本章提要

1. 基本概念

（1）内能

气体内能　$E = E(V, T)$

理想气体内能　$E = \dfrac{M}{M_{\mathrm{mol}}} C_V T$

（2）功

准静态过程的功

$$\mathrm{d}W = p\,\mathrm{d}V \quad 或 \quad W = \int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V$$

（3）热量

热容量　$C = \dfrac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T}$

若物质的量为 1 mol，则为摩尔热容 C_{m}.

迈耶公式　$C_{p,\mathrm{m}} = C_{V,\mathrm{m}} + R$

绝热系数　$\gamma = \dfrac{C_{p,\mathrm{m}}}{C_{V,\mathrm{m}}}$

理想气体摩尔定容热容

$$C_{V,\mathrm{m}} = \frac{i}{2} R$$

计算方法

$$\mathrm{d}Q = \frac{M}{M_{\mathrm{mol}}} C_{\mathrm{m}}\,\mathrm{d}T \quad 或 \quad Q = \Delta E + \int_{V_1}^{V_2} p\,\mathrm{d}V$$

2. 基本定律和定理

（1）热力学第一定律

$$Q = (E_2 - E_1) + W \quad 或 \quad \mathrm{d}Q = \mathrm{d}E + \mathrm{d}W$$

一切热力学过程都应满足能量守恒.

（2）热力学第二定律

开尔文表述：不可能制成一种循环动作的热机，它只从一个单一温度的热源吸取热量，并使其全部变为有用的功，而不引起其他变化.

克劳修斯表述：热量不可能自动地由低温物体传向高温物体.

宏观热力学自发过程具有方向性：$\Delta S \geqslant 0$

（3）卡诺定理

工作在高低温热源 T_1 与 T_2 之间的所有热机，有

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leqslant 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad 对于可逆热机取等号$$

3. 循环及效率

（1）热机效率

$$\eta = \frac{W_{净}}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$$

卡诺热机效率　$\eta_{卡} = 1 - \dfrac{T_2}{T_1}$

（2）制冷系数

$$e = \frac{Q_2}{W_{净}} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

卡诺制冷系数　$e_{卡} = \dfrac{T_2}{T_1 - T_2}$

4. 熵

（1）克劳修斯熵

克劳修斯等式与不等式

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i} \leqslant 0 \quad 或 \quad \oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} \leqslant 0$$

克劳修斯熵

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{\mathrm{d}Q}{T} \quad 或 \quad \mathrm{d}S = \frac{\mathrm{d}Q}{T}$$

$$S_B - S_A = \int_1^2 \frac{\mathrm{d}E + p\,\mathrm{d}V}{T}$$

熵增加原理：孤立系统或绝热系统中所发生的一切不可逆过程的熵总是增加，可逆过程熵不变，这就是熵增加原理.

$$\Delta S \geqslant 0$$

（2）玻耳兹曼熵

$$S = k \ln \Omega$$

一切宏观自然过程总是沿着无序性增大的方向进行，即自然过程总是由热力学概率小的宏观态向热力学概率大的宏观态进行.

5. 理想气体准静态过程的主要公式

过程	过程方程	系统做功	吸收热量	内能增量	摩尔热容量
等容	$V=$ 恒量	0	$\frac{M}{M_{\mathrm{mol}}} C_{V,\mathrm{m}} (T_2 - T_1)$	$\frac{M}{M_{\mathrm{mol}}} C_{V,\mathrm{m}} (T_2 - T_1)$	$C_{V,\mathrm{m}} = \frac{i}{2} R$
等压	$p=$ 恒量	$p(V_2 - V_1)$ 或 $\frac{M}{M_{\mathrm{mol}}} R(T_2 - T_1)$	$\frac{M}{M_{\mathrm{mol}}} C_{p,\mathrm{m}} (T_2 - T_1)$	$\frac{M}{M_{\mathrm{mol}}} C_{V,\mathrm{m}} (T_2 - T_1)$	$C_{p,\mathrm{m}} = C_{V,\mathrm{m}} + R$
等温	$T=$ 恒量	$\frac{M}{M_{\mathrm{mol}}} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ 或 $\frac{M}{M_{\mathrm{mol}}} RT \ln \frac{p_1}{p_2}$	$\frac{M}{M_{\mathrm{mol}}} RT \ln \frac{V_2}{V_1}$ 或 $\frac{M}{M_{\mathrm{mol}}} RT \ln \frac{p_1}{p_2}$	0	∞
绝热	$pV^{\gamma}=$ 恒量	$\frac{p_1 V_1 - p_2 V_2}{\gamma - 1}$ 或 $-\frac{M}{M_{\mathrm{mol}}} C_{V,\mathrm{m}} (T_2 - T_1)$	0	$\frac{M}{M_{\mathrm{mol}}} C_{V,\mathrm{m}} (T_2 - T_1)$	0