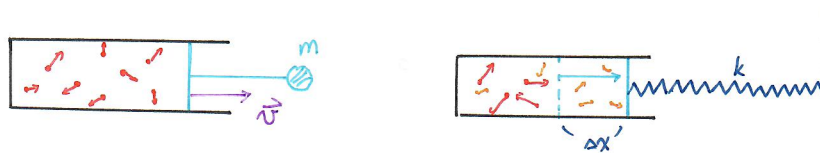


General Physics (I) Thermodynamics III

本節在概念上的抽象程度較高。但是本節所介紹的物理量，熵 (entropy) 在化學與化工的領域應用頻繁，在機械工程領域亦亦有應用。建議至少先藉由做習題掌握運算規則，再慢慢熟悉基本原理。

蒸汽機的發明，使得人類可以系統性地由高溫物質提取能量，並將之轉化為功，推動各種機械或是交通工具。由前章節的氣體動力論，我們知道高溫物質或物體中帶有某種特定的能量形式，稱為內能。例如，理想單原子氣體中，氣體原子隨機運動所帶有的動能，為此理想氣體的內能。理想雙原子分子氣體中，氣體內能則同時包括隨機平移運動所具有的動能，及轉動動能。更高溫情形下可能因激發振動能階而帶有與振動相關的動/位能。

利用這種能量做功的過程，為將無序的運動的能量轉換為有序運動所帶有的能量，或是以有序的位能形式儲存，例如利用高溫氣體推動活塞，使得⁽¹⁾活塞外掛載的質量 m 重物往單一方向運動，帶有動能，或⁽²⁾使活塞外的彈簧被壓縮而帶有位能。

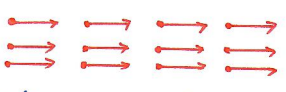


當氣瓶中的氣體為絕對零度時，壓力為 0 ($pV = nRT$)，不具作功能力。若要使氣瓶具做功能力，必須使其與外界熱庫接觸，輸入 heat Q ，使其帶有內能 (step 1)，再將內能轉換而輸出功 (step 2)


實務上，我們製做機械，總是必須使其可以往復循環進行同一件工作。引擎 (engine) 為一機械，可以不斷地自熱庫 (heat reservoir) 提取能量 Q_H 輸出功 W 排放廢熱 Q_C 到冷庫。thermal efficiency $\equiv \varepsilon = \frac{W}{Q_H}$ 為引擎性能之重要參數。如何提昇 ε ，及 ε 的理論最大值為多少，為本章節介紹之熱力學發展的一大動機。

由於能量僅在冷、熱庫及機械之間流動並轉變形式，在所有的過程中總能量都是守恆的。引擎運作中，最令人關注的一點，為能量在有序與無序的形式間轉變。要理解引擎的運作中之物理機制，似乎須有方法定義並量化物理狀態之“無序性”。



用以描述無序性之物理量稱為 **entropy (熵)**。entropy 愈大，物理狀態之無序性愈高，反之則無序性愈小。例如：



狀態(1)：所有氣體分子運動
速度大小及方向皆相同，
無隨機之熱運動



狀態(2)：氣體總動量為0，
氣體分子進行運動速度之
方向與大小皆有隨機性之熱運動

{ 版本1: 
版本2: 

上圖中，狀態(1)之“無序性”直覺上低於狀態(2)之無序性。在分子數目相同之情形下，狀態(2)的熵高於狀態(1)的熵。除直覺之外，對於“無序性”比較容易達到定量敘述之可能性的定義為在同樣狀態之中，選則不同物理參數之可能方式的數目，(multiplicity W)。狀態(1)之中，分子速度選擇的可能方式只有一種，熵為 $k \ln W = k \ln 1 = 0$ 。狀態(2)則可能以不同的分子運動速度方向及大小達成的可能性，如圖中的版本(1)及版本(2)。若狀態(1)中的分子因碰撞而完全地把它系統性運動的動能轉換為如右圖中熱運動之動能，則雖總能量守恆，但系統的總熵增加。

Entropy 為 state function，只與系統之狀態 (e.g. 溫度, 壓力, 體積, etc) 有關，而與達到特定 state 之途徑無關。且熵並非守恆量，與能量不同。經驗上，entropy 傾向增加，甚至可能用 entropy 之增減來判斷時間進行之方向。

例如，若播放將塞滿綠豆的瓶子打翻的電影。打翻前，綠豆的空間位置自由選擇的可能性不多，故熵不大。打翻後，綠豆可隨機地選擇掉落在許多不同的位置，故熵變大了。若我們反向播放影片，則會發現看到一個熵由大變小之過程。我們可據熵(或無序性)的變化來判斷影片是順或逆時間方向播放。

General Physics (I) Thermodynamics IV.

問題：如何使一個系統中的 entropy 增加？

由 page 2 之中的圖可看出，對系統導入 heat Q ，使得系統中隨機性增加，則系統中的 entropy 增加。且直觀經驗告訴我們，整齊的東西只要施加微小的擾動，看起來就會比原來亂很多。而本來就很亂的系統，若只是微微地擾動它，則看起來並不會比原來亂多少。由此可理解 the change in entropy:

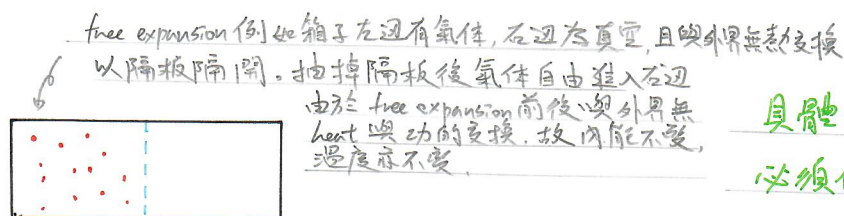
$$\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

S 制單位為 joule per kelvin

注意此積分路徑須選擇物理狀態參數有定義之可逆過程。S 為 state function, ΔS 與路徑之選擇無關。

可粗略的理解為，高熵之物體本身就已經處於較亂的狀態，因此要輸入很多的 heat 才可使其看起來更亂。

具體之可能的狀態數與溫度之間的對應必須修習研究所等級之統計力學才會探討



Second law of thermodynamics (熱力學第二定律)

in a closed system $\Delta S \geq 0$
(封閉系統)

可逆過程 (reversible) $\Rightarrow \Delta S = 0$
不可逆過程 (irreversible) $\Rightarrow \Delta S > 0$

reversible process 例如 page 1 之中氣體瓶藉由活塞推動彈簧到彈簧縮到極短位置，其逆過程為彈簧因彈力將活塞推回原位置。

不可逆過程如將裝在瓶中的綠豆撒到地上，或是氣體的 free expansion

熱力學第二定律之第一個等價敘述：

不存在機制可使得由熱庫輸入的 heat 完全 (即 100%) 轉換為功。

(過程中使熱庫的 entropy 減少，但作功不一定使外界 entropy 增加)

熱力學第二定律之第二個等價敘述：

不存在機制使得可在不輸入功的情形下，由低溫環境提取 heat 並輸入到高溫環境。(冷庫減少的 entropy 大於熱庫增加的 entropy，造成總 entropy 減少)

General Physics (1) Thermodynamics III.

Ideal gas ΔS 與其之 state parameter 之關係. (由 reversible 計算)

是熱力學問題, 起手必考慮熱力學第一定律

$$dE_{\text{int}} = dQ - dW$$

$$\begin{cases} dE_{\text{int}} = nC_V dT \\ dW = p dV \end{cases}$$

$$\Rightarrow dQ = dW + dE_{\text{int}} = p dV + nC_V dT$$

$$\left(\begin{array}{l} \text{想辦法將 } p \text{ 改寫為 } V \text{ 的函數,} \\ \text{以利之後對 } dV \text{ 積分} \end{array} \right) = nR \frac{dV}{V} T + nC_V dT$$

$$\Rightarrow \frac{dQ}{T} = nR \frac{dV}{V} + nC_V \frac{dT}{T}$$

$$\left(\begin{array}{l} \text{reversible process} \\ \text{AS by definition} \end{array} \right) \Rightarrow \int_i^f \frac{dQ}{T} = \int_i^f nR \frac{dV}{V} + \int_i^f nC_V \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow \Delta S = S_f - S_i = nR \ln \frac{V_f}{V_i} + nC_V \ln \frac{T_f}{T_i}$$

狀態 i 與 f 之 entropy 的差值

僅與這兩個狀態的溫度與體積有關, 而與達到這些溫度與體積的路徑無關

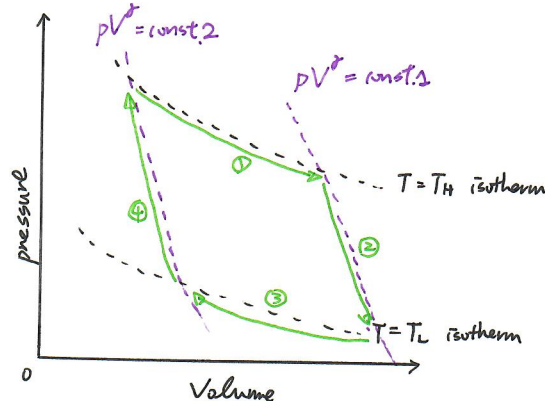
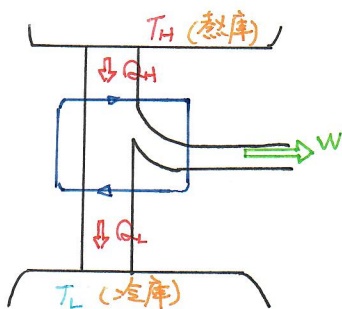
Engine and refrigerators (引擎與制冷機)

ideal engine: 所有運作過程皆為可逆, 且無因摩擦力等機制造成功被無謂地熱耗散

ideal refrigerator: 同上. (但作用為制冷, 即從作用對象提取 heat)

Carnot engine (卡諾引擎) = 為理論上熱效率最高之引擎

(以下推論假設該冷熱庫熱容量為無窮大, 故在 engine 或 refrigerator 運作中冷熱庫之溫度不改變)



step ①: 等溫膨脹

自熱庫吸熱, 對外做正功

step ②: 絕熱膨脹

無熱交換, 對外做正功

step ③: 等溫壓縮

對冷熱庫放熱, 對外做負功

step ④: 絕熱壓縮

無熱交換, 對外做負功

General Physics (I) Thermodynamics II.

藉由熱力學第一定律進行推論。 $\Delta E_{int} = Q - W$.

(ii) 當 Carnot engine 完成 steps 1-4 而回到初始狀態，由於 E_{int} 為 state function 故 $\Delta E_{int} = 0$

\Rightarrow Carnot 對外所做之淨功 (net work) $W = |Q_H| - |Q_L|$

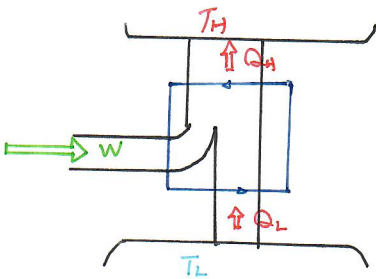
(iii) Carnot engine 在 step 1 之 entropy 增加量為 $\frac{Q_H}{T_H}$ ，在 step 2 無熱交換，entropy 無變化，在 step 3 之 entropy 減少量為 $\frac{Q_L}{T_L}$ ，在 step 4 無熱交換，無 entropy 變化。因 entropy 為 state function，在完成一個 cycle 之後 $\Delta S = 0 \Rightarrow \Delta S = \frac{|Q_H|}{T_H} - \frac{|Q_L|}{T_L} = 0 \Rightarrow \frac{|Q_H|}{T_H} = \frac{|Q_L|}{T_L}$

thermal efficiency of Carnot engine $\epsilon \equiv \frac{|W|}{|Q_H|} = \frac{|Q_H| - |Q_L|}{|Q_H|} = 1 - \frac{|Q_L|}{|Q_H|}$

$$= 1 - \frac{T_L}{T_H}$$

冷熱庫溫差愈大，Carnot engine 之熱效率愈大，但理論上無法達到 100%

Carnot refrigerator (卡諾制冷機)



為 Carnot engine 之反向運轉

step ①: $T_H \rightarrow T_L$ 絕熱膨脹，無熱交換，對外做正功

step ②: $T = T_L$ 等溫膨脹，自冷庫吸熱，對外做正功

step ③: $T_L \rightarrow T_H$ 絕熱壓縮，無熱交換，對外做負功

step ④: $T = T_H$ 等溫壓縮，對熱庫放熱，對外做負功

coefficient of performance (制冷效率) $K = \frac{|Q_L|}{|W|} = \frac{|Q_L|}{|Q_H| - |Q_L|}$

$$= \frac{T_L}{T_H - T_L}$$

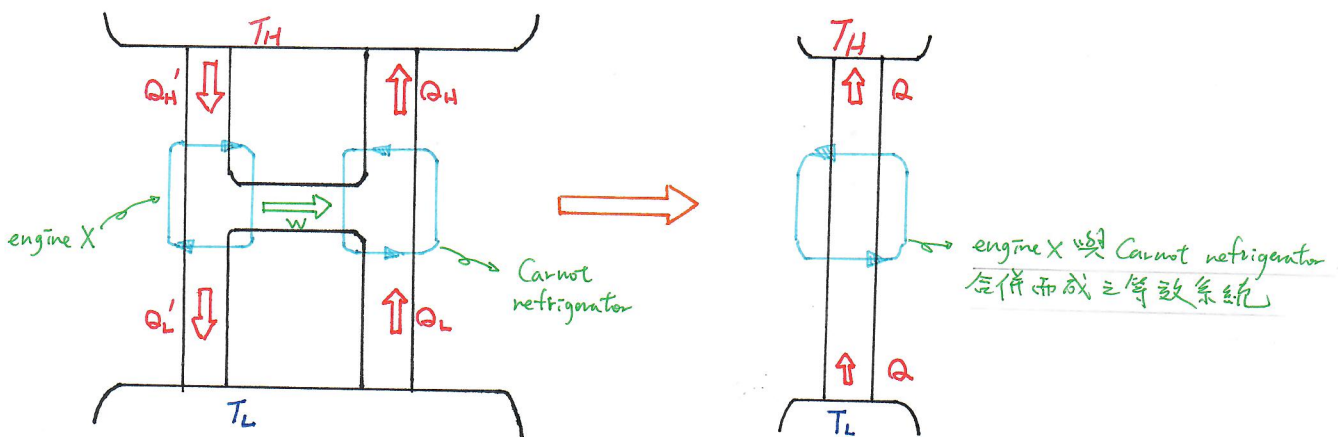
冷熱庫溫差愈小，制冷效率愈高，也就是單位輸入的功可使愈多的 heat 自冷庫被提出。也因此冷氣不要開太低溫會省電很多。

General Physics (I) Thermodynamics III.

Efficiencies of Real Engines (真實引擎之熱效率)

任何引擎之熱效率都不可能高於 Carnot engine 的熱效率
可以以反論證明

假若某一引擎之熱效率 $\epsilon_x > \epsilon_c$, ϵ_c 為 Carnot engine 之熱效率。
假設此引擎輸出的功為 W , 並且, 可將此功輸入一 Carnot refrigerator,
當此引擎及 Carnot refrigerator 皆連上同樣的冷、熱庫, 則
我們可視此引擎與 Carnot refrigerator 為一接上冷及熱庫之單一機器,
來討論它的淨效果。



$$\because \epsilon_x > \epsilon_c \quad \Rightarrow \quad \text{(by definition)} \quad \frac{|W|}{|Q_H'|} > \frac{|W|}{|Q_H|}$$

$$\Rightarrow |Q_H| > |Q_H'|$$

$$\text{且因 } |W| = |Q_H| - |Q_L| = |Q_H'| - |Q_L'| \quad \text{(1st law of thermodynamics)}$$

$$\Rightarrow |Q_H| - |Q_H'| = Q > 0$$

合併而成的等效系統輸入熱庫的淨 heat

$$= |Q_L| - |Q_L'|$$

合併而成的等效系統由冷庫輸出之淨 heat

由此可看出, 此合併系統連接冷及熱庫後之淨效果為由冷庫
在無外界作功的情形下提取 heat 到熱庫, 使得冷、熱庫合成的
封閉系統總 entropy 減少, 違反熱力學第二定律。

故 $\epsilon_x > \epsilon_c$ 之引擎不可能存在, 所有引擎之熱效率皆低於 Carnot engine.