

熱力學

- 1. 熱力學定律
- 2. 平衡與溫度
- 3. 熱與熱容量
- 4. 理想氣體與功
- 5. 氣體運動論與內能
- 6. 熱力學過程

1. 熱力學定律

熱力學第零定律：經驗告訴我們當兩個系統之間有熱量的交換，時間久了他們冷熱的程度會趨於一致，此時我們說兩系統有了**熱平衡**。

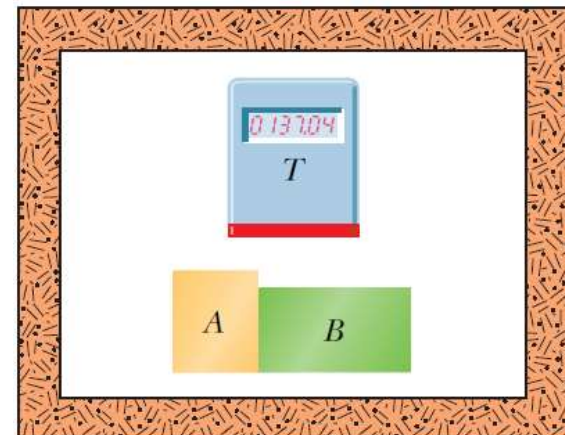
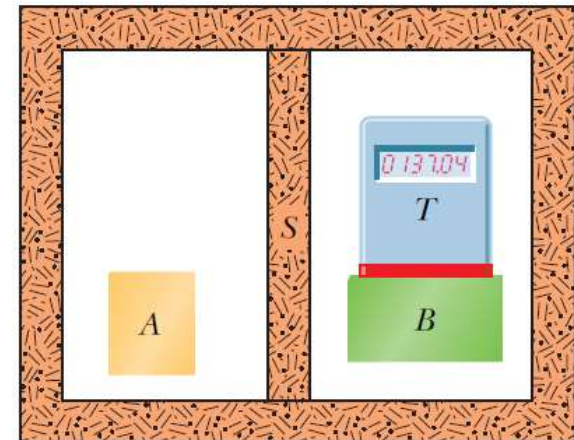
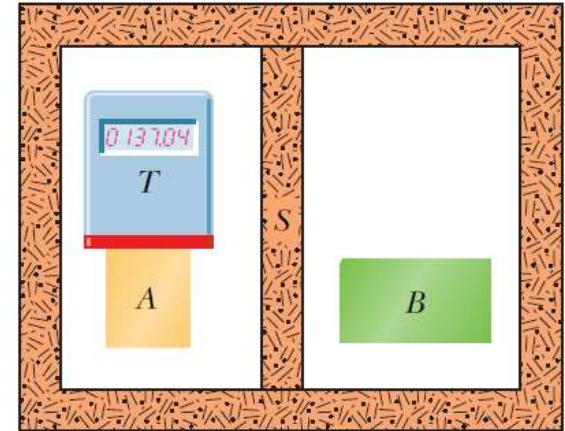
熱力學第一定律：當系統對外界做功或者從環境吸收熱能時，內能會改變。系統的內能增加量等於系統所吸收的熱能減去系統對外界所做的功。簡單的說，熱力學第一定律就是一個**包含熱的能量守恆定律**。

熱力學第二定律：任何自然過程中，熱不會自發地由低溫的物體流入高溫的物體。

熱力學第三定律：很難通過實驗獲得非常低的溫度，溫度越接近絕對零度，要進一步降低溫度就越困難，**在任何有限數量的過程中都不可能達到絕對零度**。

熱力學第零定律

但是當我們在使用溫度計的時候，其實我們已經做了一個基本的假設，那就是我們相信只要時間夠久當平衡達到的時候，被測量的物體與溫度計會達到一個共同的溫度。這其實就是熱力學第零定律，簡稱為熱平衡定律。



熱力學第一定律

當外界對系統做功或者提供熱能時，內能會改變狀態1變為狀態2，內能的增加量為 $\Delta U = U_2 - U_1$ 。內該是來自外界對系統做功，或者有熱能由外界流三者之間的關係就是熱力學的第一定律：

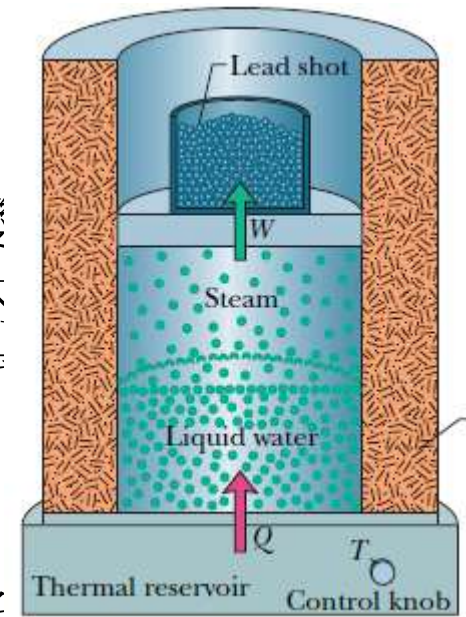
$$\Delta U = \Delta Q - \Delta W$$

系統的內能增加量等於系統所吸收的熱能減去系統的功。

$$\Delta Q = \Delta W + \Delta U$$

系統從外界所吸收的熱(ΔQ)等於系統對外所做的功(ΔW)加上系統本身內能的增加量(ΔU)。

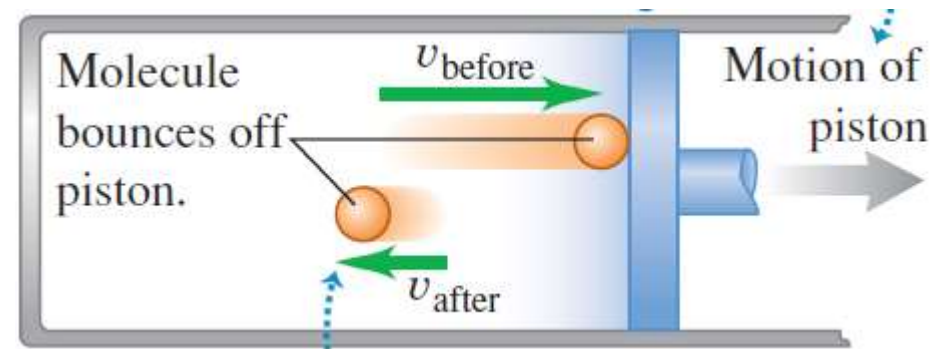
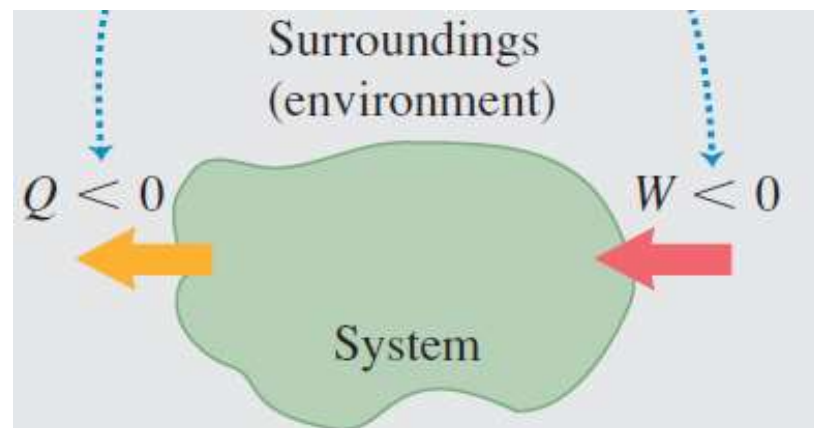
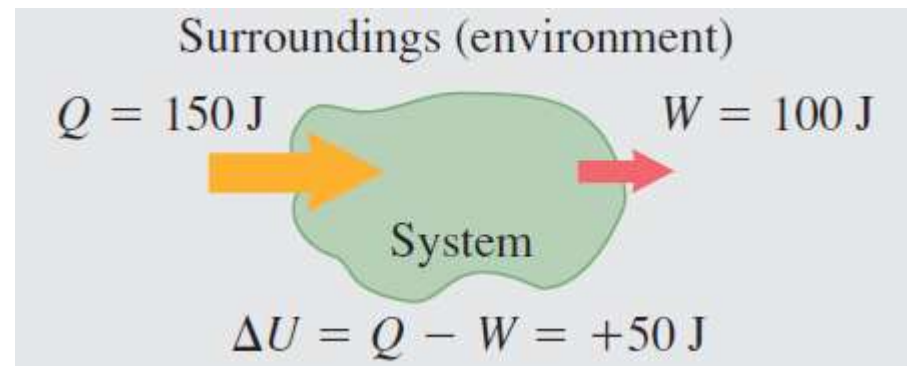
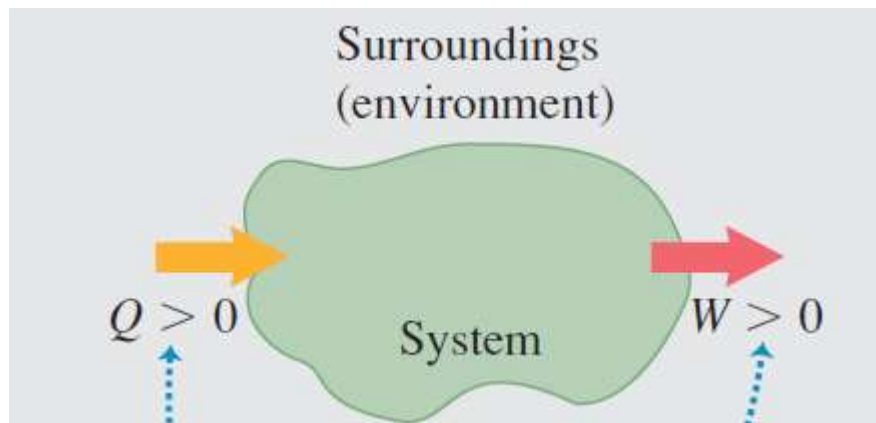
簡單的說，熱力學第一定律就是一個包含熱的能量守恆公式，但重點是，在熱力學第一定律中我們已經接受熱是能量的另一種形式。這個觀念的建立是來自於焦耳的重要熱力學實驗。



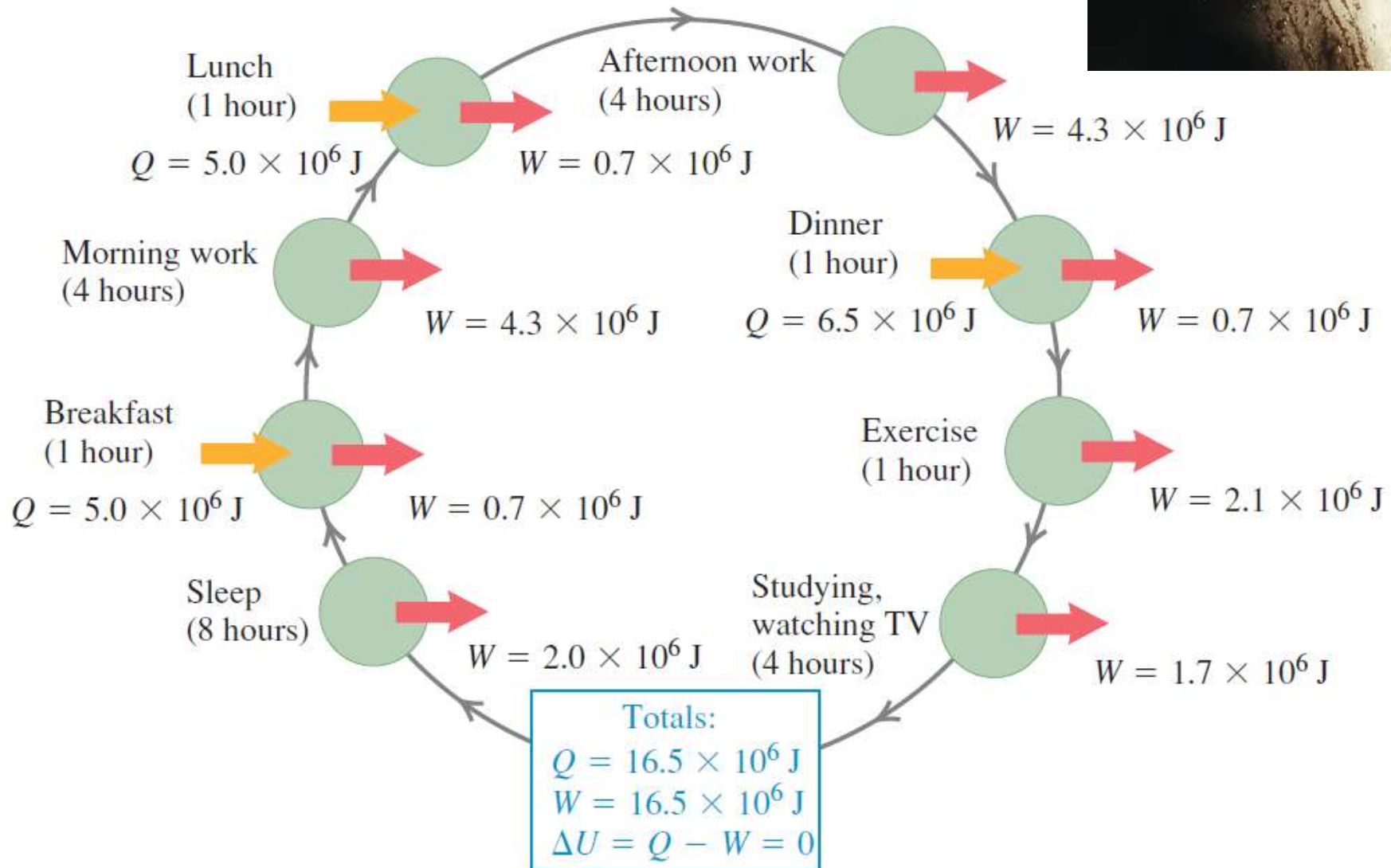
熱力學第一定律

$$\Delta Q = \Delta W + \Delta U$$

系統從外界所吸收的熱(ΔQ) = 系統對外所做的功(ΔW)
+ 系統本身內能的增加量(ΔU)。



熱力學第一定律



熱力學第二定律

熱力學第二定律可有幾種等效的表述：

- (a) 熱量只能從高溫的物體自發地流向低溫的物體，而不可能自發的從低溫的物體自發地流向高溫的物體。
- (b) 沒有**100%**效率的熱機 - 也就是說，可以將一定量的熱量完全轉化為功；
- (c) 自然過程傾向於走向更大的無序狀態或更大的熵。

許多熱力學過程只能朝一個方向上自然地進行而無法反向自然發生。例如，熱量總是自然地從熱體流到冷體，但不能反過來。熱流從冷體流向熱體並不違反熱力學第一定律；能量仍然守恆。但它並不自然發生。另一個例子，我們可以很容易地將機械能完全轉化為熱能，每當我們使用汽車的煞車器來減速時，就會發生這種情況。在相反的方向上，有許多設備將熱量的一部分轉換為機械能(汽車發動機就是一個例子)，但是沒人能夠建造一台將所有熱量完全轉化為機械能的機器。

熱力學第二定律

自然過程傾向於走向更大的無序狀態或更大的熵。



彩色墨水和水的混合從相對有序(低熵)的狀態開始，其中每種流體是分開的並且彼此不同。混合後的最終狀態更無序(具有更大的熵)。從未看過一個混合狀態的墨水能夠自然的分離為混合前清澈的水和墨水滴，此過程的總熵將減少。

熱力學第三定律

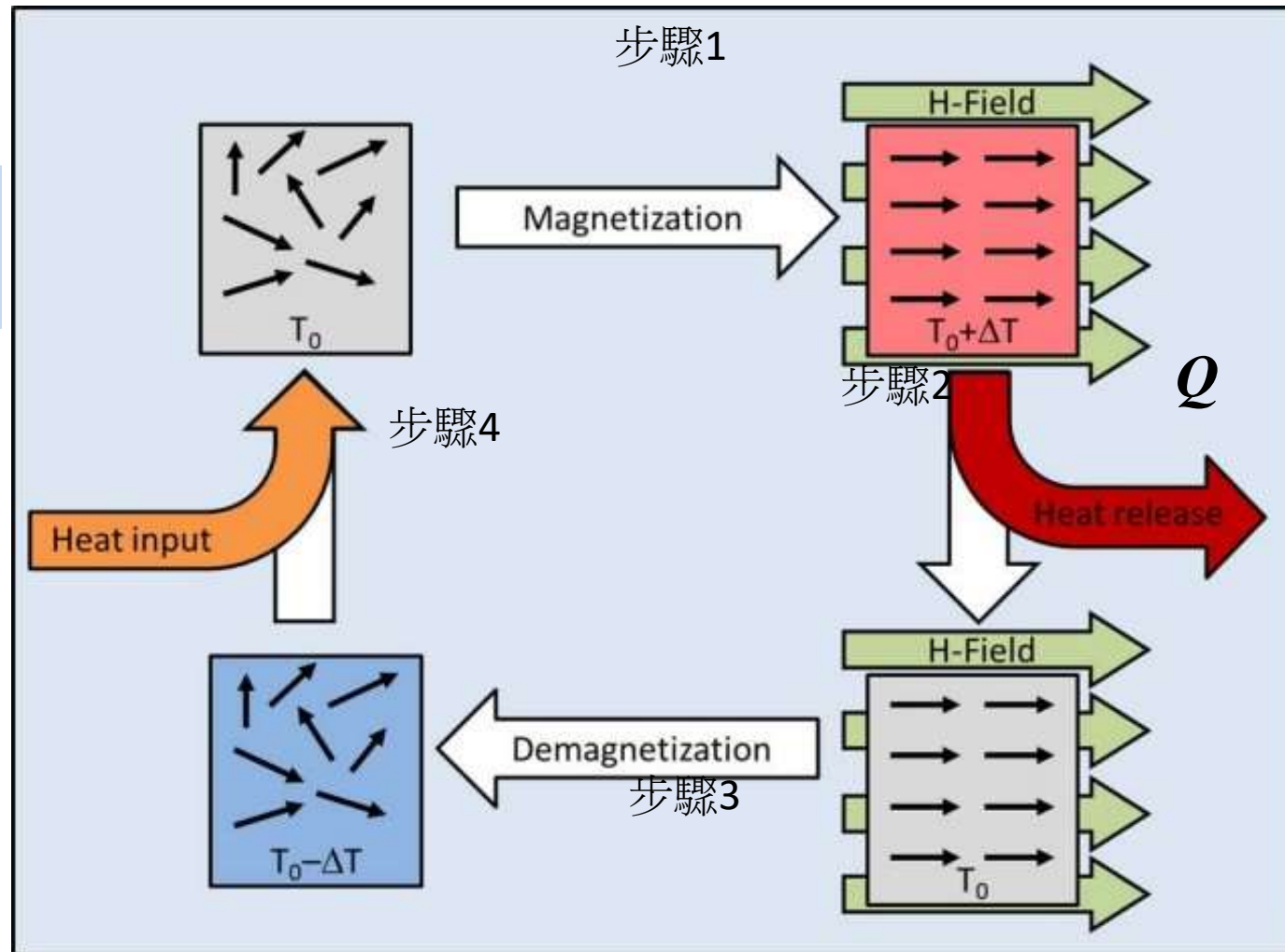
凱氏溫度上的零點稱為絕對零點。在絕對零度時，系統具有其最小可能的總內能(動能加位能)。然而，由於量子效應，所有分子運動都不會停止。理論上有理由認為，儘管我們的低溫技術已經達到低於 10^{-7}K 的溫度，但實驗上仍然無法獲得絕對零度。我們越接近絕對零度，越難降低溫度。熱力學第三定律的一個陳述是在有限數量的熱力學步驟中不可能達到絕對零度。

熱力學第三定律

如何邁向
絕對零度

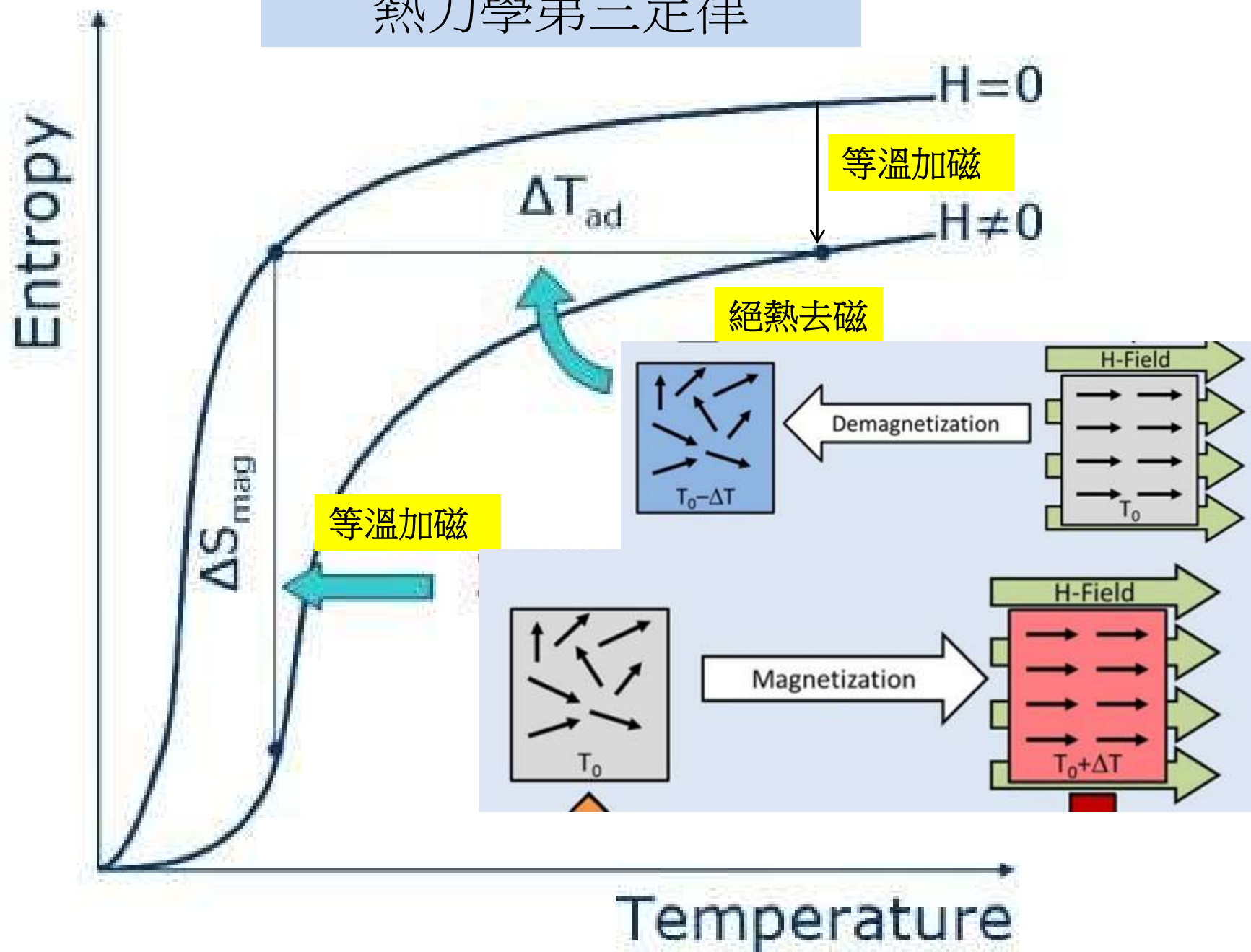
絕熱去磁
冷卻法

雷射冷卻



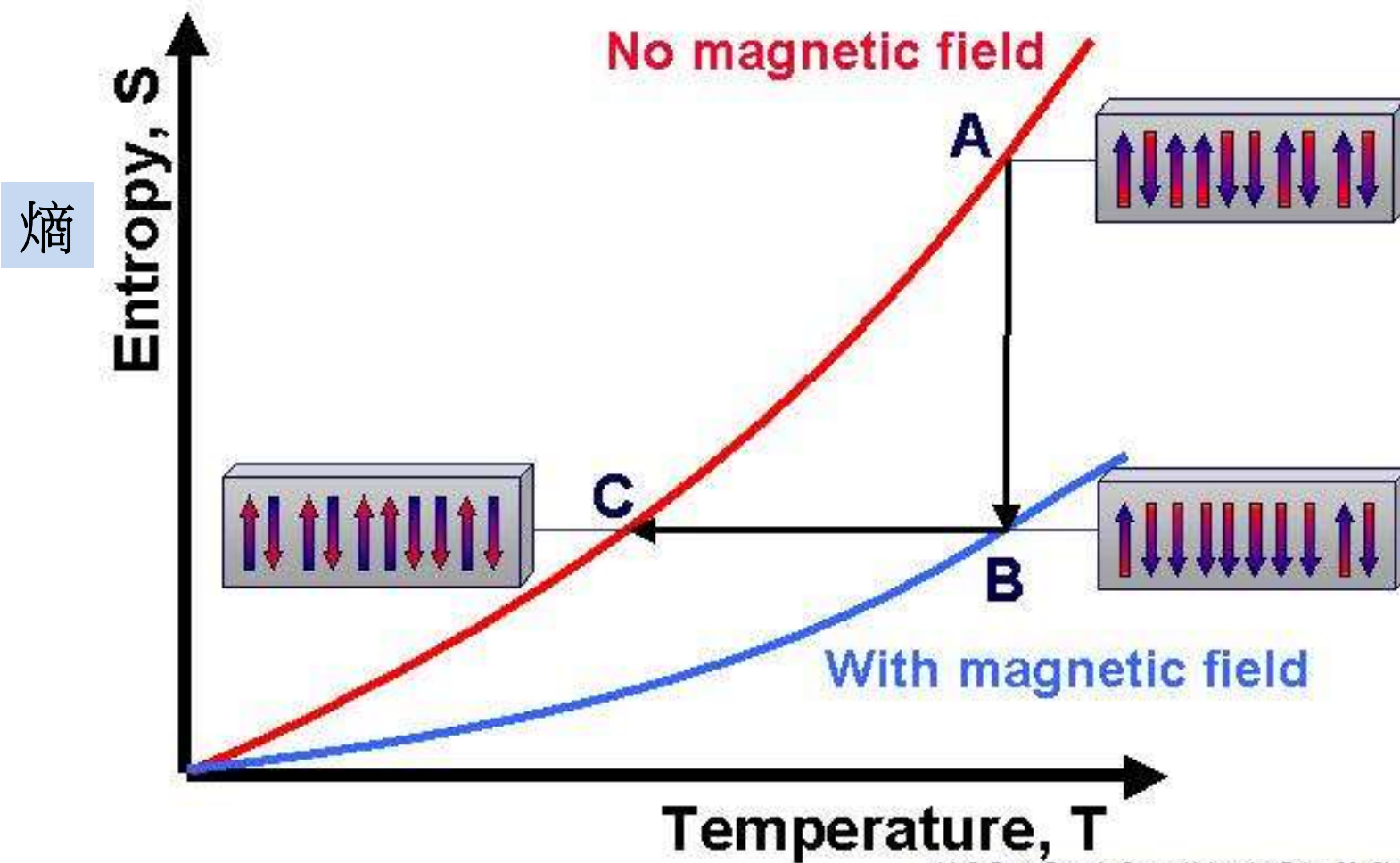
通過施加磁場(H)加熱磁熱材料(步驟1)。在步驟2中，磁熱(MC)材料連接到散熱器，以便產生的熱量(Q)可以消散。如果去除磁場(步驟3)，則MC材料再次冷卻並且處於比循環開始時更低的溫度。MC材料現在連接到待冷卻的系統並且可以吸收熱量(Q)(步驟4)。

熱力學第三定律



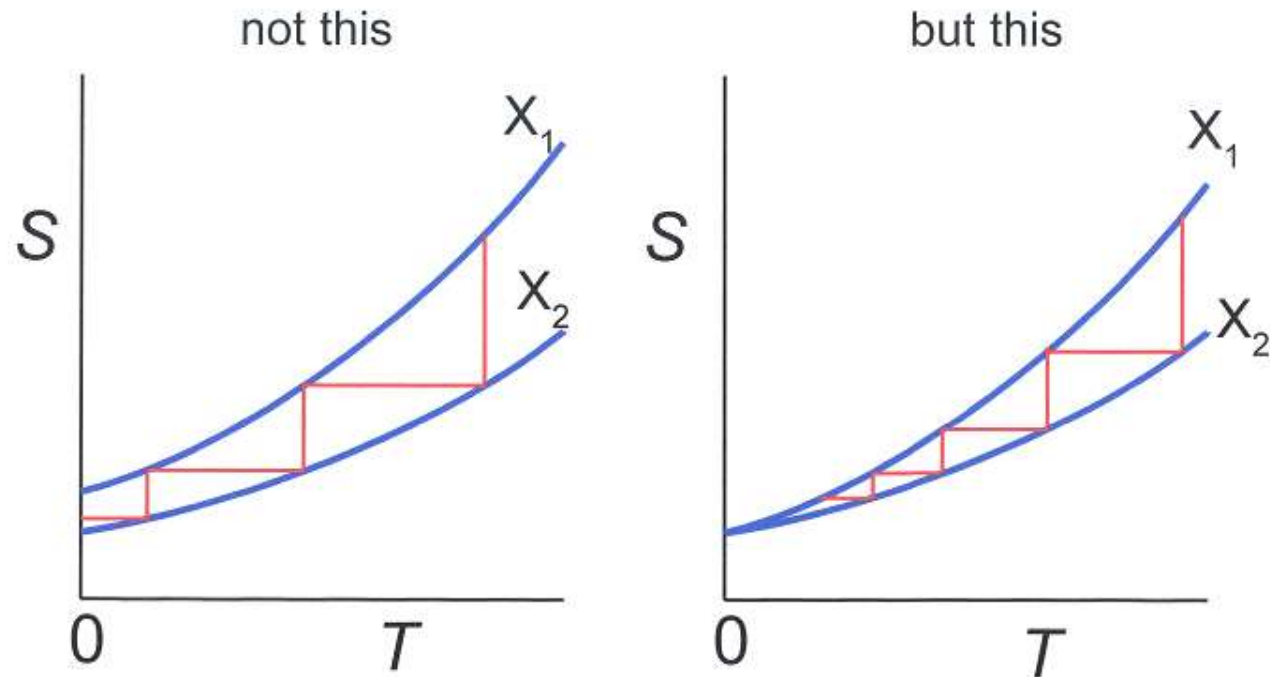
熱力學第三定律

Adiabatic Demagnetization



熱力學第三定律

很難通過實驗獲得非常低的溫度，溫度越接近絕對零度，進一步降低溫度就越困難，在任何有限數量的過程中都不可能達到絕對零度。



熱力學系統的熵在溫度趨近於絕對零度時將趨於定值。而對於完整晶體而言，這個定值為零。

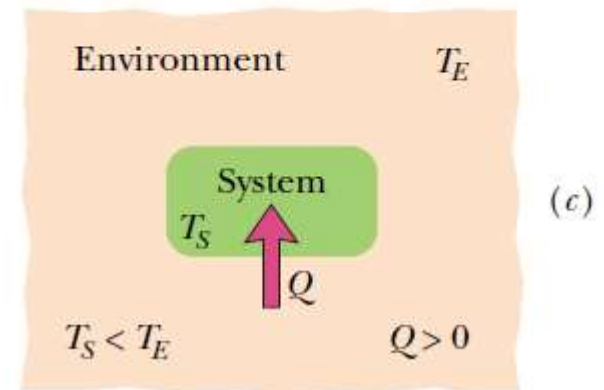
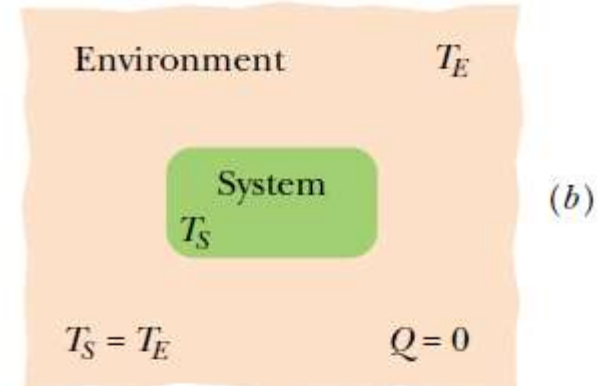
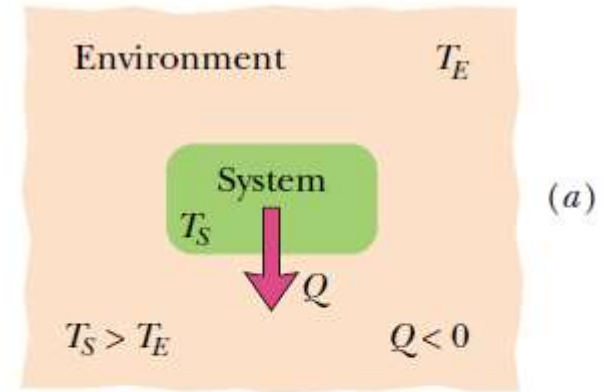
3. 熱與熱容量

熱量是系統與其環境之間傳遞的能量，因為它們之間存在**溫差**，也由於熱量的轉移造成的系統溫度變化。

回想一下，內能是系統內部的能量，由於原子，分子和物體內其他微觀物體的隨機運動之相關動能和位能所組成。系統與環境之間轉移的能量稱為熱量，以 Q 表示。當能量從環境轉移到系統時（我們說熱量被系統吸收）**定義熱量是正的**，當能量從系統傳遞到環境時，熱量是負的（我們說系統釋放或損失熱量）。

在科學家們意識到熱量流動傳遞能量之前，熱量是根據其提高水溫的能力來衡量的。因此，卡路里（cal）被定義為1 g水從14.5°C升高至溫度15.5°C所需之熱量。1卡約為4.2焦耳。

$$1 \text{ cal} = 4.1868 \text{ J.}$$



- 熱容量(heat capacity)是一定量的物質在一定條件下溫度升高1度所需吸收的熱量，用符號 C 表示，單位是 J/K。
- 比熱是一公斤物質的熱容量，用 c 表示，SI單位是 J/(kg·K)。
- 等壓條件下的熱容稱定壓熱容，用符號 C_p 表示； c_p 定壓比熱。
- 等容條件下的熱容稱定容熱容，用符號 C_v 表示。 c_v 定容比熱。

$$Q = C \Delta T = C(T_f - T_i),$$

$$Q = cm \Delta T = cm(T_f - T_i).$$

$$Q = Lm.$$

Substance	Specific Heat		Molar Specific Heat
	$\frac{\text{cal}}{\text{g} \cdot \text{K}}$	$\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}}$	$\frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
<i>Elemental Solids</i>			
Lead	0.0305	128	26.5
Tungsten	0.0321	134	24.8
Silver	0.0564	236	25.5
Copper	0.0923	386	24.5
Aluminum	0.215	900	24.4
<i>Other Solids</i>			
Brass	0.092	380	
Granite	0.19	790	
Glass	0.20	840	
Ice (-10°C)	0.530	2220	
<i>Liquids</i>			
Mercury	0.033	140	
Ethyl alcohol	0.58	2430	
Seawater	0.93	3900	
Water	1.00	4180	

在某些特殊情況下，系統與外界有熱量的交換，卻沒有溫度的變化，這種在恆溫過程中交換的熱量稱為**潛熱(latent heat)**。熱力學系統通過釋放或吸收熱能造成**相變化**- 通常是一階相變。潛熱可以理解為隱藏形式的熱能，其被供應或提取以改變物質的狀態而不改變其溫度。實例是熔融(熔化)潛熱和蒸發(氣化)潛熱，即在特定溫度和壓力下冷凝或蒸發的物質相變。

$$Q = Lm.$$

Substance	Melting		Boiling	
	冰點 _t (K)	熔化熱 L_F (kJ/kg)	沸點 (K)	汽化熱 L_V (kJ/kg)
Hydrogen	14.0	58.0	20.3	455
Oxygen	54.8	13.9	90.2	213
Mercury	234	11.4	630	296
Water	273	333	373	2256
Lead	601	23.2	2017	858
Silver	1235	105	2323	2336
Copper	1356	207	2868	4730

(a) How much heat must be absorbed by ice of mass $m = 720 \text{ g}$ at -10°C to take it to liquid state at 15°C ?

Warming the ice:

$$\begin{aligned} Q_1 &= c_{\text{ice}}m(T_f - T_i) \\ &= (2220 \text{ J/kg} \cdot \text{K})(0.720 \text{ kg})[0^\circ\text{C} - (-10^\circ\text{C})] \\ &= 15\,984 \text{ J} \approx 15.98 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

Melting the ice:

$$Q_2 = L_F m = (333 \text{ kJ/kg})(0.720 \text{ kg}) \approx 239.8 \text{ kJ}.$$

Warming the liquid:

$$\begin{aligned} Q_3 &= c_{\text{liq}}m(T_f - T_i) \\ &= (4190 \text{ J/kg} \cdot \text{K})(0.720 \text{ kg})(15^\circ\text{C} - 0^\circ\text{C}) \\ &= 45\,252 \text{ J} \approx 45.25 \text{ kJ}. \end{aligned}$$
$$\begin{aligned} Q_{\text{tot}} &= Q_1 + Q_2 + Q_3 \\ &\approx 300 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

(b) If we supply the ice with a total energy of only 210 kJ (as heat), what then are the final state and temperature of the water?

$$\begin{aligned} Q_{\text{tot}} &= Q_1 + Q_2 + Q_3 \\ &= 15.98 \text{ kJ} + 239.8 \text{ kJ} + 45.25 \text{ kJ} \approx 300 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_{\text{tot}} &= Q_1 + Q_2 \\ &= 15.98 \text{ kJ} + 239.8 \text{ kJ} \\ &\approx 256 \text{ kJ} > 210 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$210 \text{ kJ} - 15.98 \text{ kJ} \approx 194 \text{ kJ}.$$

$$m = \frac{Q_{\text{rem}}}{L_F} = \frac{194 \text{ kJ}}{333 \text{ kJ/kg}} = 0.583 \text{ kg} \approx 580 \text{ g}.$$

Thus, the mass of the ice that remains is $720 \text{ g} - 580 \text{ g}$, or 140 g , and we have

580 g water and 140 g ice, at 0°C . (Answer)

將質量為**75g**的銅塊在實驗室烘箱中加熱至溫度**312°C**。然後將銅塊塞入含有質量 **220g**水的玻璃燒杯中。燒杯的熱容量為**45cal / K**，水和燒杯的初始溫度為**12°C**。假設銅塊，燒杯和水是隔離系統並且水不蒸發，計算在熱平衡下系統的最終溫度。

for the water: $Q_w = c_w m_w (T_f - T_i)$;

for the beaker: $Q_b = C_b (T_f - T_i)$;

for the copper: $Q_c = c_c m_c (T_f - T_i)$.

$$T_f = \frac{c_c m_c T_i + C_b T_i + c_w m_w T_i}{c_w m_w + C_b + c_c m_c}.$$

$$Q_w + Q_b + Q_c = 0. \quad c_w m_w (T_f - T_i) + C_b (T_f - T_i) + c_c m_c (T_f - T_i) = 0.$$

$$\begin{aligned} & (0.0923 \text{ cal/g} \cdot \text{K})(75 \text{ g})(312^\circ\text{C}) + (45 \text{ cal/K})(12^\circ\text{C}) \\ & \quad + (1.00 \text{ cal/g} \cdot \text{K})(220 \text{ g})(12^\circ\text{C}) = 5339.8 \text{ cal}, \\ & (1.00 \text{ cal/g} \cdot \text{K})(220 \text{ g}) + 45 \text{ cal/K} \\ & \quad + (0.0923 \text{ cal/g} \cdot \text{K})(75 \text{ g}) = 271.9 \text{ cal/C}^\circ. \end{aligned}$$

$$T_f = \frac{5339.8 \text{ cal}}{271.9 \text{ cal/C}^\circ} = 19.6^\circ\text{C} \approx 20^\circ\text{C}.$$

$$\begin{aligned} Q_w &\approx 1670 \text{ cal}, \\ Q_b &\approx 342 \text{ cal}, \\ Q_c &\approx -2020 \text{ cal}. \end{aligned}$$

4. 理想氣體與功

我們以氣體的宏觀特性，例如它的體積 V 、壓力 p 和溫度 T ，來描述氣體的狀態。然而構成它的分子種類是氫氣，氧氣還是甲烷？他們都是不同的分子。實驗者發現，如果我們將1摩爾的各種氣體樣品限制在相同體積 V 的盒子中，並將氣體保持在相同的溫度下，那麼測量它們的壓力，發現都很接近。如果我們在較低的氣體密度下重複測量，則各種氣體壓力的微小差異趨於消失。進一步的實驗表明，在足夠低的密度下，所有真實氣體都傾向於服從

$$pV = nRT \quad (\text{理想氣體定律，狀態方程式})$$

的關係，其中 p 是壓力， n 是摩爾數， T 是絕對溫度。 R 稱為氣體常數，對所有氣體都具有相同的值，通常 $R = 8.31 \text{ J / mol K}$ 。如果氣體密度低，則該法適用於任何單一氣體或任何不同氣體的混合物。（對於混合物， n 是混合物中的總摩爾數。）

the **Boltzmann constant** k , which is defined as

R =氣體常數

波茲曼常數 $k = \frac{R}{N_A} = \frac{8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}}{6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}.$

This allows us to write $R = kN_A$. Then, with Eq. 19-2 ($n = N/N_A$), we see that

$$nR = Nk.$$

Substituting this into Eq. 19-5 gives a second expression for the ideal gas law:

$$pV = NkT \quad (\text{ideal gas law}).$$

功(W , work)的定義：

力(F)乘以物體沿著這個力的方向上之位移(dx)，其單位是焦耳(J)。

$$dW = pA dx.$$

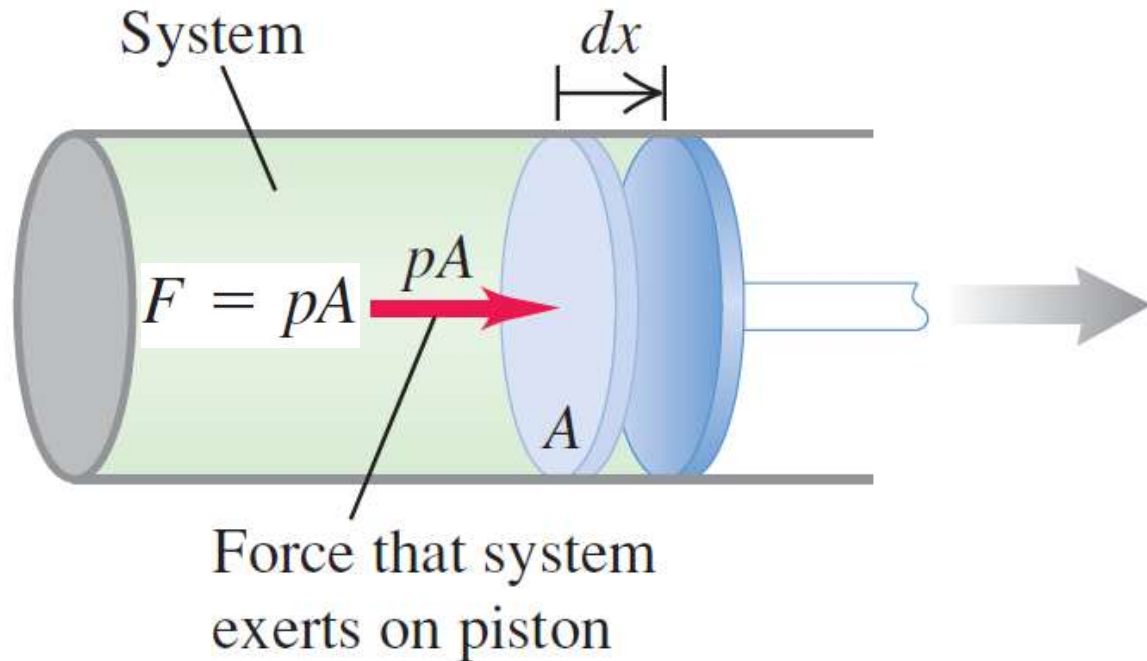
$$P = F/A$$

$$F = pA$$

$$dV = A dx$$

$$dW = pA dx$$

$$dW = p dV$$



$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV$$

理想氣體做功

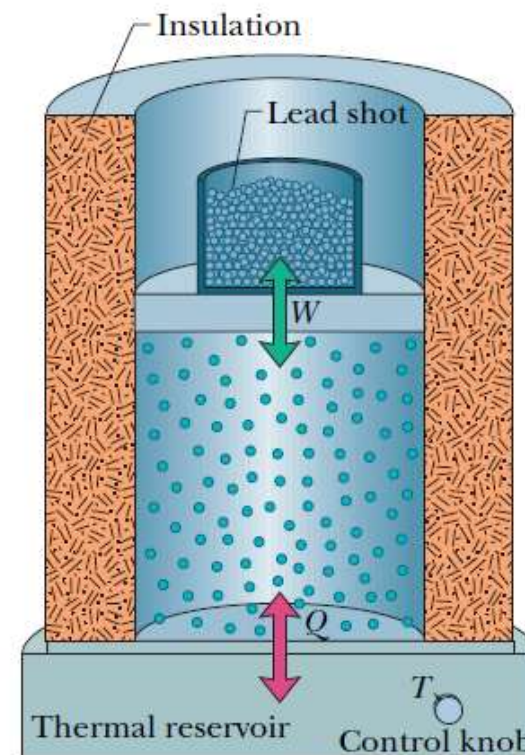
$$dW = \vec{F} \cdot d\vec{s} = (pA)(ds) = p(A ds) \\ = p dV,$$

$$W = \int dW = \int_{V_i}^{V_f} p dV.$$

等壓過程

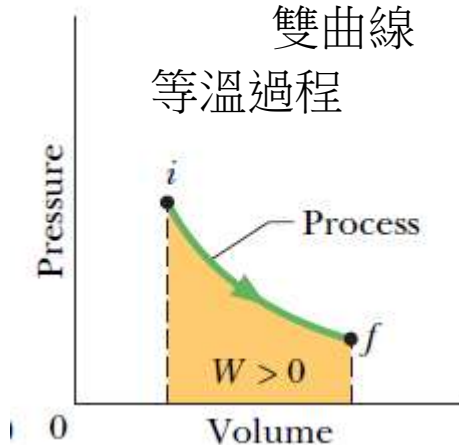
$$W = p\Delta V$$

氣體被限制在有可移動活塞的氣缸中。通過調節可調節儲熱器的溫度 T ，可以將熱量 Q 添加到氣體中或從氣體中取出。可以通過升高或降低活塞來做功 W 。

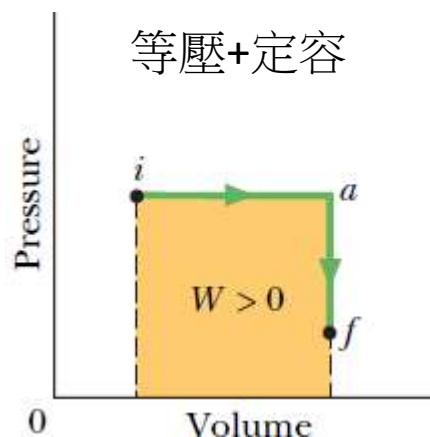


pV =常數，
雙曲線

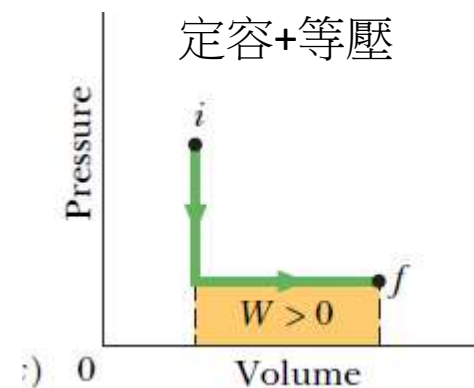
等溫過程



等壓+定容



定容+等壓



等壓過程 做功例子：

有1kg的液態水在100度C的溫度下加熱成為100度C的水蒸氣，在這個過程當中，氣壓固定在1大氣壓的壓力下，系統的體積從0.001 m³膨脹為1.67 m³。請計算在這個過程當中(a)系統對外所做的功，(b)系統吸收的熱(c)內能變化量。

(a)等壓過程做功

$$\begin{aligned} W &= \int_{V_i}^{V_f} p \, dV = p \int_{V_i}^{V_f} dV = p(V_f - V_i) \\ &= (1.01 \times 10^5 \text{ Pa})(1.671 \text{ m}^3 - 1.00 \times 10^{-3} \text{ m}^3) \\ &= 1.69 \times 10^5 \text{ J} = 169 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

Substance	Melting		Boiling	
	冰點 _t (K)	熔化熱 L_F (kJ/kg)	沸點 (K)	汽化熱 L_V (kJ/kg)
Water	273	333	373	2256

(b)汽化熱：

$$\begin{aligned} Q &= L_V m = (2256 \text{ kJ/kg})(1.00 \text{ kg}) \\ &= 2256 \text{ kJ} \approx 2260 \text{ kJ}. \end{aligned}$$

(c)內能變化量：

$$\begin{aligned} \Delta U &= Q - W = 2256 \text{ kJ} - 169 \text{ kJ} \\ &\approx 2090 \text{ kJ} = 2.09 \text{ MJ}. \end{aligned}$$

等溫過程所作之功

$$pV = nRT \quad R = 8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}.$$

$$pV = NkT \quad k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}.$$

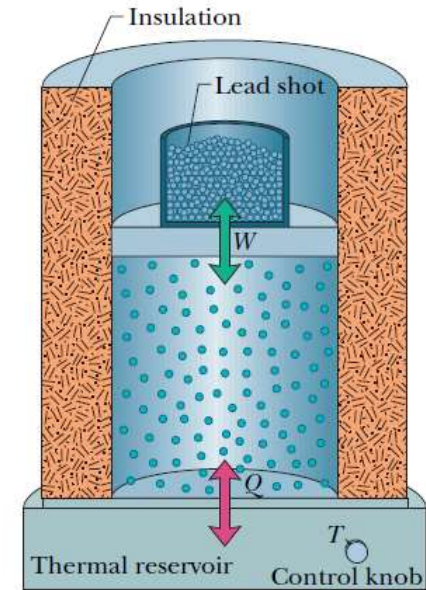
$$p = nRT \frac{1}{V}$$

$$W = \int_{V_i}^{V_f} p \, dV. \quad W = \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} \, dV.$$

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

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

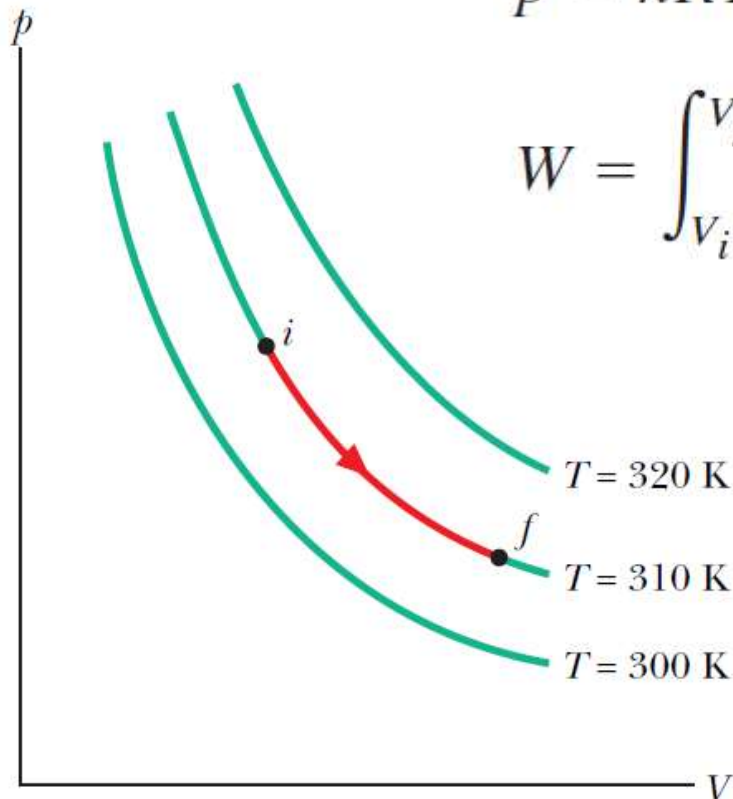
等溫過程



自然對數函數

等壓過程

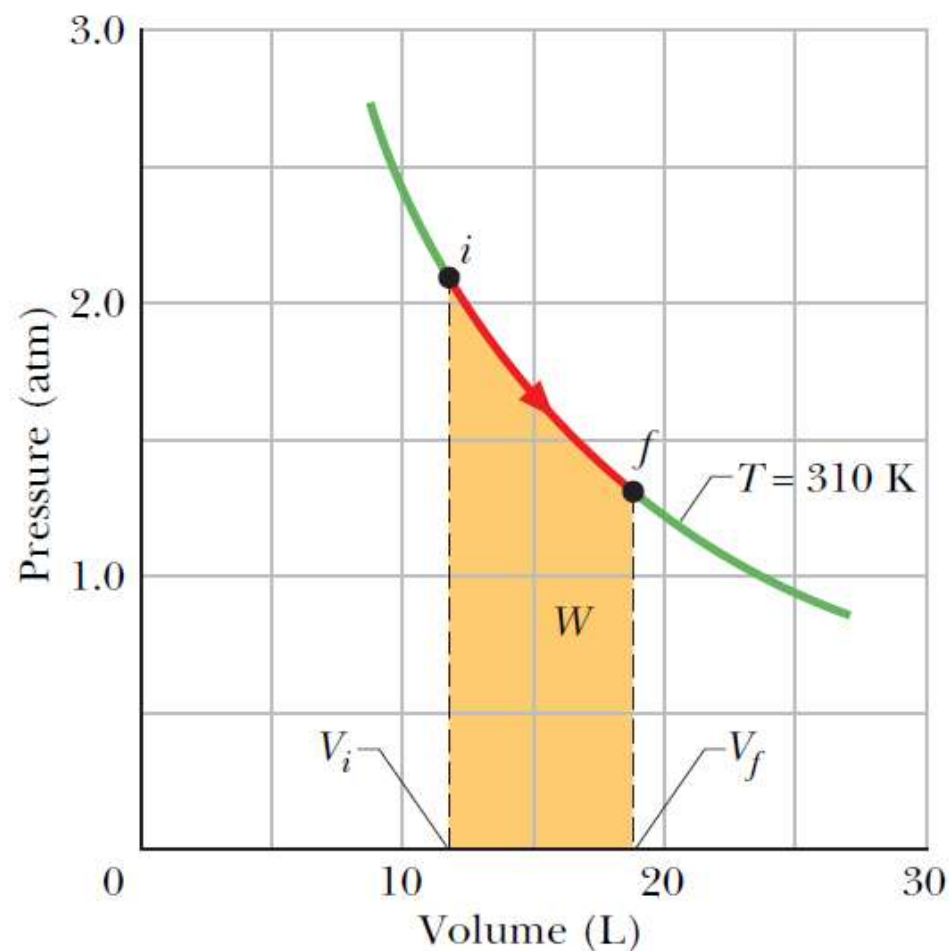
$$W = p\Delta V$$



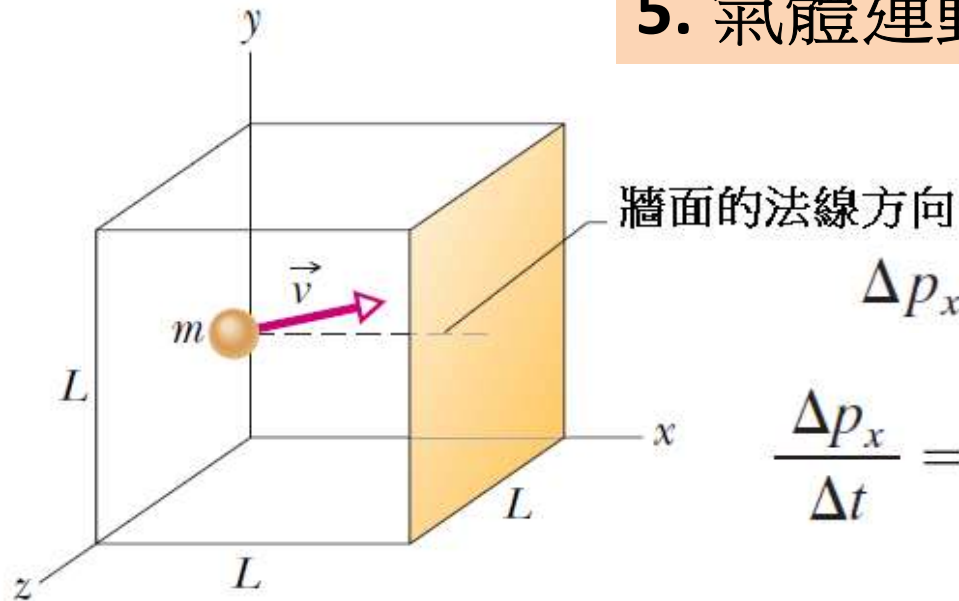
等溫過程
所作之功
例子

One mole of oxygen (assume it to be an ideal gas) expands at a constant temperature T of 310 K from an initial volume V_i of 12 L to a final volume V_f of 19 L. How much work is done by the gas during the expansion?

$$\begin{aligned} W &= nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \\ &= (1 \text{ mol})(8.31 \text{ J/mol} \cdot \text{K}) \\ &\quad (310 \text{ K}) \ln \frac{19 \text{ L}}{12 \text{ L}} \\ &= 1180 \text{ J.} \end{aligned}$$



5. 氣體運動論與內能



牆面的法線方向

$$\Delta p_x = (-mv_x) - (mv_x) = -2mv_x.$$

$$\frac{\Delta p_x}{\Delta t} = \frac{2mv_x}{2L/v_x} = \frac{mv_x^2}{L}. \quad \vec{F} = d\vec{p}/dt$$

$$p = \frac{F_x}{L^2} = \frac{mv_{x1}^2/L + mv_{x2}^2/L + \cdots + mv_{xN}^2/L}{L^2}$$

$$= \left(\frac{m}{L^3} \right) (v_{x1}^2 + v_{x2}^2 + \cdots + v_{xN}^2),$$

We can replace that quantity by $nN_A(v_x^2)_{\text{avg}}$, where $(v_x^2)_{\text{avg}}$ is the average value of the square of the x components of all the molecular speeds.

$$pV = nRT$$

$$p = \frac{nmN_A}{L^3} (v_x^2)_{\text{avg}}.$$

$$p = \frac{nM(v_x^2)_{\text{avg}}}{V}.$$

$$pV = nM \overline{v_x^2} = nRT \quad \overline{v_x^2} = \frac{RT}{M}$$

內能 $U = \overline{K} = \frac{3}{2} pV = \frac{3}{2} nRT$
 $pV = \frac{2}{3} U$

$$K = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

$$\overline{K} = \frac{1}{2} m (\overline{v_x^2} \times 3)$$

$$\overline{K} = N \overline{K} = N \cdot \frac{3}{2} m \overline{v_x^2}$$

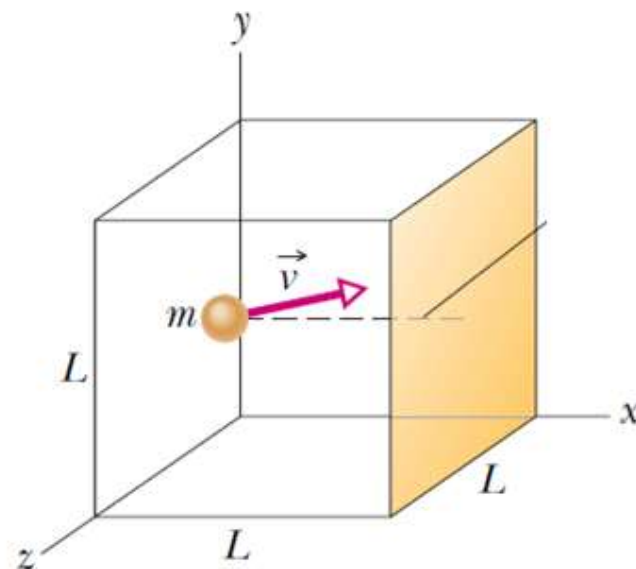
$$= \frac{3}{2} n N_A m \overline{v_x^2}$$

$$= \frac{3}{2} n M \overline{v_x^2} = \frac{3}{2} pV$$

$$pV = nRT$$

$$U = \frac{3}{2} nRT$$

理想氣體的內能 U 僅是氣體溫度 T 的函數。



$$p = \frac{nM(v_x^2)_{\text{avg}}}{V}$$

$$pV = nM \overline{v_x^2} = nRT \quad \overline{v_x^2} = \frac{RT}{M}$$

內能 $U = \overline{K} = \frac{3}{2} pV = \frac{3}{2} nRT$
 $pV = \frac{2}{3} U$

$$K = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m (v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$$

$$U = \frac{3}{2} nRT$$

理想氣體的內能 U 僅是氣體溫度 T 的函數。

$$\overline{K} = \frac{1}{2} m (\overline{v_x^2} \times 3)$$

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

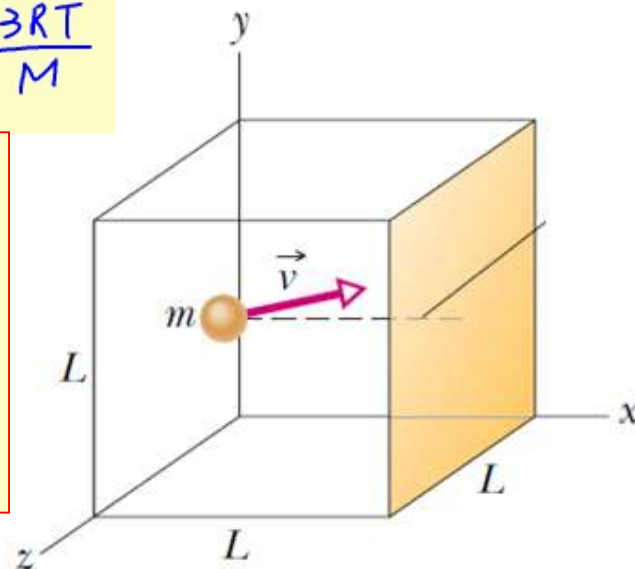
$$\overline{K} = N \overline{K} = N \cdot \frac{3}{2} m \overline{v_x^2}$$

$$v_{rms} = \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

$$= \frac{3}{2} n N_A m \overline{v_x^2}$$

$$= \frac{3}{2} n M \overline{v_x^2} = \frac{3}{2} pV$$

$$pV = nRT$$



$$p = \frac{nM(v_x^2)_{avg}}{V}$$

$$p = \frac{nmN_A}{L^3} (v_x^2)_{\text{avg}}.$$

$$p = \frac{nM(v_x^2)_{\text{avg}}}{V}.$$

$$p = \frac{nM(v^2)_{\text{avg}}}{3V}.$$

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2.$$

$$v_x^2 \approx \frac{1}{3} v^2.$$

$$p = \frac{nMv_{\text{rms}}^2}{3V}.$$

$$\sqrt{(v^2)_{\text{avg}}} = v_{\text{rms}}$$

**root-mean square
speed of the molecules**
粒子的方均根速率

$$pV = nRT$$

$$pV = \frac{nMv_{\text{rms}}^2}{3}$$



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

氣體分子的運動平均速率決定於氣體分子的質量和整個氣體系統的溫度。

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

at room temperature, the rms speeds of hydrogen and nitrogen molecules are 1920 m/s and 517 m/s, respectively. The speeds of sound are 1350 m/s and 350 m/s, respectively.

在室溫下，氫和氮分子的rms速度分別為1920 m/s和517 m/s。聲速分別為1350 m/s和350 m/s。

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

$$U = \frac{3}{2} n R T$$

$$= \frac{3}{2} (n N_A) \left(\frac{R}{N_A} \right) T$$

$$= \frac{3}{2} N k_B T$$

$$U(T) = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$U(T) = N u = N \left(\frac{3}{2} k_B T \right)$$

$$k = \frac{R}{N_A} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K.}$$

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

$$K_{\text{avg}} = \left(\frac{1}{2} m v^2 \right)_{\text{avg}} = \frac{1}{2} m (v^2)_{\text{avg}} = \frac{1}{2} m v_{\text{rms}}^2,$$

$$K_{\text{avg}} = \left(\frac{1}{2} m \right) \frac{3RT}{M} \quad K_{\text{avg}} = \frac{3RT}{2N_A}.$$

$$K_{\text{avg}} = \frac{3}{2} k T.$$

在給定溫度 T 下，所有理想氣體分子 - 無論其質量如何 - 具有相同的平均平移動能 - 即，當我們測量氣體的溫度時，我們還測量其分子的平均平移動能。

氣體運動論在熱力學發展中的重要性

熱力學系統是一個巨觀的系統，它包含了所有組成的分子的整體表現，分子的數量是以亞佛加厥數($N_A = 6 \times 10^{23}$)為計算單位。這樣的數量太大了，原則上我們是不可能追蹤每一個分子的運動，再求他們的總和。但是氣體運動論卻用平均的概念，加上一點基礎的力學法則，就能夠得到巨觀氣體系統的狀態方程式。這是一個非常有趣的結果，它代表著我們可以對一些理想化(組成分子間沒有複雜的交互作用)的熱力學系統，僅僅用非常基本的概念例如分子的質量，典型速度(m, v)，就能夠跟熱力學性質(P, V, T)連結。因此氣體運動論就對微觀的世界和巨觀的測量提供了一個連結的方法。

氣體運動論的成功為統計力學的發展提供了一個依循的典範。

$$U(T) = \frac{3}{2} N k_B T$$

$$U = \frac{3}{2} n R T$$

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

$$K_{\text{avg}} = \left(\frac{1}{2} m v^2\right)_{\text{avg}} = \frac{1}{2} m (v^2)_{\text{avg}} = \frac{1}{2} m v_{\text{rms}}^2,$$

$$K_{\text{avg}} = \left(\frac{1}{2} m\right) \frac{3RT}{M} \quad K_{\text{avg}} = \frac{3RT}{2N_A}.$$

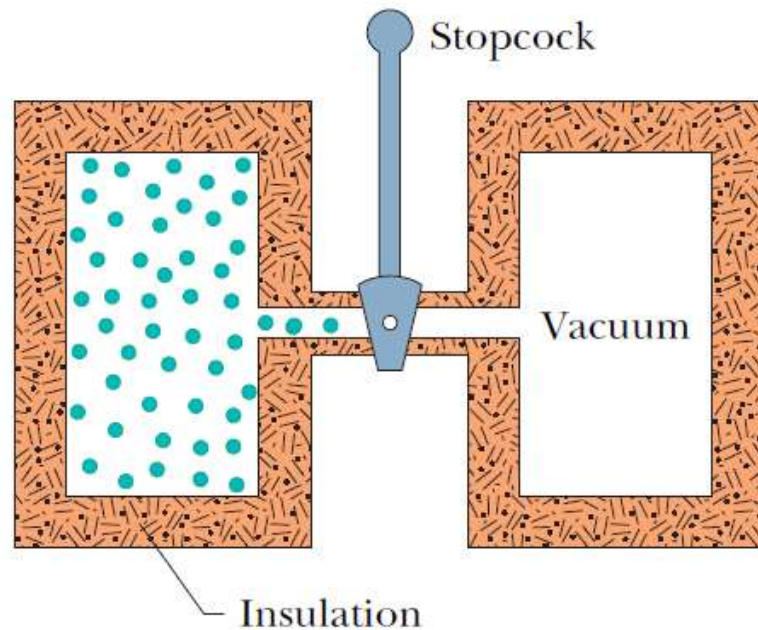
$$K_{\text{avg}} = \frac{3}{2} k T.$$

在給定溫度 T 下，所有理想氣體分子 - 無論其質量如何 - 具有相同的平均平移動能 - 即，當我們測量氣體的溫度時，我們還測量其分子的平均平移動能。

氣體動力論所達成的重要結論

- 氣體分子並非全都有相同的速度，速度的分佈呈現Maxwell-Boltzmann分佈函數，氣體分子的運動平均速率決定於氣體分子的質量和整體系統的溫度。
- 理想氣體分子的平均動能與氣體的種類和質量無關，只與溫度成正比。
- 對理想氣體的內能而言，因為氣體分子間沒有交互作用就沒有位能的貢獻，因此氣體分子的動能就是系統的總體能量也就是理想氣體系統的內能。也就是內能僅為溫度的函數，在絕熱自由膨脹的實驗中驗證了這個結論。

絕熱自由膨脹



Free expansions.

$$Q = W = 0,$$

$$\Delta E_{\text{int}} = 0$$

理想氣體在進行絕熱自由膨脹的過程中，雖然壓力改變了，體積也改變了，我們發現溫度並沒有任何變化。

理想氣體的內能 U 僅是氣體溫度 T 的函數；不依賴於任何其他變量。

$$U(T) = \frac{3}{2} N k_B T$$

但是對於一般的真實氣體，進行絕熱自由膨脹的時候溫度會下降。