

General Physics (1) Thermodynamics II.

Kinetic theory of gas = 描述氣體中原子或分子的微觀運動與氣體
之巨觀性質 (如體積、溫度、壓力) 之關係。

Avogadro's number = 12克碳原子之原子數 $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

mole 數 n : $n = \frac{N}{N_A}$ N 為樣本中之粒子數目

{ molar mass = 每 mole 特定原子或分子之質量 (M)

{ molecular mass = 每個特定原子或分子之質量 (m)

Ideal Gases (理想氣體)

1. 氣體原子或分子之間相互交互作用對
速度分佈的影響可忽略

2. 氣體原子或分子與容器壁的碰撞為彈性碰撞

巨觀: 經驗公式。達到熱平衡時, 溫度與壓力相關。

微觀: 物理推論。壓力與氣體原子或分子之移動動能有關。

此處推論過程為氣體動力學之核心部分

比較巨觀與微觀情形: 溫度與氣體原子或分子之移動動能相關。由此可知,
對於 ideal gas 內能為氣體原子或分子隨機地運動所帶有的動能。
可由此推導每上升一度溫度, 此動能的增加量為多少, 進而得到比熱。

由於相較於理想氣體, 一般氣體原子與分子
帶有不同於移動動能之能量 (如轉動, 或
電子軌域能量), 故比較高於單原子理想
氣體之比熱。

Theorem of the equipartition of energy = 若某種原子或分子帶有 f 個
degrees of freedom (自由度), 即有 f 種互不相干的方式來儲存能量,
則每個 degree of freedom 平均儲存的能量為 $\frac{1}{2}kT$ per molecule
 $\frac{1}{2}RT$ per mole of molecule

只有能量低到足以被激發的能量狀態才可以
計入此自由度如在一般容器中, 量子力學允許
氣體分子作近乎無窮慢的平移運動, 但不允許
它們作近乎無窮慢的轉動。故轉動能階要在
較高溫度環境才可被激發。

mean free path (平均自由程): 分子或原子在兩次碰撞之間
平均所走的距離

General Physics (I) Thermodynamics II.

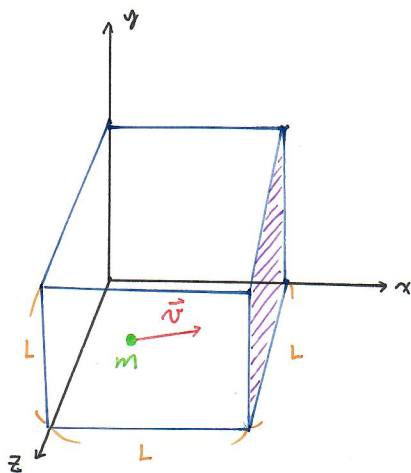
巨觀經驗工式 = ideal gas law (任意氣體在原子或分子密度極低時, 皆可以 ideal gas law 作近似描述)

$PV = nRT$
 壓力 $[N/m^2]$ \rightarrow P \times 體積 $[m^3]$ \rightarrow V = n \times R \times T
 n : 原子或分子 mole 數, 無因次 \rightarrow T : 溫度 $[K]$
 R : gas constant: $R = 8.31 \text{ J/mol} \cdot K$
 PV 的因次為 $N \cdot m$, 即功的因次, 亦是能量因次, 在 SI 制單位為 J

等價表示 = $PV = NkT$, $k = \frac{R}{N_A}$ = Boltzmann constant
 $= \frac{8.31 \text{ J/mol} \cdot K}{6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$
 $(nR = \frac{N}{N_A} R = N \frac{R}{N_A} = Nk)$

$P, V,$ 及 T 不為完全 independent 之三個變數, 其中一個必為其它兩個之函數

微觀情形推論 (推論中, 溫度無具體定義, 但推論幫助了解溫度與平均動能之間的關係)



假設有一氣體原子或分子, 其質量為 m , 以速度 \vec{v} 運動, 並且只與正立方容器壁發生彈性碰撞, 而不與其它氣體原子或分子有交互作用。

當容器邊長為 L , 且此粒子沿 x 軸來回運動, 其速度在 x -軸之分量為 v_x 。若容器質量遠大於 m , 則碰撞時 $|v_x|$ 不改變, 則此粒子與容器右壁之碰撞頻率為 $\frac{2L}{v_x}$, 而每次碰撞造成在容器右壁之動量交換為 $2mv_x$ 。

長時間對容器右壁之施力 = 動量之交換率 = $\frac{2mv_x}{2L/v_x} = \frac{mv_x^2}{L} = F$

壓力 = 單位面積上的施力 = $F/L^2 = \frac{mv_x^2}{L^3} = \frac{mv_x^2}{V}$

加總容器內所有粒子對右壁施加之壓力: $\left(\begin{aligned} v^2 &= v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 \\ \langle v_x^2 \rangle_{avg} &= \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle_{avg} \end{aligned} \right)$
 (假設速度無方向性)

$P = N \left(\frac{m \langle v_x^2 \rangle_{avg}}{V} \right) = \frac{(nN_A)m \langle v_x^2 \rangle_{avg}}{V} = \frac{n(N_A m)}{3V} \langle v^2 \rangle_{avg} = \frac{nM \langle v^2 \rangle_{avg}}{3V}$

定義: $(\langle v^2 \rangle_{\text{avg}})^{\frac{1}{2}} = v_{\text{rms}}$ = 方均根速率 (速率平方的平均, 再開根號)

$$\Rightarrow p = \frac{nMv_{\text{rms}}^2}{3V} \Rightarrow v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3pV}{nM}}$$

$$(\text{因為 } pV = nRT) = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

* 粒子平均移動動能: $K_{\text{avg}} = (\frac{1}{2}mv^2)_{\text{avg}}$

乘上總粒子數目即為單原子理想
氣體在特定溫度所具有的内能 E_{int}

$$= \frac{1}{2}m(\langle v^2 \rangle_{\text{avg}}) = \frac{1}{2}mv_{\text{rms}}^2$$

$$= \frac{1}{2}m \frac{3RT}{M} = \frac{3}{2} \frac{k}{N_A} T = \frac{3}{2}kT$$

對於單原子理想氣體粒子

* 粒子之平均移動動能僅與溫度有關, 與其它微觀或巨觀狀態無直接關係

依據 theorem of equipartition of energy, 粒子沿 x , y , 及 z 三個方向的運動分別具有 $\frac{1}{2}kT$ 之平均動能。較為複雜之例之例如雙原子分子在轉動能階可被激發的情形下, 因具有兩個轉動方向之自由度, 可帶有轉動動能, 故每個分子在溫度為 T 時具有的平均動能為 $\frac{1}{2}kT(3+2) = \frac{5}{2}kT$ 。在計算比熱時需考慮這些可能之額外自由度。

熱平衡時, 理想氣體膨脹對外界作功

$$\int dW = \int F ds = \int p A ds = \int p dV \rightarrow \text{過程中, 可將隨機運動之動能換為具方向性之動能, 或特定化配形式}$$

粒子熱運動之速度分佈 (作為參考, 不考。在完整之熱力學課程才可能詳述)

$$\text{Maxwell's speed distribution law} = p(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-Mv^2/2RT}$$

粒子之速率在某區間 $v_1 \sim v_2$ 之間之機率為 $\int_{v_1}^{v_2} p(v) dv$

$$\int_0^{\infty} p(v) dv = 1 \quad (\text{可暴力驗證, 物理上即為粒子之速率必處於零到無窮大的區間之中})$$

$$v_{\text{avg}} = \int_0^{\infty} v p(v) dv = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}$$

$$\langle v^2 \rangle_{\text{avg}} = \int_0^{\infty} v^2 p(v) dv = \frac{3RT}{M} \Rightarrow v_{\text{rms}} = \sqrt{\langle v^2 \rangle_{\text{avg}}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$p(v) \text{ 之極值位置} = \text{most probable speed} \quad v_p = \sqrt{\frac{2RT}{M}}$$

單原子理想氣體

定容比熱 (molar specific heat at constant volume) C_v

體積不變之情形下, 要使每 mole 之氣體溫度上升一定幅度, 所需輸入的 heat (輸入的 heat 完全用於增加氣體之 internal energy)

First law of thermodynamics

$$\Delta E_{int} = Q - W$$

→ 定容情形 $dv=0$, $W = \int p dv = 0$

(1) 依 thermodynamics I 講義, 將 Q 表為 $n C_v \Delta T$

(2) 由微觀之氣體動力學知 $E_{int} = \frac{3}{2} n R T$

$$\Rightarrow \Delta E_{int} = \frac{3}{2} n R \Delta T$$

$$\Rightarrow \frac{3}{2} n R \Delta T = n C_v \Delta T$$

$$\Rightarrow C_v = \frac{3}{2} R = 12.5 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

雙原子分子理想氣體在單動能階
可被激發的情形下, $C_v = \frac{5}{2} R$

單原子理想氣體

定壓比熱 (molar specific heat at constant pressure) C_p

由微觀氣體動力學給出 $\frac{3}{2} R \Delta T$

$$\Delta E_{int} = Q - W \quad (\text{熱力學第一定律})$$

$$\begin{cases} Q = n C_p \Delta T \\ W = p \Delta V = n R \Delta T \end{cases}$$

利用 ideal gas law: $pV = nRT$

$$\Rightarrow \frac{n \frac{3}{2} R \Delta T}{C_v} = n C_p \Delta T - n R \Delta T$$

$$\Rightarrow C_v = C_p - R \Rightarrow C_p = C_v + R = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R$$

等壓情形, 因輸入的熱用於使體積膨脹, 對外界作功, 故比熱較等體積情形大

General Physics (I) Thermodynamics II.

The isothermal expansion of an ideal gas (理想氣體之等溫膨脹)

$$pV = nRT$$

$$\Rightarrow p = nRT \frac{1}{V}$$

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} dV = nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V} = nRT [\ln V]_{V_i}^{V_f}$$

$$= nRT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

因在題設之等溫過程， T 不為 V 之函數，故 T 可提到積分之外

The adiabatic expansion of an ideal gas (理想氣體之絕熱膨脹)

考慮熱平衡情形 (注意 free expansion 情形非熱平衡，非此處所述情形)

adiabatic 為 $dQ = 0$ 之過程，討論 $dQ = 0$ 時， p 、 V 、及 T 之相互關係。隨因 V 增大而對外界作功， p 與 T 皆會改變。

熱力學第一定律：
$$\frac{dE_{\text{int}}}{nC_v dT} = Q - p dV = -p dV$$

$$\Rightarrow n dT = - \frac{p}{C_v} dV$$

利用 ideal gas law 將 T 表示為 V 與 p 之組合

$$d(pV) = d(nRT)$$

$$\Rightarrow dpV + p dV = nR dT \Rightarrow n dT = \frac{dpV + V dp}{R}$$

$$= \frac{p dV + V dp}{C_p - C_v}$$

$$\Rightarrow \frac{p dV + V dp}{C_p - C_v} = - \frac{1}{C_v} p dV$$

$$\Rightarrow C_v (p dV + V dp) = - (C_p - C_v) p dV \quad \text{左右同除 } pV$$

$$\Rightarrow \frac{dp}{p} + \left(\frac{C_p}{C_v} \right) \frac{dV}{V} = 0, \quad \text{定義 } \frac{C_p}{C_v} = \gamma$$

$$\Rightarrow \ln p + \gamma \ln V = \text{const}$$

$$\Rightarrow p V^\gamma = \text{constant}$$

利用 $pV = nRT$ ，亦可表示為 $T V^{\gamma-1} = \text{constant}$

free expansion of ideal gas ($dQ = 0, W = 0$)

內能在過程中不改變， $T = \text{constant}$ 。