

熱力學

熱學實驗包含兩個小實驗：「理想氣體」與「絕對零度」。

第一部分：理想氣體

實驗目的：

觀察氣體在壓縮、膨脹的過程中其體積、氣壓、溫度之間的關係，並用測量的數值檢驗理想氣體定律，推測氣體分子莫耳數。

實驗儀器：

理想氣體定律儀(TD8596A)，壓力感測器(CI6532A)，溫度轉接頭/延長線，數位/類比介面盒(SW750)，電腦(含Capstone 程式軟體)。

實驗原理：

A. 理想氣體方程式

十七世紀時，波以耳(R. Boyle)發現當氣體溫度 T 固定時，氣體壓力 P 與氣體體積 V 乘積為定值，即

$$PV = \text{const (溫度不變)} \quad (1)$$

在等溫過程中，氣體壓力 P 與氣體體積 V 成反比關係，稱為波以耳定律。

而後，查理(J. Charles)與給呂薩克(J. Gay-Lussac)發現當氣體壓力 P 固定時，低密度的氣體體積 V 與攝氏溫度 t 關係如下所示

$$V = V_c \left(1 + \frac{t}{273.15} \right) \quad (2)$$

(2)式中 V_c 為 0°C 時氣體體積。即當氣體壓力 P 不變時，氣體溫度每升高(或降低) 1°C 時，氣體體積增加(或減少)量為 V_c 的 $\frac{1}{273.15}$ 倍。

在國際公制中，溫度的單位為克爾文(Kelvin, K)，又稱絕對溫度。絕對溫度不僅是溫度單位，亦為熱力學的主要參數之一。絕對溫度 T 與攝氏溫度 t 的關係如下所示：

$$T = 273.15 + t \quad (3)$$

由公式(3)可知，當攝氏溫度為 0°C 時，所對應的絕對溫度為 273.15 K ；攝氏溫度為 -273.15°C 時，所對應的絕對溫度為 0 K ，又稱絕對零度。

假設 $T_0 = 273.15\text{ K}$ ，則可將(2)式改寫成

$$\frac{V}{T} = \frac{V_0}{T_0} = \text{const} \quad (4)$$

結合(1)式與(4)式，則氣體分子必滿足下述關係式，即稱為理想氣體方程式。

$$\frac{PV}{T} = \text{const} \quad (5)$$

理想氣體的條件為分子不佔有體積、分子間無吸引力且無交互作用之氣體。若氣體之分子量小且在高溫低壓的狀況下，則此氣體的性質越接近理想氣體。

B. 氣體分子莫耳數

由理想氣體方程式可知，在標準狀態下，氣體溫度 $T_0 = 273.15\text{ K}$ ，且一莫耳氣體壓力 $P_0 = 1\text{ atm}$ ，氣體體積 $V = 22.4\text{ L}$ 。代入公式(4)，即可推得氣體常數 R

$$\begin{aligned} R &= \frac{P_0 V_0}{n T_0} = \frac{(1\text{ atm})(22.4\text{ L})}{(1\text{ mol})(273.15\text{ K})} \\ &= 0.082 \frac{\text{atm} \cdot \text{L}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \\ &= 8.31 \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 8.31 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \end{aligned}$$

承上， n 莫耳氣體其氣體方程式可表示為

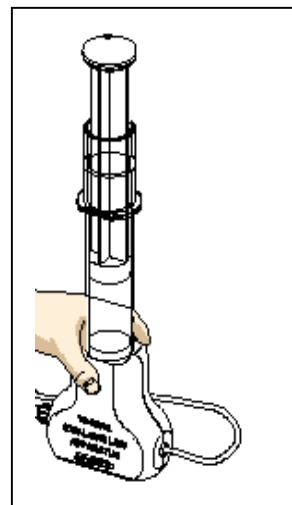
$$\begin{aligned} PV &= nRT \\ \Rightarrow V &= nR \frac{T}{P} \end{aligned}$$

即在氣體體積 V (mL) 與 絕對溫度 T / 氣體壓力 P (K/ kPa) 關係圖中，即可由斜率 (slope) nR 計算氣體分子莫耳數 n 。

$$n = \frac{\text{slope}}{8.31} \times 10^{-3} (\text{mol})$$

注意事項：

1. 理想氣體定律儀與壓力感測器相連接的白色腔體密合接頭很纖細，操作時注意不要折斷它們，兩者要密合。
2. 下壓活塞時，應以一手緊握理想氣體定律儀(如圖一)，另一手再以適當的力道迅速下壓活塞。

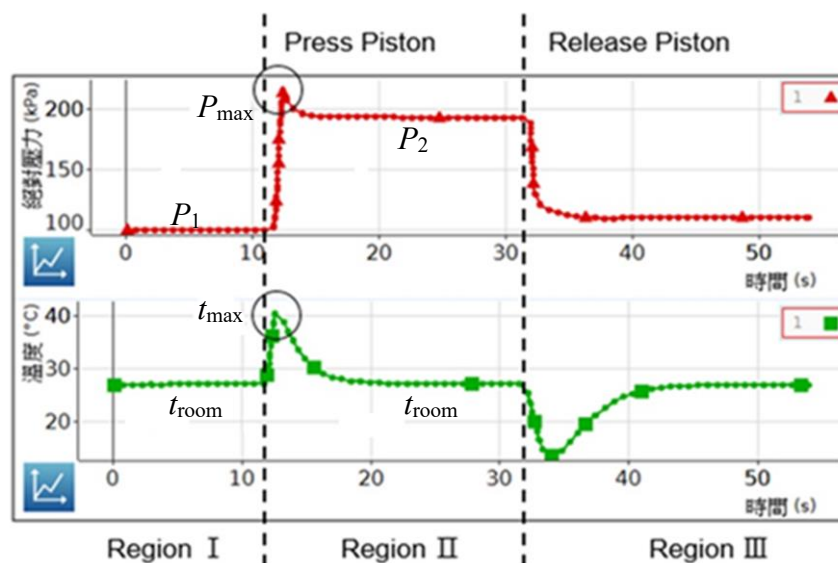


圖一 理想氣體定律儀示意圖

實驗步驟：

A. 觀察理想氣體的熱力學行為

1. 於理想氣體定律儀未連接壓力感測器前，將活塞下壓至理想氣體定律儀最底部。紀錄此時空氣柱體積為 V_2' ，即活塞下緣(黑色橡皮圈)所對應刻度。
2. 將理想氣體定律儀的活塞向上拉，紀錄此時的針筒刻度使空氣柱體積 V_1' ，約 35.0-40.0 mL 為佳，再連接壓力與溫度轉接頭/延長線等...
3. 依軟體操作說明書設定相關參數與關係圖
4. 啟動軟體開始擷取數據，同時觀察『絕對壓力-時間』與『溫度-時間』關係曲線變化約 10 秒。(如圖二，區域 I)
5. 以一手緊握理想氣體定律儀，另一手以適當力道快速下壓活塞至理想氣體定律儀最底部且 **壓住不放**，紀錄此時的針筒刻度，此時，理想氣體定律儀內部空氣柱體積即為 V_2' 。
6. 觀察『絕對壓力-時間』關係圖，氣壓會由 P_1 會迅速上升至某一極大壓力 P_{\max} 後，再往下降至穩定壓力 P_2 。(圖二，區域 II)
7. 觀察『溫度-時間』關係圖，溫度會由室溫 T_{room} 迅速上升至某一極大溫度 T_{\max} 後，再往下降至室溫 T_{room} 。(圖二，區域 II)
[提示] 因為熱從理想氣體定律儀耗散出來
8. 承上，待兩關係圖表內曲線變化皆趨於穩定約 10 秒後再釋放活塞。(圖二，區域 III)。
9. 釋放活塞後，再觀察『絕對壓力-時間』與『溫度-時間』關係圖，當氣壓 P 與溫度 T 趨於穩定約 10 秒後，再停止擷取數據。



圖二 理想氣體定律儀的『絕對壓力-時間』與『溫度-時間』關係圖 I。
上圖為壓力對時間的變化。下圖為溫度對時間的變化，Region I、II、III 分別為活
塞筒的初始狀態、活塞下壓按緊的狀態、與活塞被釋放後的狀態。

(a) 定溫 T 、定莫耳數 n 下，計算透明塑膠管等體積 V_0

1. 對照圖二，記錄下壓理想氣體定律儀活塞前(區域 I)，空氣壓力 P_1 。
2. 對照圖二，記錄下壓理想氣體定律儀活塞至底後(區域 II)，空氣壓力 P_2 。
3. 於定溫下由理想氣體方程式($P_1V_1=P_2V_2$)，計算透明塑膠管體積 V_0 。

[註] V_1 表示理想氣體定律儀活塞下壓前空氣總體積($V_1=V_1'+V_0$)；

V_2 表示理想氣體定律儀活塞至底後空氣總體積($V_2=V_2'+V_0$)。

理想氣體定律儀中有接頭和管線，這些的空氣體積 V_0 並沒有包含在空氣柱標示的體積中。

(b) 瞬間體積變劃，擾動至平衡之趨勢分析

1. 對照圖二，記錄下壓理想氣體定律儀活塞前(區域 I)，空氣壓力 P_1 、空氣總體積 V_1 與空氣溫度 T_{room} 。記錄下壓理想氣體定律儀活塞至底後，空氣壓力極大值

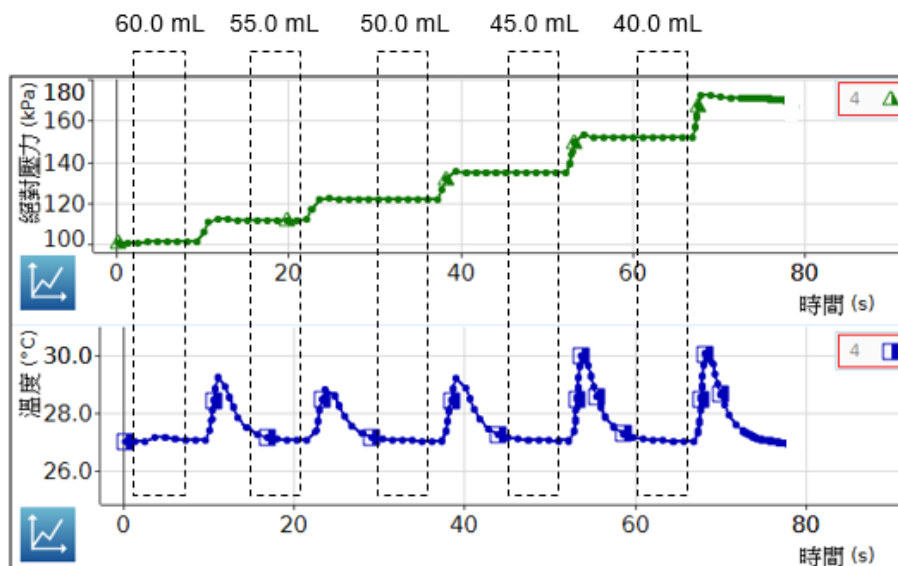
P_{max} 、空氣總體積 V_2 與空氣溫度極大值 T_{max} ，比較活塞下壓前後瞬間 $\frac{P_1V_1}{T_{room}}$ 及

$$\frac{P_{max}V_2}{T_{max}}。$$

2. 根據測得的圖二：(1) 氣壓 P (kPa) vs. t (s) 變化圖、(2) 空氣體積 V vs. t (s) 變化圖、與 (3) 溫度 T (°C) vs. t (s) 變化圖，併在一起，解釋為何線形會這樣變化。例如：為何體積縮小氣壓會上升？為何氣壓和溫度衝到最高點後會下降？為何釋放被壓縮的空氣後溫度會下降？為何溫度下降後又反升？並判斷哪一段是等壓、絕熱、等容、等溫過程？ P 、 V 、 T 的走勢合理嗎？

B. 推得氣體分子莫耳數 n

1. 於理想氣體定律儀未連接任何感應器前，將理想氣體定律儀於活塞向上拉，使內部空氣柱體積為 60.0 mL，再依序連接壓力與溫度感應器。
2. 依軟體操作說明書設定相關參數與關係圖。
3. 啟動軟體開始擷取數據，同時觀察『絕對壓力-時間』與『溫度-時間』關係曲線變化約 10 秒。
4. 以一手緊握氣體定律儀，另一手以適當力道快速下壓理想氣體定律儀活塞，使內部空氣柱體積為 55.0 mL 且壓住不放。
5. 觀察『絕對壓力-時間』關係圖，氣壓會由 P_1 會迅速上升至某一極大壓力 P_{\max} 後，再下降並趨於穩定。
6. 觀察『溫度-時間』關係圖，溫度會由室溫 T_{room} 迅速上升至某一極大溫度 T_{\max} 後，再下降回至室溫 T_{room} 。
7. 承上，待兩關係圖內曲線變化皆趨於穩定約 10 秒後，重覆上述步驟。依序下壓理想氣體定律儀活塞使內部空氣柱體積為 55.0 mL、50.0 mL、45.0 mL、40.0 mL 與 35.0 mL，如圖三所示。
8. 當空氣壓力 P 與溫度 T 趨於穩定約 10 秒後，停止擷取數據。依序記錄所測得(如圖三)的平衡下不同空氣柱體積所對應空氣壓力與空氣溫度值。
[註] 勿遺漏管路中的空氣體積 V_0 。試試看，用理想氣體定律 $PV = nRT$ 和這裡數據(如圖三)推導出這些 V_0 是否與 (a) 相同。
9. 作圖呈現 $V(\text{mL})$ vs. T/P (K/kPa) 的變化走勢。用線性回歸求出莫耳數 n 。



圖三理想氣體定律儀的『絕對壓力-時間』與『溫度-時間』關係圖 II

第二部分：絕對零度

實驗目的：

在固定氣體體積與分子數下，觀察氣壓與氣體溫度之間的關係。預計溫度降低時氣壓也會降低。從實驗數據推測，當氣壓等於零時，溫度應該為何？此值即所謂「絕對零度」。

實驗儀器：

絕對零度儀(TD8595)，壓力感測器(CI6532A)，數位溫度計，塑膠量筒，攪拌棒，電熱瓶(公用)，溫度轉接頭/延長線，數位/類比介面盒(SW750)，電腦(含Capstone 程式軟體)。

實驗原理：

由理想氣體方程式，可知氣體溫度 T 與氣體壓力 P 關係式可表示為

$$T = \frac{V}{nR} P \quad (1)$$

其中， T 為絕對溫度。

已知絕對溫度 T 與攝氏溫度 t 的關係式為 $T = 273.15 + t$ ，即可將公式(1)改寫成

$$273.15 + t = \frac{V}{nR} P$$

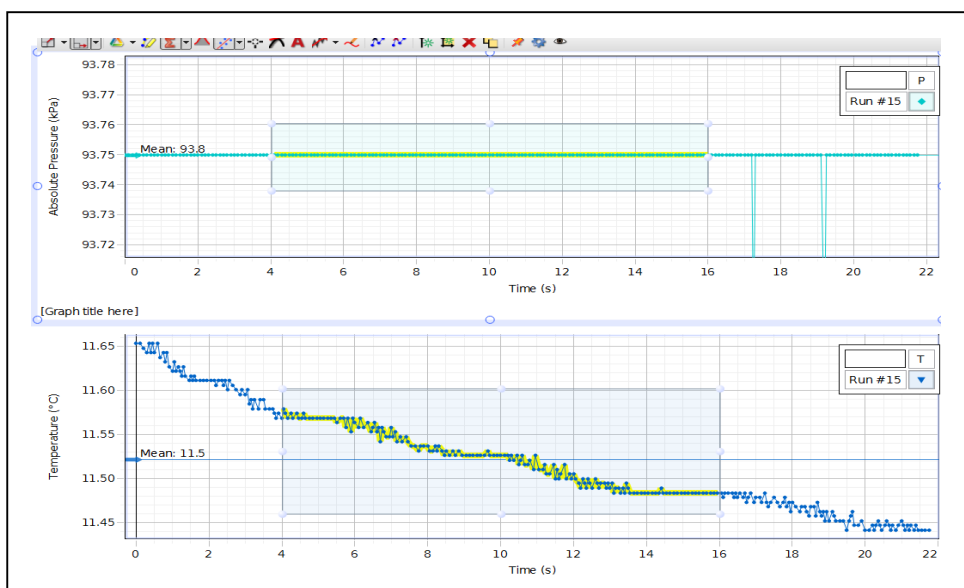
即攝氏溫度 t 與氣體壓力 P 關係圖中，其 y 軸截距即為絕對零度。

注意事項：

1. 以電熱瓶燒熱水時，勿將電熱壺置於桌角或桌邊，添倒熱水與擺置盛有熱水的容器時，應小心處理，避免同學們碰撞、誤觸等...而發生意外。
2. 絕對零度儀與壓力感測器相連接的白色腔體密合接頭很纖細，操作時注意不要折斷它們，兩者要密合。

實驗步驟：

1. 將絕對零度儀連接壓力感測器與溫度轉接頭/延長線等...
2. 取一塑膠量筒並裝入適量熱水(約 80-90°C，800 mL)。
3. 請以玻璃棒適當攪拌，再以數位溫度計測量塑膠量筒內水溫是否已達熱平衡。待塑膠量筒內熱水已達熱平衡後，將絕對零度儀完全沉入熱水中。
4. 待數分鐘溫度達平衡後，啟動軟體開始擷取數據，同時觀察『絕對壓力-時間』與『溫度-時間』關係曲線變化約 10-20 秒後，再停止擷取，取出絕對零度儀。
5. 紀錄穩定狀態下，氣壓 P 與溫度 t 平均值。(10 秒內溫差在 0.2 °C 內，如圖四所示)
6. 取冷水倒入熱水中，降低水溫度，重覆上述步驟 3-4。註: 注意塑膠量筒水量 (<1000 mL)。
7. 取冰塊拌入水中，讓水溫更低，重覆上述步驟 3-4。
8. 作 t (°C) vs. P (kPa) 關係圖。由線性擬合取得 y 軸截距，此值即為絕對零度實驗值。



圖四 絕對零度儀的『絕對壓力-時間』與『溫度-時間』關係圖。

討論提示：

1. 若絕對零度儀未完全沉入水中，是否會影響實驗準確性？試說明之。
2. 當水溫低於 30°C 是否會影響實驗準確性？試說明之。