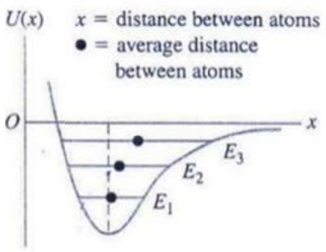
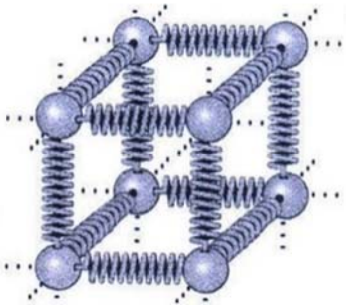
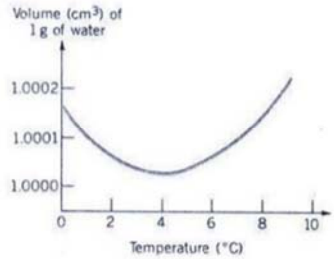
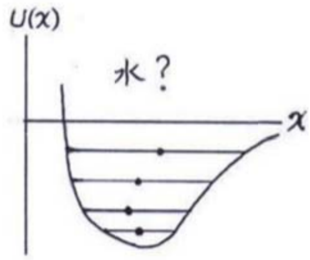
Why Thermal Expansion ?

當 $T\uparrow$（ $E\uparrow$ ）時，原子間平均距離 $<r>\uparrow$ ，故熱膨脹。但水有例外，先縮再脹。





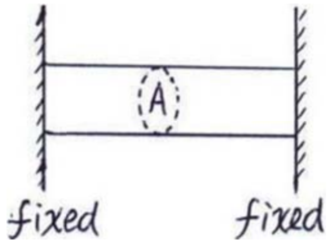




Thermal Stress

在 T 時，棒上無 stress。當 $T \rightarrow T+\Delta T$ 時，若棒子兩端 not fixed，則 $\Delta L_T = \alpha L \Delta T$ 。但因兩端 fixed，故有 stress F/A ，而有 $\Delta L_F = (1/Y)L(F/A)$ 。

故 $\Delta L_T + \Delta L_F = \alpha L \Delta T + (1/Y)L(F/A) = 0 \quad \Rightarrow F/A = -Y\alpha\Delta T$ 。



H.W.：Prob. 2, 4, 12

Ch. 19 First Law of Thermodynamics

Caloric Theory：Particles of caloric repelled each other but were attracted to the particles of ordinary matter. Mutual repulsion also lead to thermal expansion.

However, it failed to explain the generation of heat by friction. In 1798, B. Thompson was struck by the heat generated by the boring of cannons （鑽炮管）…

1 calorie ≡（把 1g 水自 $14.5^o C$ 升到 $15.5^o C$ 所需的熱）= 4.186 J。.

1 Btu ≡（把 1 ℓb 水自 $63^o F$ 升到 $64^o F$ 所需的熱）= 778 $ft \cdot \ell b$ =1055 J。.

Mechanical equivalent of heat（熱功當量）: 1 cal = 4.186 J, or 1 Btu = 778 $ft \cdot \ell b$

by Joule's 40 years of work。 1845 年起，Joule 讓 4 ℓb 物体降落 36 ft 去拉動絕熱容器中的葉片攪動其中的水，重覆 16 次使 6 ℓb 水升溫約 $\Delta T = 0.5^o F$ 。

Specific heat（比熱）c ：質量 m 吸熱 $\Delta Q = cm\Delta T$ ，則 $c \equiv (\Delta Q/\Delta T)/m$ 。

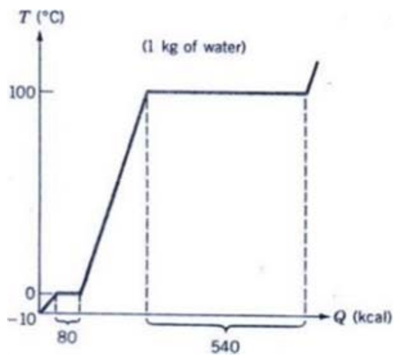
把二物放在絕熱容器中達到平衡溫度 T ，則 $c_1 m_1 (T - T_1) + c_2 m_2 (T - T_2) = 0$ 。

水的比熱 c_1 已知，由此可決定 c_2 。

Molecular mass M ≡(mass per mole of molecules)，number of moles $n \equiv m/M$ 。

Molar heat capacity C ：$\Delta Q = cm\Delta T = cnM\Delta T = nC\Delta T$ ，$C \equiv cM$ 。

對同一物質，固、液、氣態的 C 都不同，定壓下的 C_P 與定容下的 C_V 也不同。



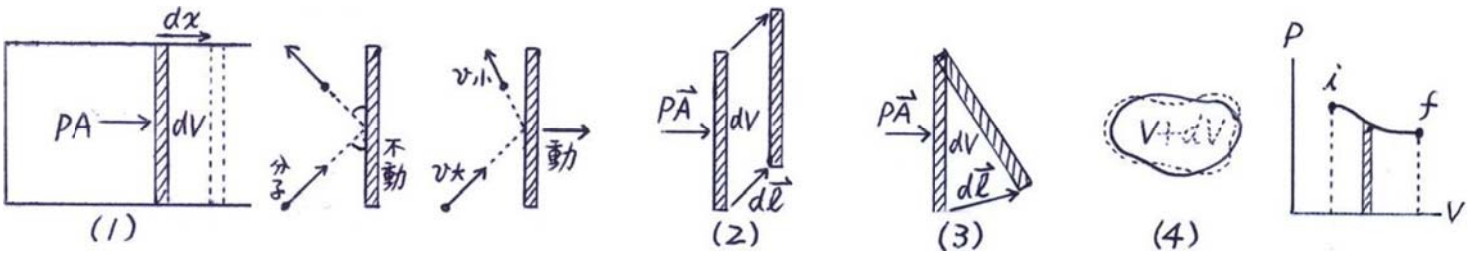
當有相變時，$\Delta Q \neq 0$ 但 $\Delta T = 0$ 。

Latent heat 潛熱 of fusion L_f ： $Q = mL_f$ 。

Latent heat of vaporation L_v ： $Q = mL_v$ 。

Latent heat of combustion 燃燒熱 L_c ： $Q = mL_c$ 。

Work Done during Quasi-Static Volume Change（幾乎熱平衡，可畫在 P-V 圖上）



（1）$dW = Fdx = PAdx = PdV$ ； （2）$dW = \vec{F}\cdot d\vec{\ell} = P\vec{A}\cdot d\vec{\ell} = PdV$ ；

（3）$dW = \vec{F}\cdot d\vec{\ell}/2 = P\vec{A}\cdot d\vec{\ell}/2 = PdV$ 。

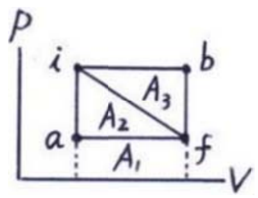
∴（4）$dW = PdV$ for any volume change, $W = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P(V)$ 曲線下的面積。

例：Isobaric (定壓) work $W = \int_{V_i}^{V_f} PdV = P\int_{V_i}^{V_f} dV = P(V_f - V_i)$ 。 #

例：Isothermal (等溫) expansion of ideal gas

$$W = \int_{V_i}^{V_f} PdV = \int_{V_i}^{V_f} (nRT/V)dV = nRT\ln(V_f/V_i) = nRT\ln(P_i/P_f) \text{ 。 \#}$$

From state i to state f ，**work W depends on path**。

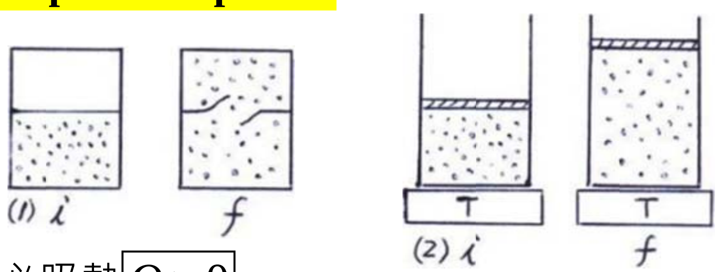


例：右圖中 $W_{i\to a\to f} = A_1$ ，$W_{i\to f} = A_1 + A_2$ ，

$W_{i\to b\to f} = A_1 + A_2 + A_3$ ，均不相同。

From state i to state f ，**heat absorbed Q depends on path**。

例：ideal gas



（1）free expansion：$W = 0$ ，$\boxed{Q = 0}$ ，

分子平移動能不變，∴ $\Delta T = 0$ 。

（2）isothermal expansion： $\Delta T = 0$ ，

∴分子平移動能不變，但 $W \neq 0$ ，∴必吸熱 $\boxed{Q > 0}$ 。

The 1st Law of Thermodynamics：內能改變 $\Delta U \equiv Q - W$ 與狀態改變的過程無關。

即內能 U 是狀態的函數（而其中的熱能指分子運動的動能、位能，不包括整体運動

的動、位能)。發現熱是能量的一種形式後，1840~1850 有多人有能量守恆，只是變了形式的觀念。此發現是 Helmholtz 1847 年論述能量守恆定律的根據之一。

◎Free expans.(not quasi-static)：$W=0$，$Q=0$，$\therefore \Delta U=0$。理想氣体，$\Delta T=0$。

非理想氣体，$V\uparrow \Rightarrow$ 分子間距$\uparrow \Rightarrow$ 分子間位能$\uparrow \Rightarrow$ 分子動能減少 $\Rightarrow T$ 微$\downarrow$。

◎Isothermal expans.：理想氣体，$\Delta T=0 \Rightarrow \Delta U=0$，$\therefore Q=W$。非理想氣体，$V\uparrow$

$\Rightarrow$ 分子間距$\uparrow \Rightarrow$ 分子間位能$\uparrow$但動能不變 $\Rightarrow \Delta U$ 微 >0，$\therefore Q$ 微 $>W$。

◎Isochoric(定容 constant volume)process：$\Delta V=0$，$\therefore W=0$，$\therefore \Delta U=Q$。

◎Adiabatic(絕熱)process：$Q=0$，$\Delta U=-W$。

◎Isobaric(定壓)process：$W\ \&\ Q\neq 0$，$\because \Delta T\neq 0$，$\therefore \Delta U\neq 0$，$\therefore Q\neq W$。

例：$1cm^3$ ($1g$) 水在 $1atm = 1.013\times 10^5 Pa$ 下蒸發成 $1671cm^3$ 蒸氣，已知氣化熱 $L_v = 2256\,J/g$，得 $\Delta U = Q-W = L_v m - P(V_v - V_\ell) = (2256-169)J = 2087\,J$。

Heat Capacities of an Ideal Gas

定容下，$Q_V = nC_V\Delta T$，$\because W=0$，$\therefore \Delta U = Q_V - 0 = nC_V\Delta T$ 定容下任何物質。

For ideal gas，U is ind. of volume，$\therefore \Delta U = nC_V\Delta T$ for any process of ideal gas。

定容：$\because \Delta U = f\,nR\Delta T/2$，$\therefore C_V = fR/2$ (ideal gas only)。

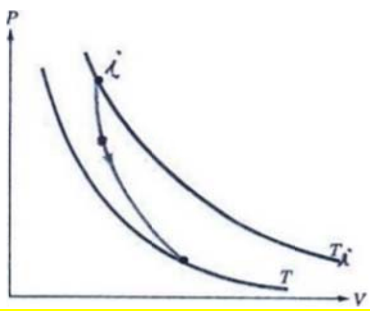
定壓：$Q_P = nC_P\Delta T = \Delta U + W$，但 $\Delta U = nC_V\Delta T$，$W = P\Delta V = nR\Delta T$ ($\Delta P=0$)，

$\therefore nC_P\Delta T = nC_V\Delta T + nR\Delta T$，即 $C_P = C_V + R$ (ideal gas only)。

單原子 ideal gas：$C_V = 3R/2$，$C_P = 5R/2$，$\gamma \equiv C_P/C_V = 5/3 = 1.67$。

雙原子 ideal gas：$C_V = 5R/2$，$C_P = 7R/2$，$\gamma \equiv C_P/C_V = 7/5 = 1.40$。

Adiabatic Quasi-Static Processes for an Ideal Gas



$dQ=0$，$\therefore dU = -dW$，

即 $nC_V dT = -PdV = -(nRT/V)dV$，

故 $dT/T = -(R/C_V)(dV/V)$。

$R/C_V = (C_P - C_V)/C_V = \gamma - 1$，$\gamma \equiv C_P/C_V$，

則 $\int_{T_i}^{T} dT'/T' + (\gamma-1)\int_{V_i}^{V} dV'/V' = 0$，$\therefore \ln T - \ln T_i + (\gamma-1)(\ln V - \ln V_i) = 0$，

得 $\ln T + (\gamma-1)\ln V = \ln T_i + (\gamma-1)\ln V_i = const.$，即 $TV^{\gamma-1} = const.$。

代入 $T = PV/nR$，得 $(PV/nR)V^{\gamma-1} = const.$，即 $PV^{\gamma} = const.$。

Isothermal：$PV = nRT$，$(dP)V + PdV = 0$，斜率 $dP/dV = -P/V$。

Adiabatic：$PV^{\gamma} = const.$，$(dP)V^{\gamma} + P\gamma V^{\gamma-1}dV = 0$，斜率 $dP/dV = -\gamma P/V$。

$\because \gamma = C_P/C_V > 1$，$\therefore$steeper(必降溫，故跨越等溫線)。

作功 $W = -\Delta U = -nC_V\Delta T = nC_V(T_i - T_f) = nC_V(P_iV_i - P_fV_f)/nR$

$= (P_iV_i - P_fV_f)C_V/(C_P - C_V) = (P_iV_i - P_fV_f)/(\gamma-1)$。

另法：$W = \int_{V_i}^{V_f} P dV = \int_{V_i}^{V_f} (P_i V_i^{\gamma} / V^{\gamma}) dV = P_i V_i^{\gamma} (-\gamma+1)^{-1} V^{-\gamma+1} \Big|_{V_i}^{V_f}$

$= (P_i V_i^{\gamma} V_i^{-\gamma+1} - P_f V_f^{\gamma} V_f^{-\gamma+1}) / (\gamma-1) = (P_i V_i - P_f V_f)/(\gamma-1)$ 。

【不考】Speed of Sound v_s

Newton：$v_s = \sqrt{B/\rho}$ ，$B = -V\, dP/dV$ （bulk modulus，Ch. 14）。

若聲音傳播是 isothermal：$B = -V(-P/V) = P$ ，$v_s = \sqrt{P/\rho} = 280\, m/s^2$ 。

但實驗值是 $330\, m/s^2$ at $0^o C \,\&\, 1\, atm$ ，不對。

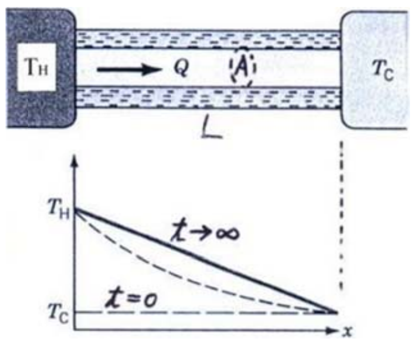
若聲音傳播是 adiabatic（Laplace 1816, Poisson, Lagrange）：$B = -V(-\gamma P/V) = \gamma P$ ，

$v_s = \sqrt{\gamma P/\rho}$ ，代入 $\gamma = 1.4$ 、$\rho = 1.29\, kg/m^3$ ，得 $v = 331\, m/s^2$ ，正確。

介質快速脹縮，熱來不及進出，應是絕熱。$\rho = nM/V$ ，$v_s = \sqrt{\gamma PV/nM}$
$= \sqrt{\gamma RT/M}$ 。空氣 $M_{air} = 29\, g/mole$ ，氦 $M_{He} = 4\, g/mole$ ，故 $v_{He} > v_{air}$ ，吸入氦的人 vocal cavity 的共振頻率較高，聲音較尖（男聲變女聲）。

Heat Transfer

（1）Conduction（熱傳導，靠分子間的碰撞，金屬中則主要靠電子碰撞）



當時間 t 較小時，熱流 $H \equiv dQ/dt = -Ak\, dT/dx$ ，

k : thermal conductivity 導熱率。

$t \to \infty$ （steady 時），$H = Ak(T_H - T_C)/L = (T_H - T_C)/r$,

$r \equiv (1/k)(L/A)$ thermal resistance 熱阻。

$r \equiv L/kA$ ，$\Delta T = Hr$ $\leftrightarrow$ 電學中 $r \equiv L/\sigma A$ ，$\Delta V = Ir$ 。

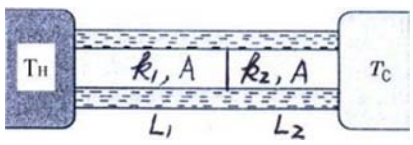
例：熱阻串聯

$r_1 \equiv L_1/k_1 A$ ，$r_2 \equiv L_2/k_2 A$ 。

Steady 時 $T_H - T = Hr_1$ ，$T - T_C = Hr_2$ ，

相加得 $T_H - T_C = H(r_1 + r_2)$ ，故 $H = (T_H - T_C)/(r_1 + r_2)$ 。

$T = T_C + Hr_2 = T_C + (T_H - T_C) r_2/(r_1 + r_2)$ 。



（2）Convection（對流，靠 mass flow）

Free convection，例沸騰、大氣現象； Forced convection，例攪拌。若氣泡內的飽和蒸氣壓能抵抗泡外的壓力時就能存活上浮（沸騰），否則會被壓回水（不沸騰）。

（3）Radiation（電磁輻射，因帶電粒子的熱振盪）

Stefan-Boltzmann law：$H \equiv dQ/dt = Ae\sigma T^4$ ，Intensity $I \equiv H/A = e\sigma T^4$ ，

A 是物体的表面積，$0 \le e \le 1$ 是表面對光的吸收率，$e = 1$ 則稱 blackbody，

$\sigma = 5.6705 \times 10^{-8} W/m^2 \cdot K^4$（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 $e=1$ ，故是黑体，燒紅時在暗室中小洞最亮。

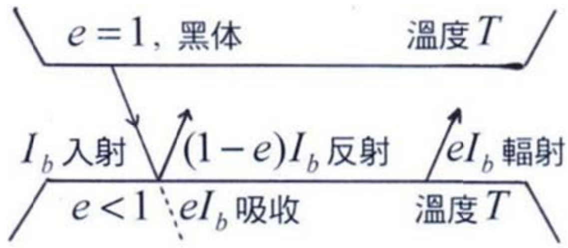
（物体表面對光的吸收率 e ）=（物体表面的發光率）的証明：

假設上方是黑体，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。

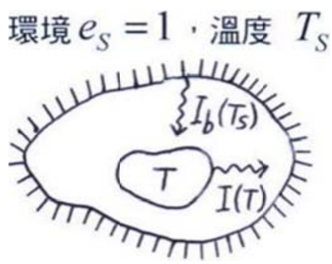


假設環境是黑体，當其溫度 $T_S \neq$ 物体的溫度 T 時，

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

$H = AI(T) - AeI_b(T_S) = Ae\sigma(T^4 - T_S^4)$（當 $e_S = 1$ 時）。



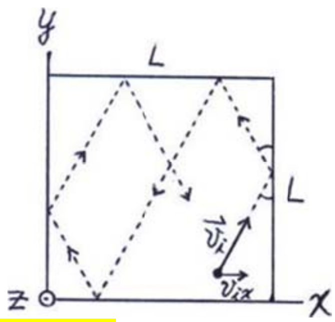
H.W.：Prob. 3, 4, 8, 9, 10

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（故分子体積可略），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 体積。



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 $F_i = -\Delta p_{ix}/\Delta t_i = mv_{ix}^2/L$ ，

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

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 $v_{ix} > 0$ 。

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