \epsilon_{Carnot}$。將 Carnot2 逆轉成 fridge，並與 Carnot engine 合作可証明$\epsilon_{Carnot} \le \epsilon_{Carnot2}$。故$\epsilon_{Carnot2} = \epsilon_{Carnot}$，與工作物質無關。

Theorem：ϵ_{Carnot} $(\equiv 1+Q_C/Q_H) = 1-T_C/T_H$

Proof：因ϵ_{Carnot}與物質無關，故可選用 ideal gas 作計算（其它物質也無法計算）。

For isothermal exp. $a \to b$: $\Delta T = 0 \Rightarrow \Delta U = 0 \Rightarrow$

$Q_H = W_{ab} = \int PdV = \int_{V_a}^{V_b} (nRT_H/V)dV = nRT_H \ln(V_b/V_a)$。

For isothermal compr. $c \to d$: $Q_C = W_{cd} = nRT_C \ln(V_d/V_c) = -nRT_C \ln(V_c/V_d)$。

故 $Q_C/Q_H = -(T_C/T_H)[\ln(V_c/V_d)/\ln(V_b/V_a)]$。

For adiabatic processes $b \to c$ & $d \to a$: $T_H V_b^{\gamma-1} = T_C V_c^{\gamma-1}$，$T_H V_a^{\gamma-1} = T_C V_d^{\gamma-1}$。

二式相除得 $V_b/V_a = V_c/V_d$，故 $\epsilon_{Carnot} \equiv 1+Q_C/Q_H = 1-T_C/T_H$。 #

Carnot fridge's COP = $|Q_C|/|W| = |Q_C|/(|Q_H|-|Q_C|) = T_C/(T_H-T_C)$。

Entropy

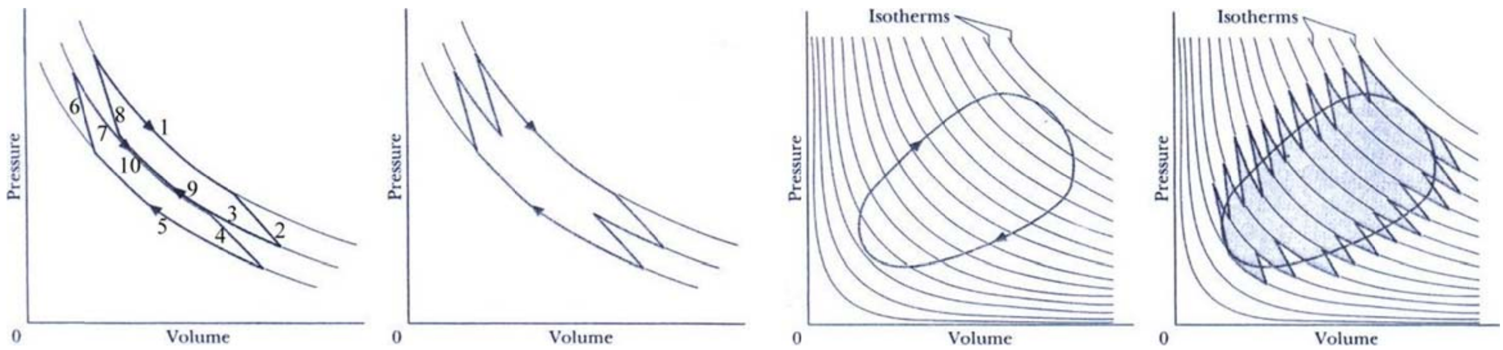
$\because \epsilon_{Carnot} \equiv 1+Q_C/Q_H = 1-T_C/T_H$ for any subs.，$\therefore Q_C/Q_H = -T_C/T_H$ for any subs.。

【若有物質 X 在可逆過程下 Q_C/Q_H 不等於 ideal gas 的 $-T_C/T_H$，即 $\epsilon_X \ne \epsilon_{ideal\ gas}$，則可將$\epsilon$大的（排放較少的熱到冷源）繼續作 engine，$\epsilon$小的逆轉成 COP 大的 fridge（在相同的$|W|$下從冷源抽出較多的熱），而得 perfect fridge。】

得 $Q_H/T_H + Q_C/T_C = 0$。 （Clausius 1850）

二 Carnot cycles 重疊：$Q_1/T_1 + Q_3/T_3 + Q_9/T_9 = 0$，$Q_7/T_7 + Q_{10}/T_{10} + Q_5/T_5 = 0$，

二式相加（用 $Q_9/T_9 = -Q_{10}/T_{10}$）得 $Q_1/T_1 + Q_3/T_3 + Q_5/T_5 + Q_7/T_7 = 0$。

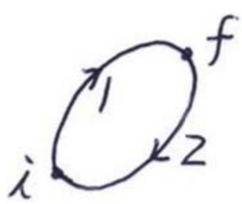


許多 Carnot cycles 重疊如上圖：得 $\oint dQ/T = 0$。 （Clausius 1854）

$\oint dQ/T = \int_{i\ \text{path 1}}^{f} dQ/T + \int_{f\ \text{path 2}}^{i} dQ/T = 0 \Rightarrow \int_{i\ \text{path 1}}^{f} dQ/T = \int_{i\ \text{path 2}}^{f} dQ/T$。

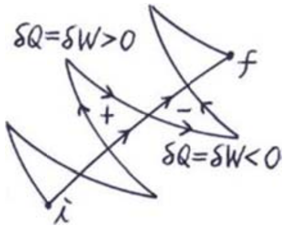
故可定義 entropy S，其改變 $dS \equiv dQ/T$（Clausius 1854），

則 $\Delta S = \int_i^f dS = \int_i^f dQ/T$ 與路徑無關，S 是平衡狀態的



函數（就像 $P, V, T, U, \ldots$）。

【鉅齒與平滑的誤差】鉅齒 - 平滑 = 三角形循環，$\Delta U = 0$。
故吸熱誤差 $\delta Q = \delta W =$ 三角形面積 δA(升溫時左 > 0 右 < 0)。
若 $i \to f$ 中最低溫度是 $T_{\min}$，則 $\delta(\Delta S) < (|\delta A| 總和)/T_{\min} \to 0$。



計算二狀態的 ΔS 時，必須用可連接此二狀態的可逆過程，不能用實際過程。
例：free expansion of ideal gas，實際過程中 $\Delta Q/T = 0$，但其實 $\Delta S \neq 0$。
可用任何過程，但最方便的是等溫過程：$dT = 0 \Rightarrow dU = 0 \Rightarrow dQ = dW$，

$$\therefore\ \Delta S = \int_i^f dQ/T = (1/T)\int_i^f dW = (1/T)\int_i^f PdV = (1/T)\int_{V_i}^{V_f}(nRT/V)dV$$

$$= nR\ln(V_f/V_i) > 0$$

。（用絕熱+定容升溫也很方便。）

例：ideal gas 的任何可逆過程，$dQ = dU + dW = nC_V dT + (nRT/V)dV$，

$$\therefore\ \Delta S = \int_i^f dQ/T = \int_{T_i}^{T_f}(nC_V dT)/T + \int_{V_i}^{V_f}(nR/V)dV$$

$$= nC_V\ln(T_f/T_i) + nR\ln(V_f/V_i)$$

，確實與路徑無關，S 是平衡狀態的函數。

例：把一溫度 T_1 的銅球（質量 m、比熱 c）丟入一溫度 T_2 的湖中，求 total $\Delta S = ?$
Sol：想像銅球作緩慢而均勻的吸熱，溫度 $T_1 \to T_2$，

$$\Delta S_1 = \int_i^f dQ/T = \int_{T_1}^{T_2}(cmdT)/T = cm\ln(T_2/T_1)$$

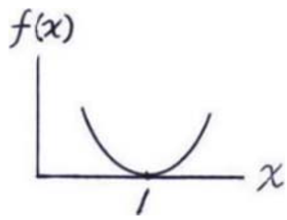
。

湖也在溫度 T_2 均勻緩慢地吸熱 $\Delta Q = cm(T_1 - T_2)$，

$$\Delta S_2 = \Delta Q/T_2 = cm(T_1/T_2 - 1)$$

。

$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = cm[-\ln(T_1/T_2) + T_1/T_2 - 1]$。
定義 $x \equiv T_1/T_2$，則 $\Delta S = cmf(x)$，$f(x) = -\ln x + x - 1$。
$f(1) = 0$，又斜率 $f^{(1)}(x) = -1/x + 1 = (x-1)/x > 0$ 當 $x > 1$，
$\therefore\ f(x) > 0$ for all x，$\Delta S > 0$ always。



例：原先 $\boxed{c_1, m_1, T_1}$ $\boxed{c_2, m_2, T_2}$ $\to$ 後來 $\boxed{c_1, m_1, T\ \ c_2, m_2, T}$，total $\Delta S = ?$
Sol：$c_1m_1(T - T_1) + c_2m_2(T - T_2) = 0 \Rightarrow (c_1m_1 + c_2m_2)T = c_1m_1T_1 + c_2m_2T_2$，
$\therefore\ T = (c_1m_1T_1 + c_2m_2T_2)/(c_1m_1 + c_2m_2) \equiv (aT_1 + bT_2)/(a+b)$。

$$\Delta S_1 = c_1m_1\int_{T_1}^{T} dT/T = a\ln(T/T_1) \quad (>0 \text{ if } T_2 > T_1)，$$

$$\Delta S_2 = c_2m_2\int_{T_2}^{T} dT/T = b\ln(T/T_2) \quad (<0 \text{ if } T_2 > T_1)。$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = a\ln\left(\frac{aT_1 + bT_2}{a+b}\bigg/T_1\right) + b\ln\left(\frac{aT_1 + bT_2}{a+b}\bigg/T_2\right)，\ x \equiv \frac{T_1}{T_2}，$$

$$= a\ln\frac{ax+b}{(a+b)x} + b\ln\frac{ax+b}{a+b} = (a+b)\ln\frac{ax+b}{a+b} - a\ln x \equiv f(x)$$ 。

$$f^{(1)}(x) = (a+b)\frac{a}{ax+b} - \frac{a}{x} = \frac{(a^2+ba)x - a^2x - ab}{(ax+b)x} = \frac{ab(x-1)}{(ax+b)x} > 0 \quad \text{for} \quad x > 1$$ 。

又 $f(1) = 0 - 0 = 0$，故 $\Delta S = f(x) \geq 0$ for any x（ $\Delta S = 0$ only if $x = T_1/T_2 = 1$ ）。

The 2nd Law of Thermodynamics（the 3rd form, Clausius 1865）：

在任何過程中，系統加環境的 total entropy 改變 $\Delta S = \Delta S_{系統} + \Delta S_{環境} \geq 0$ 。

故 $\Delta S = 0 \iff$ 可逆過程。

完美 engine：工作物質 S 不變，熱源 $\Delta S = Q_H/T_H = -|Q_H|/T_H < 0$ ，違反 2nd. law。

完美 fridge：熱、冷源 $\Delta S = Q_H/T_H + Q_C/T_C = |Q|/T_H - |Q|/T_C < 0$ ，違反 2nd. law。

Statistical Mechanics（統計力學）

基本假設：總能量相同的〝分子系統的微觀狀態（ $\vec{r}_1, \vec{p}_1, \vec{r}_2, \vec{p}_2, \ldots, \vec{r}_N, \vec{p}_N$ ）〞（microstate）被系統佔據的機率均相同。

Boltzmann 導出（1877）: $S = k\ln W$ ，$W \equiv$（分子系統 microstates 的總數），

Boltzmann 常數 $k = R/N_A = 1.38\times10^{-23}\ J/K$ 。若 $S \sim O(1)$ 則 $W \sim O(\exp(10^{23}))$ 。

須全宇宙的 $S_f > S_i$ ，即 $W_f > W_i$ ，事件才會發生，即全宇宙的亂度只增不減。

例：Free expansion of ideal gas $V_i \to V_f$ 。

所有分子在 V_f 內的狀態數目 W_f 是所有分子在 V_i 內的狀態數目 W_i 的 W_f/W_i
$= (V_f/V_i)^N$ 倍，故 $\Delta S = k\ln W_f - k\ln W_i = k\ln(W_f/W_i) = Nk\ln(V_f/V_i)$
$= nR\ln(V_f/V_i)$ ，與先前結果相同。

例：化學反應 $a + b \to c + d$ （ $\boxed{a,b}$ T_i, S_i $\to$ $\boxed{c,d}$ T_f, S_f ）

把 $\boxed{a,b}$ 與 $\boxed{c,d}$ 降溫至 $T \sim 0$ ，再算 $\int_{\sim0}^{T_i}\frac{dQ}{T} = S_i = k\ln W_i$ 與 $\int_{\sim0}^{T_f}\frac{dQ}{T} = S_f = k\ln W_f$ ，

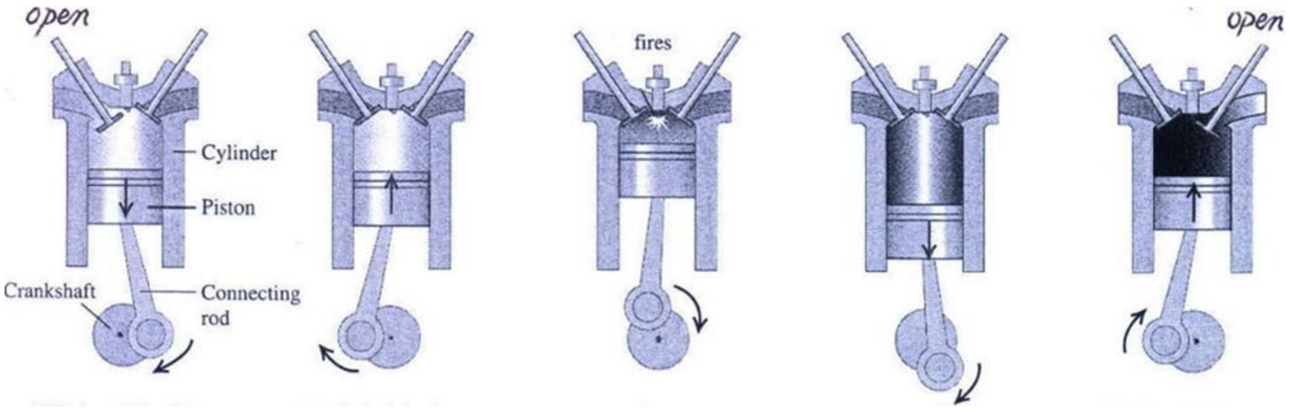
必須 $W_f > W_i$ （ $\boxed{c,d}$ 能存在的微觀狀態較多）反應才會發生。

Free expansion 的 V_f 不會小於 V_i ，分子不會乖乖全集中到下半空間；已溶解的方糖也不會重聚為方糖，不是不可能，而是機率小到幾乎永遠等不到。Direction of natural processes 是由機率決定，而不是由物理定律決定。 宇宙的最終命運是均勻死寂無結構。

Ordered motion（例如風）–higher grade energy，可全用來作功。

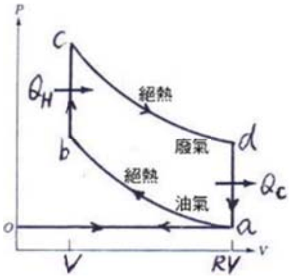
Disordered motion（例分子速率分布）–lower grade energy，只能部分作功。

內燃機（四衝程引擎 4-stroke engine）



(1)進氣衝程　(2)壓縮衝程　點火　(3)爆炸衝程　(4)排氣衝程

Otto cycle



$d \to a$ 表排廢氣&吸油氣，$b \to c$ 表點火，二絕熱線表壓縮 & 爆開。 壓縮比 R（体積 $RV \to V$）。

假設油氣與廢氣有相同的熱容量 C，$Q_H = C(T_c - T_b) > 0$，

$Q_C = C(T_a - T_d) < 0$。

Efficiency $\in \equiv 1 + Q_C / Q_H = 1 + (T_a - T_d)/(T_c - T_b)$。

Assume ideal gas，then $T_c V^{\gamma-1} = T_d (RV)^{\gamma-1}$，$T_b V^{\gamma-1} = T_a (RV)^{\gamma-1}$，

$\Rightarrow T_c = T_d R^{\gamma-1}$，$T_b = T_a R^{\gamma-1}$， $\therefore \in = 1 - (T_d - T_a)/(T_d R^{\gamma-1} - T_a R^{\gamma-1}) = 1 - 1/R^{\gamma-1}$。

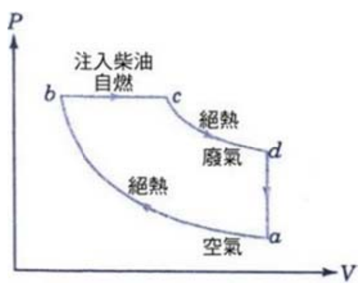
因此 $R \uparrow \Rightarrow \in \uparrow$，但 $R \uparrow \Rightarrow T_b \uparrow \Rightarrow$ pre-ignition $\Rightarrow$ engine damage。

加入一些物質，使汽油抗自燃能力與「異辛烷 X%及(100-X)%正庚烷的混合液」相等（辛烷值 X）$\Rightarrow$ 油氣耐高溫 $\Rightarrow$ 防止 pre-ignition，或

$\Rightarrow$ higher R allowed $\Rightarrow \in \uparrow$。

$\gamma = 1.4$ for air，$R = 8 \Rightarrow \in = 56\%$。但 for real engine，$\in \sim 20\%$ only，原因：not ideal gas, irreversible, friction, turbulence, heat loss, incomplete combustion, …。

Diesel Cycle



柴油被注入壓縮的高溫空氣而自燃，不需火星塞點火，no carburetor, no spark plug。 $\because$ no fuel at compression stroke, $\therefore$ no pre-ignition, higher R allowed (15~20) $\Rightarrow$ higher $\in$（$\gamma = 1.4 \Rightarrow \in = 0.65 \sim 0.7$）。

較有力但較難啟動，fuel injection 精密度要求高。

H.W.：Prob. 1, 2, 3, 5, 7, 8, 10, 11, 12