# Lecture 4A.
# A Thermodynamic System With
# 6 Unknowns & 4 Independent Equations
# 六個未知數 & 四個獨立方程式
# 的熱力學系統

傳統熱力學考慮發生在一個密閉容器中氣體的熱力過程。假設容器體積為 $Vol.$。假設容器內只有一種氣體，且為理想氣體。假設容器內的氣體已經達到熱平衡，在速度空間中為常態分佈；在真實空間中，氣體密度 $n$ 、溫度 $T$ 、壓力 $p$ 都為均勻的分佈。令容器內總粒子數為 $N$ 。

我們可以寫出以下幾個熱力學相關方程式，然後再進一步分析方程式數量是否等於變數的數量。

**Number of particle** in the container with volume $Vol.$ is

$$N = nVol. = \text{constant}$$

**Ideal Gas Law**

$$p = nk_B T \qquad (\text{or } pVol. = Nk_B T)$$

**Internal Energy** in the container with volume $Vol.$ is

$$U = \frac{3}{2} pVol. = \frac{3}{2} Nk_B T$$ where the ideal gas law has been used.

Conclusion-1: 密閉容器中，氣體粒子總數 $N$ 為定值，氣體內能 $U$ 只是溫度的函數。

熱力學第一定律（一種能量守恆定律）
（內能增加量＝流入的熱＋外界對系統做的功）

**The First Law of Thermodynamics**

$$\Delta U = \delta Q_{in} + \delta W_{外\rightarrow內}$$

where

$\Delta U$ is the change of internal energy of the gas in the container,

$\delta Q_{in}$ is the heat flow entering the container,

$\delta W_{外\rightarrow內}$ is the work done by the system outside the container

**Change of Entropy** in a gas with temperature $T$

$$\Delta S = \frac{\delta Q_{in}}{T}$$

**Heating due to Compression (why? microscopic picture?)**

$$\delta W_{外\to内} = -p\Delta Vol.$$

where $\Delta Vol. < 0$ denotes compression from outside.

**The First Law of Thermodynamics** $\Delta U = \delta Q_{in} + \delta W_{外\to内}$

can be rewritten as $\Delta U = T\Delta S - p\Delta Vol.$

我們仔細分析以上的方程式中，一共出現兩個常數 ( $N$ and $k_B$ )，八個未知數(8 unknowns)。六個獨立的方程式。

| Unknowns |
| --- |
| $n$ |
| $Vol.$ |
| $p$ |
| $T$ |
| $U$ |
| $S$ |
| $\delta Q_{in}$ |
| $\delta W$ |

| | Equations | | |
| --- | --- | --- | --- |
| (1) | $N = nVol.$ | | |
| (2) | $p = nk_BT$ | (2a) | $pVol. = Nk_BT$ |
| (3) | $U = (3/2)pVol.$ | (3a) | $U = (3/2)Nk_BT$ |
| (4) | $\Delta U = \delta Q_{in} + \delta W$ | (4a) | $\Delta U = T\Delta S - p\Delta Vol.$ |
| (5) | $\Delta S = \delta Q_{in} / T$ | | |
| (6) | $\delta W = -p\Delta Vol.$ | | |

我們將闡述 $\delta Q_{in}$ 與 $\delta W$ 的物理意義。他們不能當成是熱力學的狀態變數 state variables，所以方程式 (5), (6) 只能算是 $\delta Q_{in}$ 與 $\delta W$ 與其他狀態變數的關係式。於是我們可以將問題化簡為六個未知數(6 unknowns)與四個獨立的方程式。我們可以挑兩個變數當作「自變數」，讓其他變數都變成隨著他們改變的「應變數」（隨他們改變的「函數」）。不過，這兩個變數，不能隨便選。因為：

方程式 (1) 顯示，一旦 $n$ 值確定了，$Vol.$ 也確定了。

方程式 (3$a$) 顯示，一旦 $T$ 值確定了，$U$ 也確定了。

因此 $n$ 與 $Vol.$，只能選一個當自變數。$T$ 與 $U$，也只能選一個當自變數。根據這個原則，請寫出所有可能的自變數組合！

**Exercise:** 如果我們選 $(p, Vol.)$ 這組「自變數」組合。我們可以在以 $p$ 當作縱軸，以 $Vol.$ 當作橫軸的平面上繪出

constant $T(p, Vol.)$ contours （溫度的等值線；等溫線）

constant $U(p, Vol.)$ contours（內能的等值線）

constant $S(p, Vol.)$ contours（熵的等值線；等熵線）

constant $n(p, Vol.)$ contours（密度的等值線）

以及

constant $Vol.(p, Vol.)$ contours（體積的等值線；等容線）

constant $p(p, Vol.)$ contours（壓力的等值線；等壓線）

你會發現，有些線，是直線。有些線，會重疊。

請問，那些線是直線？那些線會重疊？

**Exercise:** 如果改選 $(T, S)$ 這組「自變數」組合，你會在以 $T$ 當作縱軸，以 $S$ 當作橫軸的平面上，繪出以下這些等直線嗎？

constant $T(T, S)$ contours （溫度的等值線；等溫線）

constant $U(T, S)$ contours（內能的等值線）

constant $S(T, S)$ contours（熵的等值線；等熵線）

constant $n(T, S)$ contours（密度的等值線）

constant $Vol.(T, S)$ contours（體積的等值線；等容線）

constant $p(T, S)$ contours（壓力的等值線；等壓線）

你還是會發現，有些線，是直線。有些線，會重疊。

請問，那些線是直線？那些線會重疊？

## Types of Thermodynamic Processes

- 等溫過程 an isothermal process
- 等熵過程 an isentropic process
- 絕熱過程 an adiabatic process
- 等壓過程 an isobaric process
- 等容過程 an isochoric process

https://en.wikipedia.org/wiki/State_variable

In thermodynamics, a state variable is also called a state function. Examples include temperature, pressure, volume, internal energy, enthalpy, and entropy. In contrast heat and work are not state functions, but process functions. Also see https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_thermodynamic_properties

Q:

闡述 $\delta W_{外對內}$ 的物理意義：

$\delta W_{外對內} = -p\Delta Vol.$

在絕熱的情況下，為何壓縮可提高氣體內能、升溫？

在絕熱的情況下，為何膨脹可降低氣體內能、降溫？

A:

微觀的看法：

了解氣體粒子撞擊一個正在壓縮或正在膨脹之活塞壁後，粒子動能的改變情形。

宏觀的看法：檢查 $-p\Delta Vol.$ 的單位與 $F\Delta x$ 相同

Q:

闡述 $\delta Q_{in}$ 的物理意義：

A:

間接加熱：

先加熱容器壁（碰撞加熱或電磁加熱或輻射加熱或...），
再間接透過容器壁加熱氣體（碰撞加熱或輻射加熱）。

直接加熱：

輻射加熱（如果輻射能可以穿透容器壁）

灌入高溫氣體，藉由碰撞，直接加熱原來的氣體，
並且使加入的氣體降溫。