

熱力學

2. 氣體動力論 (The Kinetic Theory of Gases)

由前面討論，加熱到一物理系統變成系統之內能，系統若無相變化，溫度會上升，故知內能是溫度的函數，至於是何種函數則和所討論的物理系統特性有關，可能很複雜，參數也很多。這裡我們討論一簡單的多粒子系統---理想氣體，探究溫度與內能之物理內涵。

2.1 理想氣體(Ideal Gases)之動力學模型

2.2 氣體分子之速度分布

2.3 自由度與莫耳比熱(Degree of Freedom and Molar Specific Heats)

* * 有關波茲曼分布函數

中興大學物理系孫允武

1

熱力學

理想氣體(Ideal Gases)之動力學模型

模型：

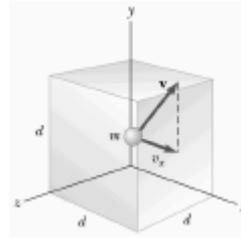
1. 數大(large number)---以莫耳(mole)為單位
1 mole分子含一Avogadro's number (N_A)= 6.02×10^{23} 個數的分子
2. 連續且隨機的運動(continual motion)
3. 全同之幾何點且具相同質量 m (identical particles---geometric points with equal mass m)
4. 非常短程之作用力(short-range interaction)且為彈性碰撞(elastic collision)
5. 遵守牛頓力學

中興大學物理系孫允武

2

熱力學

考慮 N 個氣體分子 $1, 2, 3, \dots, N$
 速度各為 $\mathbf{v}_1, \mathbf{v}_2, \mathbf{v}_3, \dots, \mathbf{v}_N$
 在一個 $L \times L \times L$ 的盒子中
 假設系統不受外力，我們可選擇座標系統（質心座標系）使平均速度為零。



即
$$\sum_i \mathbf{v}_i = 0$$

第 i 個粒子兩次撞擊同一器壁（斜線部分）間之時間為

$$\Delta t = \frac{2L}{v_{xi}}$$

中興大學物理系孫允武

3

熱力學

其動量變化為

$$\Delta p_{xi} = (-mv_{xi}) - (mv_{xi}) = -2mv_{xi}$$

（彈性碰撞）

平均器壁作用在此粒子的力為

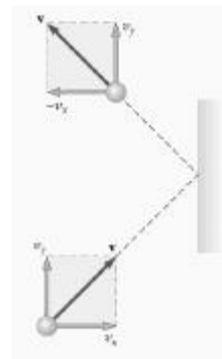
$$F_{xi} = \frac{\Delta p_{xi}}{\Delta t} = -\frac{mv_{xi}^2}{L}$$

所有粒子作用在器壁之力為

$$-\sum_i F_{xi} = -\sum_i \left(-\frac{mv_{xi}^2}{L}\right) = \sum_i \left(\frac{mv_{xi}^2}{L}\right)$$

壓力為

$$p = \sum_i \left(\frac{mv_{xi}^2}{L}\right) / L^2 = \sum_i \left(\frac{mv_{xi}^2}{L^3}\right) = \left(\sum_i mv_{xi}^2\right) / V$$



中興大學物理系孫允武

4

熱力學

定義 $\overline{v_x^2} = \frac{\sum_{i=1}^N v_{xi}^2}{N}$ 又 $\overline{v_x^2} = \overline{v_y^2} = \overline{v_z^2}$
(空間等向性isotropic)

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

$$p = \left(\sum_i m v_{xi}^2 \right) / V = N \overline{v_x^2} m / V = N m \overline{v^2} / 3V$$

盒子內氣體分子位移運動的總動能

$$E = \sum \frac{1}{2} m v_i^2 = N \cdot \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} pV$$

中興大學物理系孫允武

5

熱力學

由理想氣體狀態方程式 (由實驗得到)

$$pV = NkT = nRT$$

$n = N/N_A$ 莫耳數

$k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ Boltzmann constant (波茲曼常數)

$R = 8.31 \text{ J/mol K}$ gas constant (氣體常數)

$$= kN_A$$

我們可以得到

$$E = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT$$

或平均一個氣體分子的移動動能(translational kinetic energy)為

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

中興大學物理系孫允武

6

熱力學

小結：

1. 氣體分子的平均移動動能和溫度成正比，和氣體分子之質量無關。
2. 溫度T愈高，系統分子之隨機運動之動能愈大，內能愈高。
3. $E=3NkT/2$ 中之“3”是從運動空間的維數來的。

中興大學物理系孫允武

7

熱力學

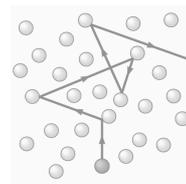
氣體分子之速度分布

均方根速率(root-mean-square speed) v_{rms}

$$v_{\text{rms}} \equiv \sqrt{v^2}$$

$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3kT}{m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$M=N_A m$ 分子量



SOME MOLECULAR SPEEDS AT ROOM TEMPERATURE (T = 300 K)

GAS	MOLAR MASS (10^{-3} kg/mol)	v_{rms} (m/s)
Hydrogen (H ₂)	2.02	1920
Helium (He)	4.0	1370
Water vapor (H ₂ O)	18.0	645
Nitrogen (N ₂)	28.0	517
Oxygen (O ₂)	32.0	483
Carbon dioxide (CO ₂)	44.0	412
Sulfur dioxide (SO ₂)	64.1	342

中興大學物理系孫允武

8

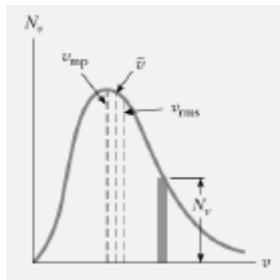
熱力學

在固定溫度的氣體系統，並非所有分子之移動速率均相同，而是依照所謂Maxwell-Boltzmann speed distribution function 分布：

$$P(v) = 4p \left(\frac{M}{2pRT} \right)^{3/2} v^2 e^{-Mv^2/2RT} \quad (\text{單位：s/m})$$

$P(v)dv$ 代表在速率範圍 v 和 $v+dv$ 間發現氣體分子的機率。

$$\int_0^{\infty} P(v)dv = 1$$



$$N_v = P(v)N$$

中興大學物理系孫允武

9

熱力學

rms speed

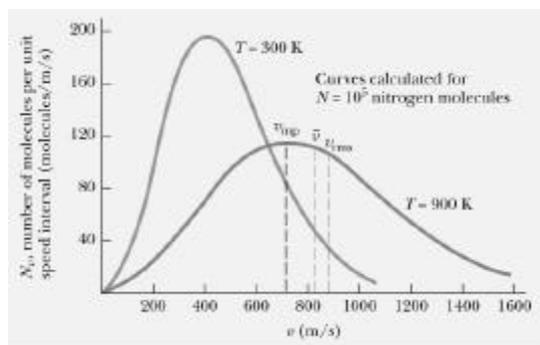
$$v_{\text{rms}} = \sqrt{3kT/m} = 1.73\sqrt{kT/m}$$

Average speed

$$\bar{v} = \sqrt{8kT/p\pi m} = 1.60\sqrt{kT/m}$$

Most probable speed

$$v_{\text{mp}} = \sqrt{2kT/m} = 1.41\sqrt{kT/m}$$



$$\left. \frac{dP(v)}{dv} \right|_{v=v_{\text{mp}}} = 0,$$

$$\bar{v} = \int_0^{\infty} vP(v)dv$$

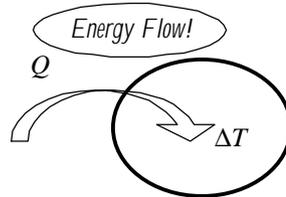
$$v_{\text{rms}} > \bar{v} > v_{\text{mp}}$$

中興大學物理系孫允武

10

熱力學

自由度與莫耳比熱(Degree of Freedom and Molar Specific Heats)



$$\text{熱容 } C = Q/\Delta T$$

$$\text{莫耳比熱(molar specific heats)} = C/n = C = Q/n\Delta T$$

加熱（能量）到一個系統時，和系統所受到的約束（constraint）有關，例如

容量（體積）固定

定容比熱 C_V

壓力固定

定壓比熱 C_P

中興大學物理系孫允武

11

熱力學

定容過程 ($\Delta V = 0$) 時，氣體壓力不對外做功，而定壓過程 ($P = \text{constant}, \Delta V \neq 0$) 則有對外做功 ($P\Delta V \neq 0$)。一般而言 $C_P > C_V$ 。故在定容過程時 $Q = \Delta E$ (內能變化)

$$C_V = \frac{\Delta E}{\Delta T} \rightarrow \frac{dE}{dT}$$

對於理想氣體

$$E = \frac{3}{2} NkT = \frac{3}{2} nRT$$

其莫耳定容比熱（應和氣體種類、質量無關）

$$C_V = \frac{dE}{ndT} = \frac{3}{2} R$$

中興大學物理系孫允武

12

熱力學

實驗上發現：單原子氣體 $C_V/R \sim 1.50$
 雙原子分子 $C_V/R \sim 2.50$? ? ? ?

MOLECULE	EXAMPLE	C (J/mol K)
Monatomic	Ideal	$\frac{3}{2}R = 12.5$
	Real	He 12.5
	Real	Ar 12.6
Diatomic	Ideal	$\frac{5}{2}R = 20.8$
	Real	N ₂ 20.7
	Real	O ₂ 20.8
Polyatomic	Ideal	$3R = 24.9$
	Real	NH ₄ 29.0
	Real	CO ₂ 29.7

中興大學物理系孫允武

13

熱力學

原因在於討論理想氣體模型時，我們並未考慮氣體分子的結構，對於雙原子（或多原子）分子，分子的轉動動能也是內能的一部份。

Theorem of the equipartition of Energy (Maxwell)

Every kind of molecule has a certain number f of degrees of freedom, which are independent ways in which the molecule can store energy. Each such degree of freedom has associated with it---on average---an energy of $kT/2$ per molecule (or $RT/2$ per mole).

每一個獨立的運動模式稱為一自由度(degree of freedom)，內能和能夠儲存能量的自由度有關。

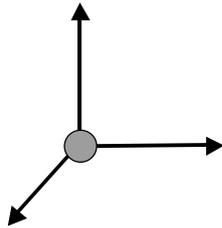
中興大學物理系孫允武

14

熱力學

單原子分子：

$$\frac{E}{N} = \frac{3}{2}kT = \frac{1}{2}m\overline{v_x^2} + \frac{1}{2}m\overline{v_y^2} + \frac{1}{2}m\overline{v_z^2}$$



$$\frac{kT}{2} \quad \frac{kT}{2} \quad \frac{kT}{2}$$

有三個自由度，即 $f=3$

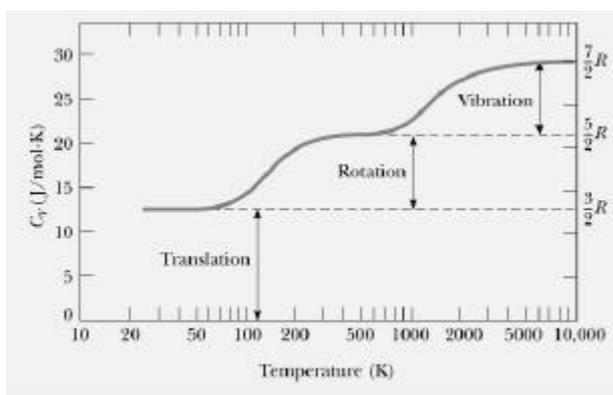
$$E = \frac{3}{2}NkT = \frac{3}{2}nRT$$

中興大學物理系孫允武

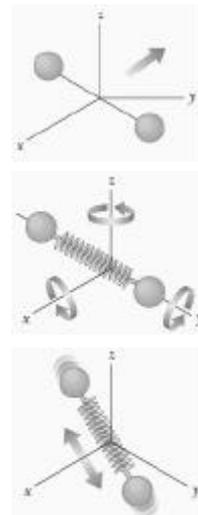
15

熱力學

雙原子分子：



H₂



中興大學物理系孫允武

16

熱力學

考慮通過質心之三個旋轉軸

質心平移運動動能：

$$\frac{1}{2} m \overline{v_x^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_y^2} + \frac{1}{2} m \overline{v_z^2}$$

有三個自由度

以通過質心旋轉軸之旋轉運動動能：

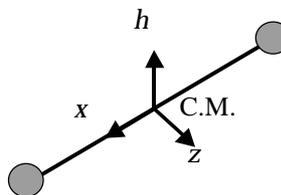
$$\frac{1}{2} I_x \overline{\omega_x^2} + \frac{1}{2} I_z \overline{\omega_z^2} + \frac{1}{2} I_h \overline{\omega_h^2}$$

其中 $I_x \sim 0$ ，故旋轉運動僅兩個自由度能儲存能量

故 $f=5$ ，即

$$\frac{E}{N} = \frac{5}{2} kT$$

$$C_V = \frac{5}{2} R$$

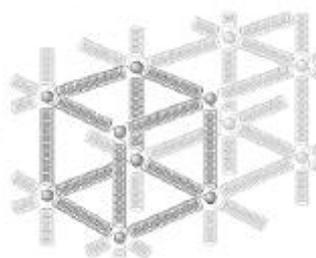
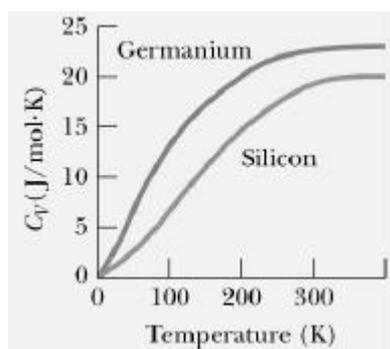


中興大學物理系孫允武

17

熱力學

對於立方晶格的固體，其原子獨立運動的模式包括三個方向的動能及彈力位能，故總自由度為6， $C_V=3R$ （杜龍-柏第定律，Dulong-Petit Law）



中興大學物理系孫允武

18

熱力學

** 有關波茲曼分布函數

先從在重力場中達到靜力平衡的氣體看起：

$$PA - (P + dP)A = mgn_v A dy$$

$$dP = -mgn_v dy \quad n_v = N/V$$

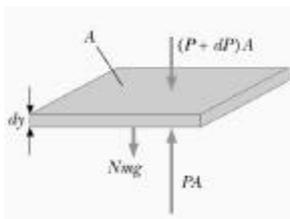
$$P = n_v kT \quad \text{假設 } T \text{ 固定}$$

$$\frac{dn_v}{n_v} = -\frac{mg}{kT} dy$$

$$n_v(y) = n_0 e^{-\frac{mg}{kT} y} \quad \text{Law of atmospheres}$$

$$n_0 = 2.69 \times 10^{25} \text{ molecules/m}^3$$

海平面室溫

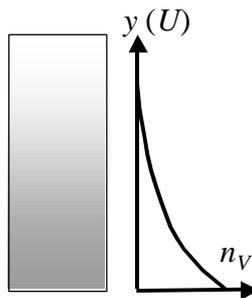


熱力學

$$n_v(y) = n_0 e^{-\frac{mg}{kT} y} = n_0 e^{-\frac{U}{kT}}$$

$$U = mgy$$

$e^{-\frac{U}{kT}}$ 可以看成是機率分布函數，
和重力位能有關係。



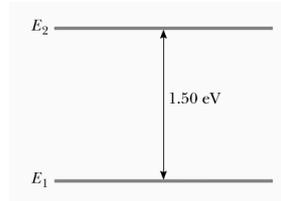
事實上，這個分布函數對不同的能量形式均適用，即

$$n_v(E) = n_0 e^{-\frac{E}{kT}} \quad \text{Boltzmann distribution law}$$

熱力學

例題

某原子在2500K時僅能佔據兩個能階如右圖，此時原子在
高能階的數量和在低能階的比例為何？



$$\frac{n_V(E_2)}{n_V(E_1)} = \frac{n_0 e^{-E_2/kT}}{n_0 e^{-E_1/kT}} = e^{-(E_2-E_1)/kT}$$

$$kT = (1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K})(2500 \text{ K}) / (1.6 \times 10^{-19} \text{ J/eV}) = 0.216 \text{ eV}$$

$$\frac{n_V(E_2)}{n_V(E_1)} = e^{-1.5 \text{ eV} / 0.216 \text{ eV}} = e^{-6.94} = 9.64 \times 10^{-4}$$