

熱力學第一定律

University Physics

Chapter 15

Slide 1

Key Concepts

- 15-1 功與熱力學過程
- 15-2 熱力學第一定律
- 15-3 理想氣體的內能與比熱
- 15-4 氣體動力論與理想氣體的內能

Slide 2

15-1 功與熱力學過程

- 在處理動力學的問題時，常常都將系統視為一個封閉系統來處理，也就是說把系統與外界之間的相互作用忽略掉。例如在
 - 討論單擺的運動時，常常都將其與空氣之間摩擦力省略掉。
 - 但是事實上摩擦力永遠都存在，並且它會使得單擺和空氣的溫度升高，這是力學能轉變成熟能的現象。
- 可見在處理巨觀系統的問題時，無可避免的需要考慮系統的吸熱與放熱。

Slide 3

熱庫 (heat reservoir)

- 當系統 A 與外界交換熱量時，外界其實也可以視為是另外一個系統 B 。
- 當系統 B 的熱容量遠遠超過原來系統 A 時，則
 - 任何由系統 A 進出的熱量都不會對系統 B 的溫度造成明顯的變化。也就是說這時候
 - 外界 (系統 B) 可以視為一個固定溫度 (或簡稱為恆溫) 的熱源，它唯一的作用只是提供系統熱量或是吸收由系統傳過來的熱量。
- 這種理想的熱源就稱為熱庫 (heat reservoir)。

Slide 4

熱力平衡

- 由熱平衡定義了溫度，事實上，熱力系統之間或其內部的平衡並不僅限於熱平衡。
- 如圖 15-1(a) 所示，將一筒氣體放在一個溫度為 T_0 的熱庫上，熱可以由底部經過熱傳導而進出。

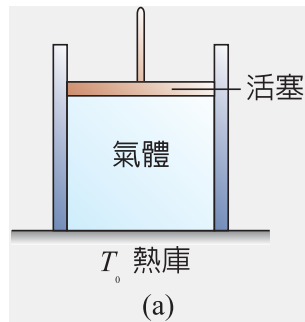


圖15-1 (a) 氣體與熱庫
成熱平衡，與大氣成
機械平衡

Slide 5

➤ 機械平衡

- 假設筒壁不導熱，所以氣體並不會由筒壁吸熱或者散熱，而筒子的上方是一個質量可略去，可以自由活動而不導熱的活塞，
- 如果時間持續夠久，則筒中氣體的壓力會趨於均勻且與筒外氣體的壓力成平衡，此時我們可說筒內氣體到達機械平衡（**mechanical equilibrium**）。

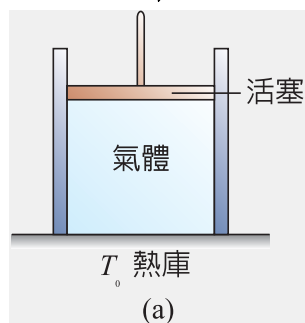


圖15-1 (a) 氣體與熱庫
成熱平衡，與大氣成
機械平衡

Slide 6

- 化學平衡
 - 若是筒中的氣體不止一種時，則各氣體間也有可能產生化學變化，如果時間持續夠久，則也會達到化學平衡 (**chemical equilibrium**)，
 - 此時筒中各種氣體的莫耳數不再有變化。
- 一個熱力系統若同時具有熱平衡、機械平衡及化學平衡，則我們稱此系統到達熱力平衡 (**thermodynamic equilibrium**)。

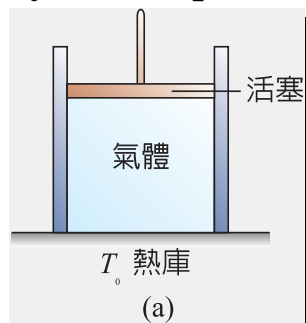


圖15-1 (a) 氣體與熱庫成熱平衡，與大氣成機械平衡

Slide 7

- 一個到達熱力平衡的系統，其狀態就可用其熱力變數 (**thermodynamic variable**)，
 - 例如壓力 P 、體積 V 、溫度 T 等的平衡值來描述，因此，
 - 我們常將這些熱力變數的平衡值所對應的熱力系統狀況簡稱為一個狀態 (**state**)，或簡稱一個態。

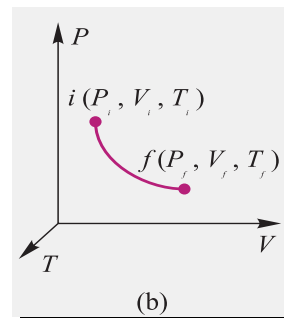
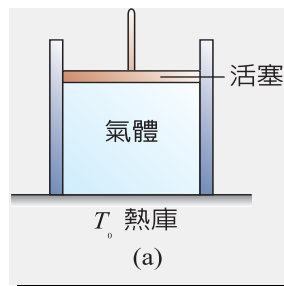


圖15-1 (a) 氣體與熱庫成熱平衡，與大氣成機械平衡 (b) 熱力過程示意圖。

Slide 8

- 如圖 15-1，筒中氣體的狀態可以用它的壓力 P ，體積 V ，及溫度 T 來描述，
 - 若是外界的情況改變了，例如外面的大氣壓力變小了一些，則活塞會上移，因此，
 - 氣體的體積會增加，此時氣體雖然溫度仍為 T_0 ，但是壓力變小了一些，體積增大了一些，所以氣體 P 及 V 的平衡值都改變，也就是氣體的狀態改變了。

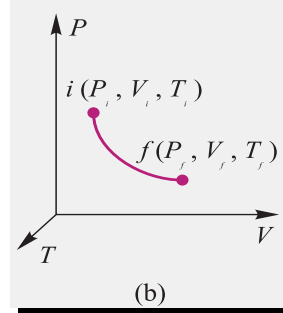
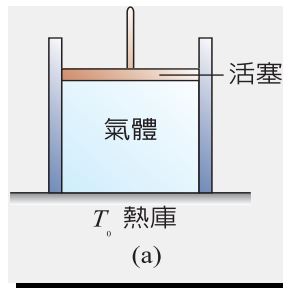


圖 15-1 (a) 氣體與熱庫成熱平衡，與大氣成機械平衡 (b) 熱力過程示意圖。

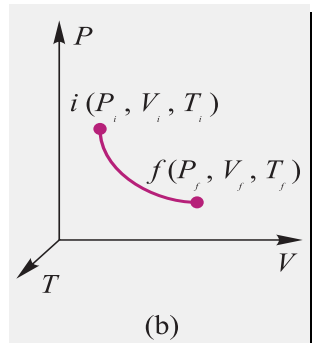
Slide 9

熱力過程

- 若以熱力變數為坐標，則熱力系統的每一個態皆可以用這種坐標空間中的一點來表示，如圖 15-1(b)
 - 假如開始時氣體的初始狀態 i (initial state，以下簡稱初態) 為以圖中之一點表示，
 - 氣體經由一些變化，狀態變為最末狀態 f (final state，以下簡稱末態)，可以圖中另一點來表示。

- 這樣的狀態的改變稱為一個熱力過程 (thermodynamic process)

圖 15-1 (b) 熱力過程示意圖。



- 圖 15-1(b) 中連接初態及末態的曲線就代表一個熱力過程。
- 在熱力過程中
 - 也許有熱量的轉移，
 - 也可能會對外界做功。
 - 不過由 i 狀態變化為 f 狀態時，系統可以經過不同的過程來完成這個變化。

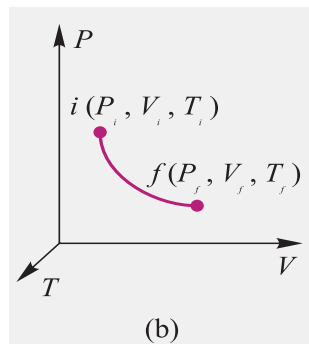


圖15-1 (b) 熱力過程示意圖。

Slide 11

- 同樣的初態與末態是可以經由不同的熱力過程來完成的。
 - 以氣體為例，如開始時氣體的溫度為 T_i ，而熱庫的溫度為 T_0 ，若溫度 T_i 比 T_0 高，則熱接觸會使氣體的溫度一直降低，等時間夠長以後，氣體會與熱庫達到熱平衡，最後的溫度 T_f 總是與熱庫的 T_0 一樣。可是要使得系統的溫度變得與熱庫的溫度 T_0 一樣。
 - 尚可用以下的方法來達成。

Slide 12

- 開始時 $T_i > T_0$ ，把氣體的活塞迅速的拉起來，使氣體的體積急速的膨脹，
- 在這一個短暫的時間中熱庫沒有足夠的時間把熱量傳給氣體，
- 則氣體原來的溫度 T_i 會在極短的時間內就急速下降到另外一個溫度 T_1 ，而且 T_1 比 T_0 還要低。但是氣體的溫度會慢慢由 T_1 回升到 T_0 。
- 在這個過程中氣體的溫度由 T_i 降溫為 T_1 ，然後又升溫到 $T_f = T_0$ 。
- 而在第一過程中氣體的溫度只有從 T_i 一直降溫到 $T_f = T_0$ ，因此可見
- 同樣的初態與末態是可以經由不同的熱力過程來完成的。

Slide 13

自由膨脹 (free expansion)

- 假如說將一隔熱的箱子分隔成兩半，其中一半是真空，另一半為氣體，中間分隔的板子上有一個可以打開的洞閥，使得氣體流到真空的那一邊，如圖 15-2 所示。

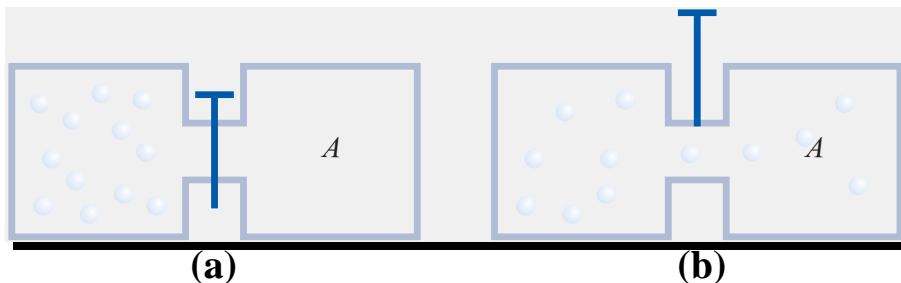


圖 15-2 氣體的自由膨脹 (a) 隔熱的箱子隔成兩半；(b) 洞口打開那一瞬間，真空的區域 A 中開始有氣體分子進入。

Slide 14

- 當洞口打開的那一瞬間，真空的區域 A 中開始有氣體分子進入。可是 A 中的氣體分子的數目 N 由零開始增加，而 N 又遠小於 N_0 （亞佛加厥常數）時則 A 中本來就無法定義溫度這個概念。
- 等到整個過程結束以後（時間夠長），則整個系統又到達熱力平衡狀態，而溫度與壓力變得有意義而且也是均勻的。

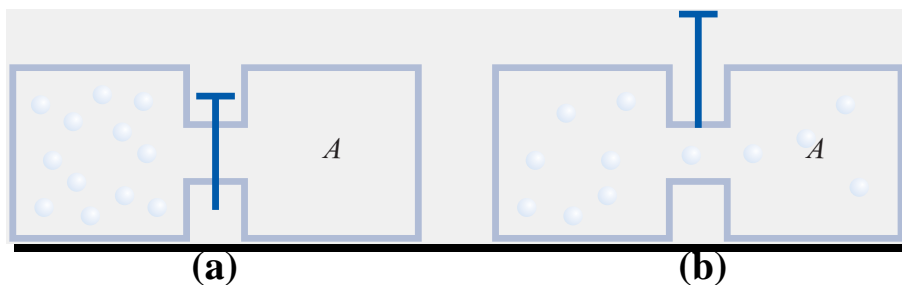


圖15-2 氣體的自由膨脹 (a) 隔熱的箱子隔成兩半；(b) 洞口打開那一瞬間，真空的區域 A 中開始有氣體分子進入。Slide 15

➤ 準靜過程 (quasi static process)

- 在本章中所有熱力過程的變化都假設以非常緩慢速度來進行，稱為準靜過程 (quasi static process)，
- 系統雖然一直都在改變，可是它幾乎都保持在熱力平衡的狀態，所以溫度、壓力等等都是有意義的。而且
- 系統中每一處的壓力、溫度都是同樣均勻的（這種情況代表系統中的每一部份都是互相維持熱力平衡）。

Slide 16

- 當氣體的狀態改變時，外界可能會對氣體做功。
 - 以圖15-1 為例，考慮當筒中的氣體已經與熱庫達到熱力平衡，所以氣體的溫度為 T_0 ，對應的體積與壓力分別為 V 與 P 。
 - 氣體的壓力當然會把活塞往外推，由於系統是處於平衡狀態，所以活塞的重量以及外面的大氣壓力會剛好把氣體的壓力抵消掉來達到平衡。

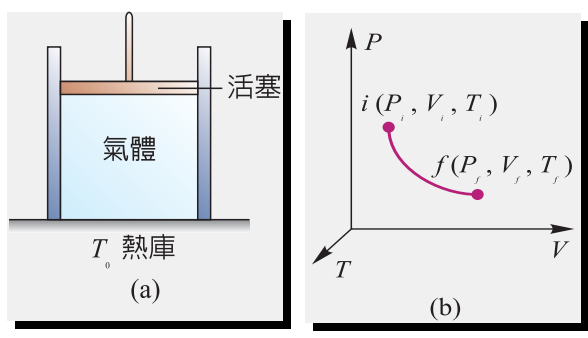


圖15-1 (a) 氣體與熱庫成熱平衡，與大氣成機械平衡 (b) 熱力過程示意圖。

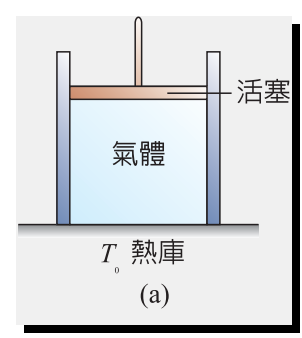
Slide 17

- 假如氣體往外推的力比外面所加的力稍微大一點（譬如說大氣壓力突然稍微變小一點）則活塞就被往上推移一個小距離 ds ，則氣體對外界所做的功為：

$$dW = F ds$$

F 為氣體對活塞所施之力，
 $F = (\text{壓力}) \times (\text{面積}) = PA$ ，
 (A 為筒子的截面積)

$$dW = F ds = PA ds = PdV$$



dV 為體積的增加量， $dV = A ds$ 。

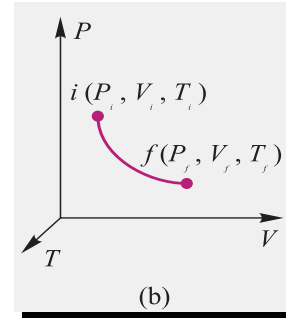
如果這個變化過程非常的緩慢，則正如前面所討論的，壓力 P 都是有意義的。

Slide 18

- 當這個過程由氣體的初態的體積為 V_i ，而改變到末態的體積為 V_f ，氣體對外界所做的功為

$$\Delta W = \int dW = \int_{V_i}^{V_f} P dV$$

(在過程中若 P 一直在改變，故 P 不能移到積分符號外面!) 在上述的過程中因為氣體一直與熱庫保持接觸而且過程又是非常的緩慢，所以氣體的溫度就是熱庫的溫度 T_0 。



Slide 19

➤ 等溫過程 (isothermal process)

如果在熱力過程中溫度一直保持為定值則該過程被稱為等溫過程 (isothermal process)。

當氣體做等溫膨脹時，則過程中的溫度一直不變。令其溫度為 T_0 ，則由理想氣體的狀態方程式可知

$$PV = nRT_0$$



$$P = \frac{nRT_0}{V}$$

$$\Delta W = \int_{V_i}^{V_f} P dV = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT_0}{V} dV = nRT_0 \int_{V_i}^{V_f} \frac{dV}{V}$$

氣體所做的功 ΔW 為



$$\Delta W = nRT_0 \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

(15-3)

Slide 20



15-1

當體積 V_i 增加一倍變成 $2V_i$ 時，求 1 莫耳空氣在 0°C 中進行等溫膨脹所做的功。

Slide 21



SOLUTIONS :

由於

$$\Delta W = nRT_0 \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

因此所做的功只與變化前後體積的比值有關，而與原來 V_i 的值無關。由題意可知

$$\frac{V_f}{V_i} = \frac{2V_i}{V_i} = 2$$

∴

$$T_0 = 273 \text{ K}$$

$$(n = 1, R = 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K})$$



$$\Delta W = nRT_0 \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

$$= (8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(273)(\ln 2) = 1.57 \times 10^3 \text{ J}$$

Slide 22

➤ **PV 圖**

- 因為 P, V, T 滿足理想氣體狀態方程式 $PV = nRT$ ，所以只要知道 P 與 V 則 T 就可以確定。
- 因此可以用 PV 圖 (**PV-diagram**) 上的一點來代表氣體的狀態。則整個過程的變化可以由 PV 圖上的一條曲線來描述，如例題15-1 的等溫過程可以用圖 15-3 來表示。

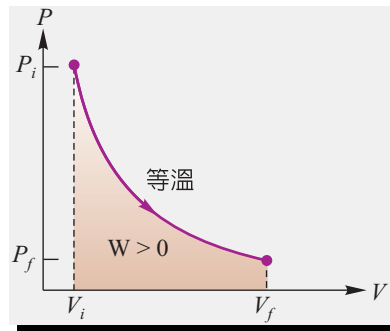


圖15-3 等溫過程

Slide 23

- 等溫過程中 $PV =$ 常數，所以代表這種過程的曲線都是雙曲線。因此，氣體若在不同溫度中做等溫膨脹時，就可用不同的雙曲線來表示（如圖 15-4）。

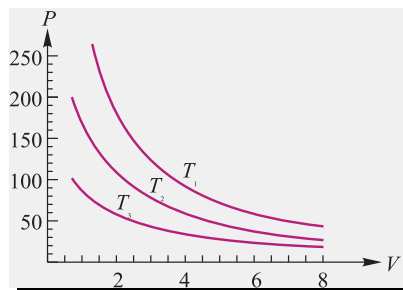


圖15-4 不同溫度的等溫過程

Slide 24

➤ 至於氣體膨脹所做的功為 $W = \int P dV$

，其對應的就是 PV 圖上的曲線底下所圍的面積，這一點可以由例題15-2來說明。

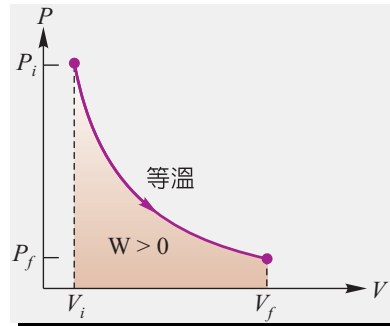


圖15-3 等溫過程

Slide 25

例 15-2

圖15-5 為氣體由狀態 A 經過 B, C, D 再回到 A 的一個過程。求氣體由 $A \rightarrow A$ 所做的功。

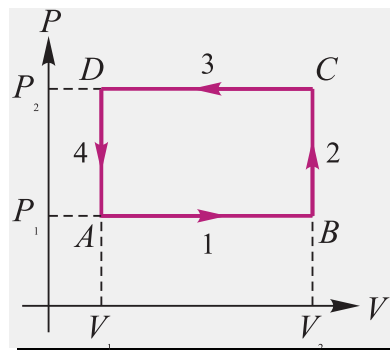


圖15-5 氣體由狀態 A 經過 B, C, D 再回到 A 的一個過程

Slide 26

🔑 SOLUTIONS :

這是四個過程合在一起的循環，我們可以分別計算每一個過程中，系統所做的功，再加總起來。令 W_1 ， W_2 ， W_3 和 W_4 分別為 $A \rightarrow B$ ， $B \rightarrow C$ ， $C \rightarrow D$ ， $D \rightarrow A$ 所做的功，則

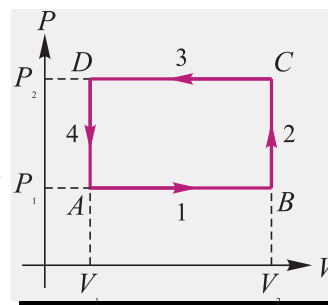
$$W_1 = \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} P_1 dV = P_1 \int_{V_1}^{V_2} dV = P_1(V_2 - V_1)$$

$$W_2 = \int_{V_2}^{V_2} P dV = 0$$

$$W_4 = 0$$

$$W_3 = \int_{V_2}^{V_1} P_2 dV = P_2(V_1 - V_2)$$

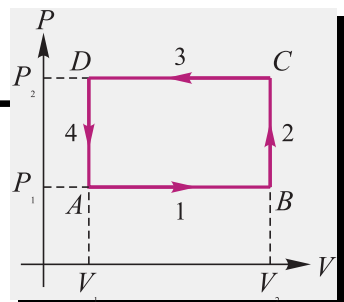
} 因為體積沒有改變



Slide 27

🔑 SOLUTIONS :

$$\begin{aligned} W &= W_1 + W_2 + W_3 + W_4 \\ &= P_1(V_2 - V_1) + P_2(V_1 - V_2) \\ &= -(P_2 - P_1)(V_2 - V_1) \end{aligned}$$



- 因為 $P_2 > P_1$ 而且 $V_2 > V_1$ ，所以 W 為負值。當所做的功為正時，則代表系統對外界做功。而做負功時就代表外界對系統做功。
- 因此本題中由 A 狀態開始而回復為 A 狀態的過程是外界對系統做功。
- 由圖中可知 $(P_2 - P_1)(V_2 - V_1)$ 就是曲線所圍的面積。因此氣體所做的功的大小可以用曲線所包的面積來表示。

Slide 28

熱力循環 (thermodynamic cycle)

- 例題 15-2 的過程是一種很特殊的過程，因為它的初態與末態都一樣。這種過程稱為熱力循環 (thermodynamic cycle)。

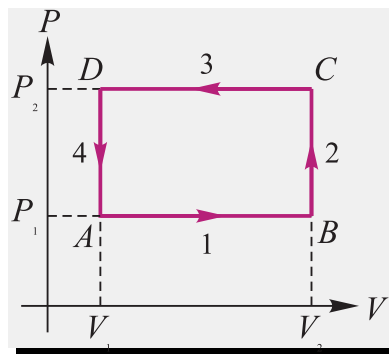


圖15-5 氣體由狀態 A 經過 B, C, D 再回到 A 的一個過程

Slide 29

等壓過程 (isobaric process)

- 利用 PV 圖很容易可以看出任何兩個狀態之間可以用不同的曲線連起來。
- 如圖 15-6 所示，狀態 A 與狀態 C 可以分別由曲線 1 與曲線 2 來連結。曲線 1 代表一個等溫過程，
- 曲線 2 是由 $A \rightarrow B$ ，然後 $B \rightarrow C$ 。由 A 變為 B，代表一個壓力維持不變的過程，這種過程稱為等壓過程 (isobaric process)。

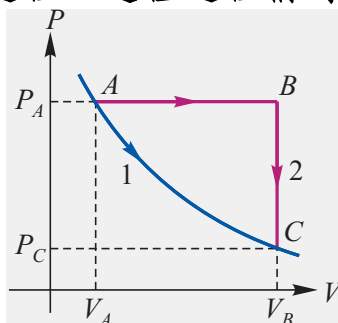


圖15-6 不同過程狀態的改變

Slide 30

等容過程 (isochoric process)

- 如圖 15-6 所示，由 B 變成 C 狀態，代表一個體積保持不變的過程，而這種過程稱為等容過程 (isochoric process)。
- 所以由 $A \rightarrow C$ 可以經過一等溫過程來完成，或者由一等壓過程再加上一等容過程來達成。

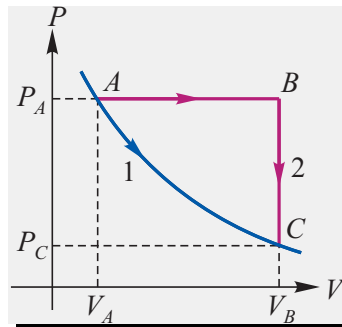


圖 15-6 不同過程狀態的改變

Slide 31

可逆過程 (reversible process)

- 因為所有非常緩慢的變化過程中的每一步驟，系統都處於熱力平衡的狀態，所以每一步就可用 PV 圖上的一點來表示。
- 因此整個過程就可以用這些點連結起來的曲線來代表。沿著這條曲線就可以正確地描述過程由初態到末態的每一步驟。
- 所以也可以沿著同樣的曲線反方向的由末態又重新回到初態。因為這種非常緩慢的過程都是可以可逆 (reversible) 進行，也就稱為可逆過程 (reversible process)。
- 所有的可逆過程都可在 PV 圖上用一條曲線來表示。

Slide 32

不可逆過程 (irreversible process)

- 當然兩個狀態之間的變化也可能是不可逆的 (irreversible) ，
- 例如氣體的自由膨脹，就是一個典型的不可逆過程 (irreversible process) 例子。如圖 15-7，當氣體由原來的體積突然擴散到一個原來是真空的區域。

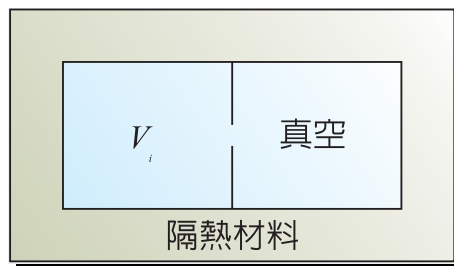


圖15-7 氣體的自由膨脹

Slide 33

- 當氣體由原來的體積 V_i 突然擴散到一個原來是真空的區域 (如圖 15-7) 最後總體積變為 V_f (整個容器的體積)，則氣體的初態為 (P_i, V_i) 而末態為 (P_f, V_f) ，它們都可以在 PV 圖上表示。
- 但是中間所發生的過程卻無法在 PV 圖上用一條曲線表示出來。這是因為在這個過程中，氣體並不是在熱力平衡狀態，因此在過程中 P 與 V 都沒有明確的意義，所以就不能用一條明確的曲線來連結初態與末態。
- 在這種情況下，當然也不知如何反向的由末態重回到初態。
- 雖然氣體自由膨脹不能在 PV 圖中用一條曲線來代表，但是初態與末態還是可以經由其他的可逆過程來連結，而且這些過程都可以用 PV 圖中的曲線來表示。

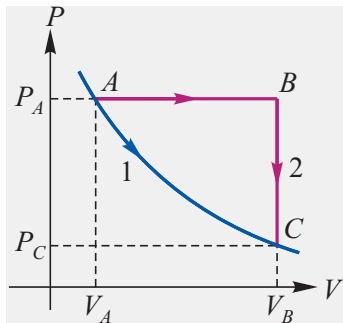
Slide 34



15-3

在圖 15-6 中考慮 1 莫耳的理想氣體 ($P_A = P_B = 2.00 \text{ atm}$, $V_A = \frac{1}{2}V_B = 1.00 \text{ L}$) 則 (a) 計算圖中 A, B, C 三點的溫度。(b) 求對應圖中兩個不同的過程對氣體所做的功。

圖 15-6 不同過程狀態的改變



Slide 35

SOLUTIONS :

(a) 因為圖 15-6 中的曲線 1 是一個等溫過程，所以 A 點與 C 點的溫度是一樣的，由理想氣體方程式可得

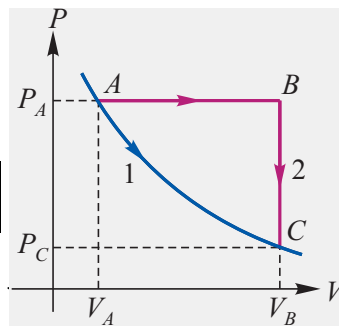
$$T_A = \frac{P_A V_A}{nR} = T_C$$

$$P_A = 2.00 \text{ atm} = 2.02 \times 10^5 \text{ N/m}^2$$

$$\Rightarrow T_A = T_C = \frac{2.02 \times 10^5 \text{ N/m}^2 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}} = 24.3 \text{ K}$$

設 B 點的溫度為 T_B ，因 $P_B = P_A$

$$\Rightarrow T_B = \frac{P_B V_B}{R} = \frac{P_A V_B}{R} = \frac{2.02 \times 10^5 \text{ N/m}^2 \times 2.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3}{8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}} = 48.6 \text{ K}$$

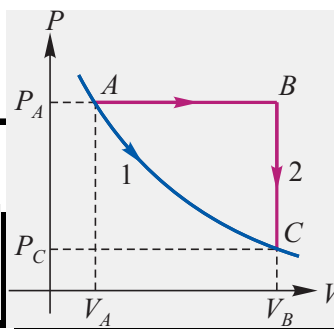


Slide 36

SOLUTIONS :

(b) 等溫過程中氣體所做的功

$$\begin{aligned} W_1 &= RT_A \ln\left(\frac{V_C}{V_A}\right) = (8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(24.3 \text{ K}) \times \ln 2 \\ &= 140 \text{ J} \end{aligned}$$



由於 W_1 是正的，因此氣體在膨脹時對外界做功。

另外的過程為等壓過程再加上一等容過程。在等容過程中 $dV=0$ ，所以不做功，因此 W_2 只與等壓過程有關：

$$\begin{aligned} W_2 &= \int_{V_A}^{V_B} P dV = P_A (V_B - V_A) \\ &= (2.02 \times 10^5 \text{ N/m}^2)(10^{-3} \text{ m}^3) = 202 \text{ J} \end{aligned}$$

Slide 37

15-2 熱力學第一定律

- 當系統與外界有溫度差時，系統經由吸熱或放熱過程，就可以改變溫度；
- 當外界對系統作功，亦即外界對系統輸入能量，也可以改變系統的溫度，因此熱也是能量的一種。
- 在考慮一個系統的能量轉變時，亦應該將熱能計算在內，方能正確地描述系統的變化。
- 系統與外界之間的熱能轉移是與過程有關的。

Slide 38

- 在自由膨脹的過程中理想氣體的溫度不會改變。
 - 這一個實驗結果可用圖 15-8 的裝置來觀察。
 - 將一個導熱良好的箱子分隔成兩半，其中一半充滿氣體而另一半真空。然後將整個箱子置於一絕熱 (adiabatic) 的水槽中，並記錄在熱平衡時的水溫 T_0 ，則氣體的溫度也應該是 T_0 。
 - 然後把中間的板子抽出讓氣體膨脹，並且觀察水及氣體的平衡溫度，則發現水及氣體的溫度都沒有改變，仍是 T_0 。

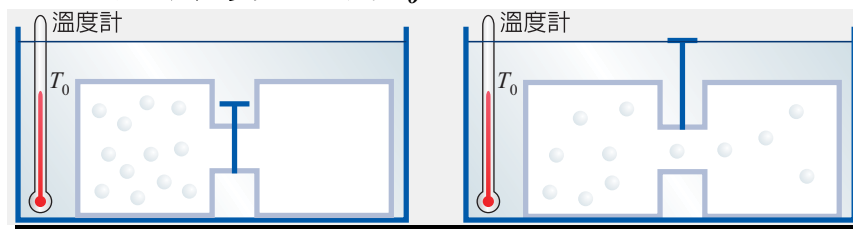


圖 15-8 理想氣體的自由膨脹，膨脹前後溫度不變的示意圖 Slide 39

- 等溫膨脹
 - 現在考慮由一個溫度也是 T_0 的熱庫與氣體交換熱能，使氣體做等溫膨脹，其體積亦如自由膨脹一樣，也由 V_1 變成 V_2 。氣體會不斷從熱庫中得到熱能以保持溫度固定（假如沒有熱庫，則在膨脹的過程中溫度會下降）。
 - 因此氣體可經由自由膨脹或者等溫膨脹來改變氣體的狀態。可是只有等溫膨脹有涉及到熱量的交換。而熱能交換的多少是視過程而定。
 - 由上面的探討可知氣體的自由膨脹過程並不牽涉到熱能的轉移，而等溫過程卻有吸熱。

Slide 40

- 在熱力學中一個系統的內部總能量就稱為內能（**internal energy**）通常以 U 來表示。
- 最簡單的系統就是氣體所組成的系統。
- 如果氣體分子之間沒有任何的作用力，則它們之間就不會有位能，所以這個系統的內能 U 就是所有分子對其質心的動能，也就是我們在第 6 章中所稱的內動能的總和：

$$U = \frac{1}{2} m_1 v_1^2 + \frac{1}{2} m_2 v_1^2 + \dots = \frac{1}{2} \sum_i m_i v_i^2$$

式中的 Σ 是代表對所有分子求總和的符號。其中第 I 個分子的質量為 m_i ，它對質心的速度為 v_i 。

Slide 41

- 當外界對系統做功或者提供熱能時，內能會改變。如果系統由狀態 1 變為狀態 2，則內能的增加量為：

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

這個內能的增加量 ΔU 應該是來自外界對它所做的功或者有熱能由外界流進來，所以

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W \quad (15-6)$$

- 上式就是熱力學第一定律的敘述：
 - 一系統的內能增加量等於系統所吸收的熱能減去系統對外界所做的功。
 - 其實它就是包括熱能在內的能量守恆定律。
- 一般系統對外界做功 ΔW 取為正值，而外界對系統所做功 ΔW 取為負值；同樣的，系統由外界吸收熱量 ΔQ 取為正值，而系統放出熱量至外界 ΔQ 取為負值。 Slide 42

- 我們曾經討論，理想氣體若分別進行自由膨脹過程及等溫準靜過程，雖然具有相同的初態及末態，但是所吸收的熱能不同，也就是說，
 - 熱力系統熱能的變化與過程有關。
 - 我們也知道熱力系統所做之功也與過程有關。
- 然而，實驗顯示，內能的變化量與過程無關，內能完全由狀態的熱力變數所決定，這種性質也常被敘述為內能是狀態的函數。以數學式表示

$$U = U(P, V, T)$$

易言之，上式是說明，內能一般而言是 P, V, T 等狀態變數的函數。

Slide 43



例 15-4

在圖15-9的 PV 圖中，系統經過一個循環過程由 A 狀態回到 A 狀態，如果在 $A \rightarrow B$ 過程中系統吸了 200 J 的熱，而 $B \rightarrow C$ 過程中系統放出 400 J 的熱。求：(a) 在 $A \rightarrow B$ 過程中氣體內能的變化。(b) 從 $A \rightarrow D \rightarrow C$ 過程中系統吸熱或是放熱？其值為何？

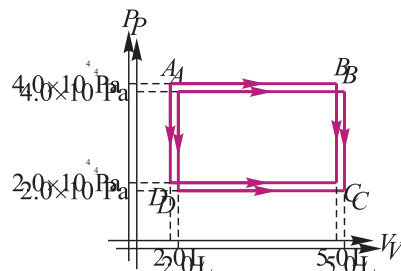


圖 15-9 PV 圖

Slide 44

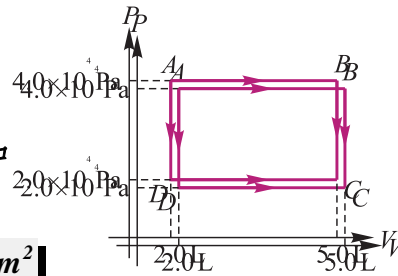
SOLUTIONS :

(a) 設 $A \rightarrow D \rightarrow C$ 為過程 1, $A \rightarrow B \rightarrow C$ 為過程 2。由熱力學第一定律知

$$\Delta U = U_B - U_A = \Delta Q - \Delta W$$

在吸熱過程中 ΔQ 為正數，
所以 $\Delta Q = 200\text{J}$ 而這個過程中
壓力為定值，

$$P = 4.0 \times 10^4 \text{ Pa} = 4.0 \times 10^4 \text{ N/m}^2$$



$$\Delta W = \int_{V_A}^{V_B} P dV = (4.0 \times 10^4 \text{ N/m}^2)(5.0 - 2.0) \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 120 \text{ J}$$

$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W = 200 \text{ J} - 120 \text{ J} = 80 \text{ J}$$

Slide 45

SOLUTIONS :

(b) 系統由過程 1 從 A 到 C 狀態其內能變化為

$$\Delta U_1 = U_C - U_A$$

由熱力學第一定律可知

$$\Delta U_1 = \Delta U_2 = \Delta Q_1 - \Delta W_1$$

U_1 可以經由 $A \rightarrow B \rightarrow C$ 過程來計算。

$$\Delta U_1 = \Delta U_2 = \Delta Q_2 - \Delta W_2$$

依題意

$$\Delta Q_2 = 200 \text{ J} - 400 \text{ J} = -200 \text{ J}$$

Slide 46

🔑 SOLUTIONS :

在過程 2 中只有 $A \rightarrow B$ 過程，系統才有做功， $B \rightarrow C$ 過程因為體積不變而沒有做功。所以 ΔW_2 等於 (a) 中的 ΔW :

$$\Delta W_2 = \Delta W = 120 \text{ J}$$

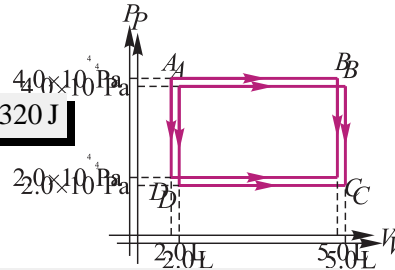
$$\Delta U_1 = \Delta Q_2 - \Delta W_2 = -200 \text{ J} - 120 \text{ J} = -320 \text{ J}$$

在過程 1 中的 ΔW_1 只有 $D \rightarrow C$ 過程才有做功

$$\Delta W_1 = \int_{v_D}^{v_C} P dV = (2.0 \times 10^4 \text{ N/m}^2)(5.0 - 2.0) \times 10^{-3} \text{ m}^3 = 60 \text{ J}$$

$$\Delta Q_1 = \Delta U_1 + \Delta W_1 = (-320 \text{ J}) + (60 \text{ J}) = -260 \text{ J}$$

因為 $\Delta Q_1 < 0$ ，所以 $A \rightarrow D \rightarrow C$ 的過程是一個放熱過程



Slide 47

15-3 理想氣體的內能與比熱

- 理想氣體是討論熱力學觀念的一個非常有用的系統。
- 所謂理想氣體就是假設氣體分子的大小可以略去，而且分子間並沒有作用力。真正的分子都有大小，並且彼此間也會有作用力，
- 處理真正的氣體系統時，常可把它近似為一個理想氣體系統：當在氣體的密度不高時，分子間的平均距離都很大，所以分子間的作用力因距離大而變得很弱，再加上因氣體分子分布非常稀疏的緣故，氣體分子本身的體積與容器體積相比，可以忽略。
- 低密度的氣體可近似為理想氣體。

Slide 48

理想氣體的狀態方程式

- 若以氣體的分子數 N 來表示，則理想氣體的狀態方程式也可表示為：

$$PV = nRT = \frac{N}{N_0} RT = NkT$$

上式中 N_0 為亞佛加厥數，而 $k = \frac{R}{N_0} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ ， k 稱為波茲曼常數（**Boltzmann constant**）。

$$P = \frac{NkT}{V} = \rho kT \quad (15-9)$$

其中 $\rho = \frac{N}{V}$ 為分子數密度（number density of molecules）（不是質量密度）。

Slide 49

理想氣體的狀態方程式

∴ $P = \frac{NkT}{V} = \rho kT \quad (15-9)$

➔ $\rho = \frac{P}{kT}$

- 所以 ρ 很小的條件對應的是低壓力或高溫度。
- 對於真正的氣體而言，如果它的溫度非常的高或者壓力非常低時就可以將其視為理想氣體。

Slide 50

絕熱過程 (adiabatic process)

- 當一個過程中系統與外界不交換熱量，則稱為絕熱過程 (adiabatic process)。
- 現在重新考慮氣體的自由膨脹過程，並且假設氣體的容器是用隔熱材料來製成。因此氣體與外界並無熱量的交換。在絕熱過程中 $\Delta Q = 0$ ，所以熱力學第一定律為：

$$\Delta U = -\Delta W$$

- 且因為自由膨脹是不做功的，所以 ΔW 為零。在這個情況下 $\Delta U = 0$ ，也就是說內能並沒有改變，但是狀態卻有改變，整個膨脹過程體積 V_1 由變大為 V_2 。

Slide 51

理想氣體的內能

- 在自由膨脹前後理想氣體的溫度保持不變，因此

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = nRT$$

由理想氣體狀態方程式得出理想氣體的狀態可以只用兩個變數就足以描述，因此內能這個狀態函數就可以用 $U(P, V)$ 或 $U(T, V)$ 來表示，

- 現在我們選擇 T, V 兩個變數，亦即 $U = U(T, V)$ 。由上述的討論，我們知道當氣體經自由膨脹由初態變為末態時，溫度不變，而且內能也不變，所以

$$U(T, V_1) = U(T, V_2)$$

表示 U 與體積無關。因此，得下列結論：理想氣體的內能只是溫度的函數，與體積無關， $U = U(T)$ 。

Slide 52

理想氣體的比熱

- 氣體的體積與壓力都會隨著溫度的增加而有大的改變，所以固定體積或者固定壓力來加熱就代表兩個不同的加熱過程。
- 莫耳定容比熱 c_v ，是將一莫耳氣體的體積固定來加熱，這樣子測到的比熱稱為莫耳定容比熱 c_v (**molar specific heat at constant volume**)，因為這個實驗只需要將氣體填充在一個密封的容器中加熱即可（將容器的體積的膨脹忽略掉）。
- 莫耳定壓比熱 c_p (**molar specific heat at constant pressure**)，在測量時是將一莫耳氣體加熱並保持在過程中壓力不變。

Slide 53

莫耳定容、定壓比熱

- 在等容的過程中，因為 $dV = 0$ ，所以系統所做的功 $P dV$ 為零，因此所吸收的熱量完全變成氣體的內能。
 - 令莫耳定容比熱為每莫耳的氣體每升高 1 K 所需要的熱量，則 n 莫耳的理想氣體溫度升高 dT 時所需要的熱量 dQ 為：
$$dQ = n c_v dT$$
- 且由於在等容過程中所做的功為零，因此內能的增加量 dU 為：
$$dU = dQ \quad \Rightarrow \quad dU = n c_v dT$$
- 當考慮定壓比熱時，溫度升高量為 dT ，則系統所吸收的熱量為
$$dQ = n c_p dT$$

Slide 54

- 在加熱的過程中，因為壓力維持一定，溫度升高則導致體積變大，所以系統會對外界做功，由熱力學第一定律可得：

$$dU = dQ - PdV = nc_p dT - PdV \quad (15-16)$$

為了整理 (15-16) 式，先對 $PV = nRT$ 求微分

$$\begin{aligned} d(PV) &= VdP + PdV \\ &= d(nRT) \\ &= nR dT \end{aligned}$$

可是因為這是等壓過程，所以 $dP = 0$ 則上式為

$$P dV = nR dT$$

$$dU = nc_p dT - nR dT$$

$$nc_p dT = dU + nR dT \quad (15-18)$$

Slide 55

- 由於理想氣體的內能只是溫度的函數，所以如果將理想氣體的溫度由 T 變為 $T + dT$ ，則不管是等容或等壓過程，都是一樣的，即 $dU = nc_v dT$ 。所以將此一結果代入 (15-18) 式中，即得：

$$nc_p dT = nc_v dT + nR dT$$

$$c_p = c_v + R \quad (15-19)$$

- 因為理想氣體常數 R 是一個正數，所以 (15-19) 式的結果證明 c_p 必大於 c_v 。其中的道理並不難了解，
- 因為在等壓過程中將氣體升溫時，還必須對外界做功，因此除了將氣體加熱所需要的熱量以外，還要額外的吸收更多的熱量來做功。所以 c_p 當然會比 c_v 來得大。

Slide 56

➤ (15-19) 式是理想氣體在任何溫度 T 的 c_p 與 c_v 之間的關係，這個式子的實驗結果可以由表15-1 的數據來驗證。

表 15-1

氣體	c_v (J/mol·K)	c_p (J/mol·K)	$R = c_p - c_v$
氦 (He)	12.47	20.78	8.31
氬 (Ar)	12.47	20.78	8.31
氮 (N ₂)	20.76	29.07	8.31
氧 (O ₂)	20.85	29.17	8.31
二氧化碳 (CO ₂)	28.46	36.94	8.49
二氧化硫 (SO ₂)	31.39	34.60	8.98

Slide 57

- 由表 15-1 可知，不同氣體的 c_v 會有不同的值，這是因為分子是有結構的。例如
- 氦 (He) 和氬 (Ar) 是惰性氣體，其分子只有一個原子組成，也就是所謂的單原子氣體 (**monatomic gas**)；而
 - 氮 (N₂) 和氧 (O₂) 的分子則由兩個原子組成又稱為雙原子氣體 (**diatomic gas**)；
 - 當分子由多於兩原子所組成時則稱為多原子氣體 (**polyatomic gas**)。
- 如果形成氣體分子的原子數一樣，則對應的 c_v 都一樣。
- He 與 Ar 的 c_v 為 12.47 J/mol·K 而 O₂ 與 N₂ 的 c_v 都是 20.8 J/mol·K。
 - 這是理想氣體的特徵之一。

Slide 58

- 當用分子的運動來描述理想氣體時，則可以推導出單原子氣體的內能為

$$U = \frac{3}{2}nRT \quad \rightarrow \quad dU = \frac{3}{2}nR dT$$

與 (15-14) 式比較可得單原子理想氣體的定容比熱為

$$C_v = \frac{3}{2}nR$$

或者每一莫耳的定容比熱為 c_v

$$c_v = \frac{3}{2}R$$

因為 c_v 只與理想氣體常數 R 有關。因此理想氣體的比熱 c_v 或 c_p 都與溫度無關。

Slide 59

- 所以對單原子氣體而言，

$$c_p = c_v + R = \frac{3}{2}R + R = \frac{5}{2}R \quad (15-23)$$

代入 $R = 8.31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$ 即得

$$\begin{aligned} c_v &= 12.47 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \\ c_p &= 20.78 \text{ J/mol}\cdot\text{K} \end{aligned}$$

這兩個理論值與表 15-1 中的單原子氣體的實驗值非常的一致。

- 如果再進一步考慮雙原子氣體的 c_v 與 c_p 則由分子運動的討論可以證明

$$c_v = \frac{5}{2}R \quad , \quad c_p = \frac{7}{2}R \quad (15-24)$$

Slide 60



例 15-5

對 1 莫耳的理想氣體，考慮若經圖 15-10 中的 $A \rightarrow B \rightarrow C$ 的過程。(a) 求 $A \rightarrow B$ 過程中系統所吸的熱量。(b) 求 $A \rightarrow B \rightarrow C$ 過程中氣體所做的功。(c) 求 C 點的內能。

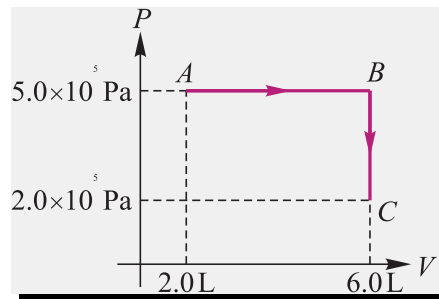


圖 15-10

Slide 61

SOLUTIONS :

(a) 由熱力學第一定律 $\Delta U = \Delta Q - \Delta W$ 可知

$$\Delta U = U_B - U_A = \Delta Q - \int_{V_A}^{V_B} P dV \quad \Rightarrow \quad \Delta Q = \Delta U + \int_{V_A}^{V_B} P dV$$

因為 n 莫耳理想氣體的內能為 $U = \frac{3}{2}nRT$ ，在本題中
莫耳數 $n = 1$ 則 $U = \frac{3}{2}RT$

$$\Rightarrow \Delta U = \frac{3}{2}R(T_B - T_A)$$

$$\therefore PV = nRT$$

$$\Rightarrow T = \frac{PV}{R}$$

$$\Rightarrow \Delta U = \frac{3}{2}(P_B V_B - P_A V_A)$$

Slide 62

SOLUTIONS :

在本題中 $A \rightarrow B$ 過程為等壓過程，即 $P_A = P_B$ 。因此

$$\Delta U = \frac{3}{2} P_A (V_B - V_A)$$

在這個等壓過程中所做的功為：

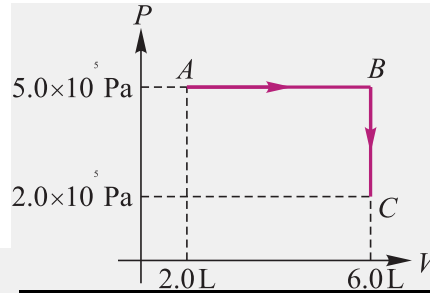
$$\int_{V_A}^{V_B} P dV = P_A (V_B - V_A)$$

$$\Delta Q = \Delta U + \int_{V_A}^{V_B} P dV$$

$$= \frac{5}{2} P_A (V_B - V_A)$$

$$= \frac{5}{2} (5.0 \times 10^5 \text{ N/m}^2) (6.0 - 2.0) \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$= 5.0 \times 10^3 \text{ J}$$

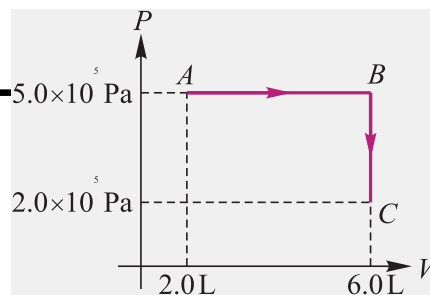


因為 Q 是正值。所以 $A \rightarrow B$ 過程中系統吸熱。

Slide 63

SOLUTIONS :

(b) 在 $A \rightarrow B \rightarrow C$ 過程中因 $B \rightarrow C$ 過程為等容過程，因此這一部份的過程系統並沒有做功，則



$$\Delta W = \int_{V_A}^{V_B} P dV = P_A (V_B - V_A)$$

$$= (5.0 \times 10^5 \text{ N/m}^2) (6.0 - 2.0) \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$= 2.0 \times 10^3 \text{ J}$$

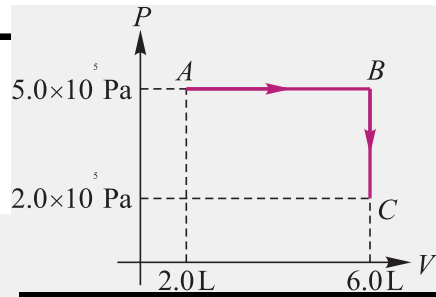
$W > 0$ ，所以氣體對外界做功。

Slide 64

SOLUTIONS :

(c) 在 C 狀態的內能為

$$\begin{aligned}
 \rightarrow U &= \frac{3}{2}RT_C = \frac{3}{2}R\left(\frac{P_C V_C}{R}\right) \\
 &= \frac{3}{2}(2.0 \times 10^5 \text{ N/m}^2)(6.0 \times 10^{-3} \text{ m}^3) \\
 &= 1.8 \times 10^3 \text{ J}
 \end{aligned}$$



Slide 65

15-4 氣體動力論與理想氣體的內能

- 除了溫度以外，氣體的壓力 P 也是可以用氣體分子的運動來推導，
- 考慮將氣體放在一個立方體的容器當中，假設該容器的體積為 V (如圖15-11)，則在容器中的每個分子會向各方向運動，而且有各種不同速率，這些分子之間可以互相碰撞，也可以與容器的器壁做彈性碰撞。

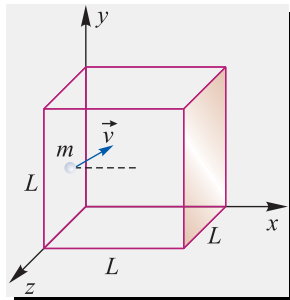


圖15-11

Slide 66

- 由圖中可知當分子與器壁碰撞時，則碰撞前後分子的動量只有垂直於器壁的分量會有改變。如果器壁為 yz 平面，則 $\Delta \vec{p}$ 只有 x 方向的分量：

$$\Delta p_x = p_x - p_{x_0} = -mv_x - (mv_x) = -2mv_x$$

如果平均時間內，分子就與器壁碰撞一次，則器壁所受的力為：

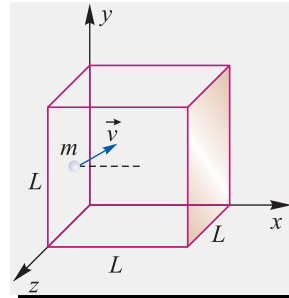
$$F_x = \frac{-\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{\Delta t}$$

假如只有一個分子在容器中運動，而且這個分子只有方向的速度 v_x ，則上述的平均時間可計算為：

$$\Delta t = \frac{2L}{v_x}$$

其中 L 為容器的邊長，所以容器所受的力為

$$F_x = \frac{-\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{2L/v_x} = \frac{mv_x^2}{L}$$



Slide 67

- 推廣到 N 個分子的情形。將每一個分子對器壁的力全部加起來就是器壁所受的總力：

$$F_x = \frac{1}{L} (mv_{x1}^2 + mv_{x2}^2 + mv_{x3}^2 + \dots + mv_{xN}^2)$$

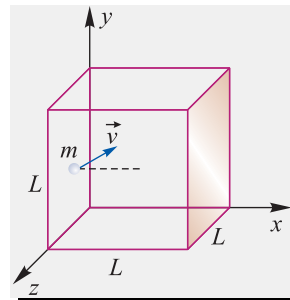
在上式中已經假設每一個分子的質量都一樣，是第 i 個分子在 x 方向的速度，則這個器壁上的壓力為 F_x 除以面積 L^2 ：

$$P = \frac{F}{A} = \frac{F_x}{L^2} = \frac{m}{L^3} \sum_i v_{xi}^2$$

現在用一個平均的值來表示

$$\overline{v_x^2} \equiv \frac{1}{N} \sum_i v_{xi}^2$$

$$P = \frac{m}{L^3} N \overline{v_x^2}$$



Slide 68

由於氣體中的分子可往各方向的運動，並且它們之間有多次的碰撞，因此平均起來會使得每一個方向都相同，所以

$$\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$$

$$\overline{v^2} = \overline{v_x^2} + \overline{v_y^2} + \overline{v_z^2} = 3\overline{v_x^2}$$

$$\overline{v_x^2} = \frac{1}{3}\overline{v^2}$$

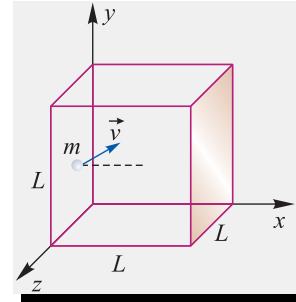
$$P = \frac{m}{L^3} N \frac{\overline{v^2}}{3} = \frac{N}{3V} (m\overline{v^2})$$

$$PV = \frac{1}{3} N(m\overline{v^2})$$

∴

$$PV = NkT$$

$$kT = \frac{1}{3} m\overline{v^2}$$



Slide 69

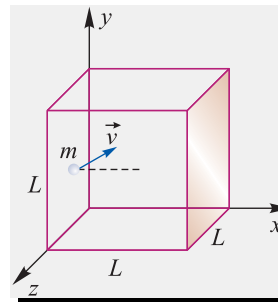
現在把 $m\overline{v^2}$ 用每一個分子平均動能 E_k 來表示

$$E_k = \frac{1}{2} m\overline{v^2}$$

$$E_k = \frac{1}{2} m\overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

(15-38)

也就是說每一分子的平均動能就是 $3/2 kT$ ，這一個關係就將分子的平均動能與溫度聯繫起來。



➤ 將所有分子的動能全部加總即得理想氣體的總能量 U ：

$$U = \sum_i \frac{1}{2} m v_i^2 = \frac{1}{2} m N \overline{v^2}$$



$$U = N \left(\frac{1}{2} m \overline{v^2} \right) = \frac{3}{2} N k T \quad (15-39)$$

這個證明也證實了理想氣體的內能與體積無關的事實

Slide 70

- 考慮雙原子分子或者多原子分子的氣體時，則分子還可以有振動以及轉動，在處理這些氣體的內能時就需要將這些能量也一併考慮才能獲得正確的結果。
- 以雙原子分子氣體而言，如果考慮轉動，則內能為

$$U = \frac{5}{2} NkT$$

如果再加上振動，則內能為

$$U = \frac{7}{2} NkT$$

由 (15-39) 式可知

$$\frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

$$\overline{v^2} = \frac{3kT}{m}$$

利用這個關係式，可定義一個分子的方均根速度 v_{rms} ，它是由 (15-42) 式開方而得：

$$v_{rms} \equiv \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (15-43)$$

Slide 71



例 15-6


求一個氧分子在室溫 (300 K) 的平均平移動能，並求其對應的方均根速度。

Slide 72

 SOLUTIONS :

$$\therefore \left\{ \begin{array}{l} U = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{2} \times 1.38 \times 10^{-23} \times 300 = 2.07 \times 10^{-23} \text{ J} \\ \text{氧分子的質量 } m : \\ m = \frac{32.0 \text{ g/mol}}{6.02 \times 10^{23} \text{ 個/mol}} = 5.32 \times 10^{-26} \text{ kg} \end{array} \right.$$

由 (15-43) 式可知 $v_{rms} = \sqrt{\frac{3kT}{m}}$

 $v_{rms} = \sqrt{\frac{3(1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(300 \text{ K})}{5.32 \times 10^{-26} \text{ kg}}} = 483 \text{ m/s}$

Slide 73