

温度

2020年10月9日星期五 下午9:06

1. 温度计与温标

温标三要素：测温物质、测温属性、固定标准点。

华氏温标°F $T_F = \frac{9}{5}T_C + 32$

摄氏温标°C

2. 热力学第零定律

热平衡：接触、传递、宏观性质不再变化 \Rightarrow 温度相同

与外界影响隔绝，A、B与确定状态C热平衡，则A、B相互热平衡

作用：(1). 给温度宏观定义

(2). 不同温标间的校准准则

3. 理想气体物态方程和理想气体温标

不依赖测温物质属性

(1) 玻意耳定律： t 不变 $PV=C$

(2) 盖吕萨克定律： $V=V_0(1+\alpha t)$ 体积膨胀系数

(3) 查理定律： $P=P_0(1+\alpha t)$ 0℃时压强 压强系数

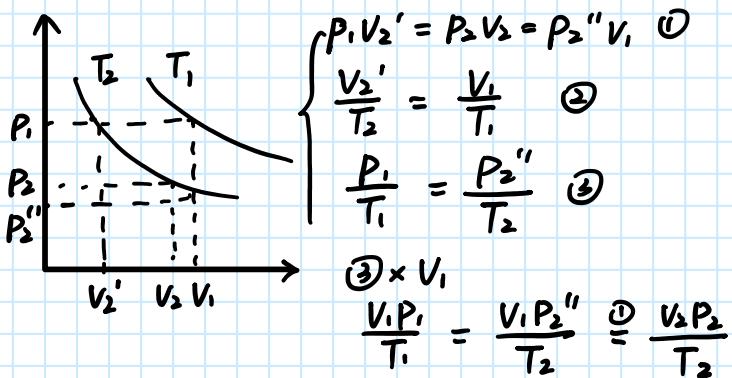
$$\alpha_V \approx \alpha_P \approx \frac{1}{273.15} \quad (\text{温度不太接近气体液化生, 气体愈稀薄})$$

$$P_0 \rightarrow 0 \text{ Pa}$$

$$\alpha_V = \alpha_P = \alpha = \frac{1}{T_0}, \quad T_0 = 273.15 \text{ K} \quad \text{理想气体.}$$

绝对零度， $t=-273.15 \text{ }^{\circ}\text{C}$. $V \rightarrow 0, P \rightarrow 0$.

热力学温标/绝对温度 $T(K) = t + T_0 \text{ }(^{\circ}\text{C})$



$$\frac{PV}{T} = V \frac{P_0 w_0}{T_0} \quad w_0 \approx 22.4 \text{ L/mol} \quad \text{摩尔体积}$$

$$PV = VRt \quad R = 8.31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

$$\underline{PV = VRT} \quad R = 8.31 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$$

理想气体的物态方程

阿伏加德罗定律: same T. P. n gas. V are the same.

① 恒温物质: 理想气体.

② 国际标准点: 水的三相点. $T_0 = 273.16 \text{ K}$.

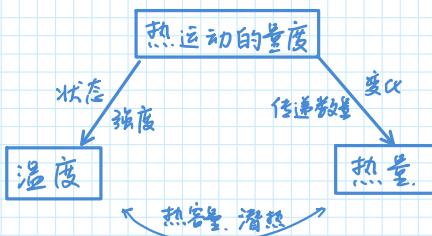
③ 恒温属性: 理想气体的物态方程

热量及其本质

2020年10月11日星期日 下午9:07

1. 热功当量：多少机械功 / 电动使物质升温效果与1cal热量相当

$$J = 4.185 \text{ J/cal}$$



2. 热容量：C, 单位 J/K

某物质增加1K时吸收(放出)的热量.

$$C = m \text{ J/K}$$

比热容 / 比热

$$c = \frac{C}{m} (\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

摩尔热容

$$C_{\text{mol}} = \frac{C}{V} (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$$

3. 潜热 (latent heat)

相变中吸收(放出)的热量.

单位质量潜热(λ) 唐尔潜热(λ^{mol})

经典原子模型

量子原子模型

$$f = \frac{ze^2}{r^2}$$

玻尔: e^- 角动量 L 只取取 \hbar 的整数倍.

$$L = nh \quad (n = \frac{h}{2\pi})$$

$$\begin{aligned} L &= mvr \\ \alpha &= \frac{v^2}{r^2} \quad \left\{ \Rightarrow a = \frac{L^2}{m^2 r^2} \right. \\ f &= \frac{ze^2}{r^2} = ma \quad \left. \Rightarrow \frac{ze^2}{mr^2} = \frac{L^2}{m^2 r^2} \right. \\ &\quad z e^2 = \frac{h^2 n^2}{mr} \\ L &= nh \quad r = \frac{n^2 h^2}{ze^2 m} \\ &\quad = \frac{n^2}{z} a_0 \\ a_0 &= \frac{h^2}{e^2 m} \quad \leftarrow \text{玻尔半径} \end{aligned}$$

宏观电子的电荷量

$$E_n = -\frac{Z^2 e^2 m}{2 n^2 \hbar^2} = -\frac{Z^2}{n^2} R_y$$

$$R_y = \frac{e^2 m}{2 \hbar^2} \quad \leftarrow \text{里德伯常量}$$

海森伯不确定度关系 $\Delta x \Delta p \approx \hbar = 2\pi n$
海森伯不确定度原理

4. 分子力 . 分子运动

布朗运动

$$\overline{x^2} = 2Dt$$

布朗运动位移平方平均值
正比于时间

倍数

5. 热运动

永不停止的无规则运动 偶然性、无序性

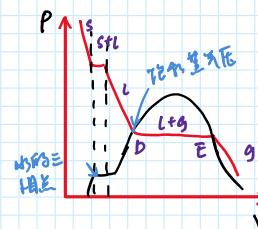
热能 = 热运动动能 + 相互作用能 统计规律

气态 $\frac{1}{2} m \bar{v}^2 \gg E_B$

液态 \approx

固态 \ll

b. 闭合系的 P, V, T 曲面



E, D 两点所对应体积

$$V_G = V V_G^{\text{mol}}$$

$$V_L = V V_L^{\text{mol}}$$

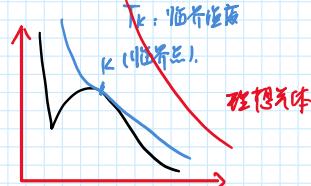
$$x_G = \frac{V_G}{V}, \quad x_L = \frac{V_L}{V} \quad (x_G + x_L = 1)$$

$$x_G V_G + x_L V_L = \bar{V} = \bar{V} (x_G + x_L)$$

$$x_G (V_G - \bar{V}) = x_L (\bar{V} - V_L)$$

$$\text{故 } x_G = \frac{\bar{V} - V_L^{\text{mol}}}{V_G^{\text{mol}} - V_L^{\text{mol}}}$$

$$x_L = \frac{V_G^{\text{mol}} - \bar{V}}{V_G^{\text{mol}} - V_L^{\text{mol}}}$$



理想气体

气体

2020年10月11日星期日 下午9:14

1. 气体微观模型

- (1) 分子大小比起平均距离忽略不计
- (2) 除短暂碰撞，分子间相互作用忽略
- (3) 分子间碰撞完全弹性

2. 统计假设

1. 通过碰撞分子 V 不断变化

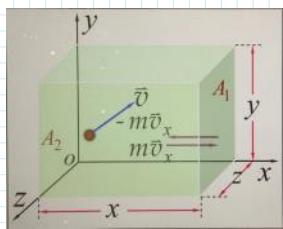
$$2. \text{ 数密度 } n = \frac{dN}{dV} = \frac{N}{V}$$

3. 平衡态 分子速度按方向分布是均匀的

$$\bar{v}_x = \bar{v}_y = \bar{v}_z = 0$$

$$\bar{v_x^2} = \bar{v_y^2} = \bar{v_z^2} = \frac{1}{3} \bar{v^2}$$

$$\bar{v^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N v_i^2$$



大量分子

$$\sum_i \frac{m v_i x}{x} = \frac{m}{x} \sum_i v_i x = \frac{Nm}{x} \sum_i \frac{v_i x}{N} = \frac{Nm}{x} \bar{v}_x^2$$

$$\therefore \text{平均冲力: } \frac{\bar{v}_x^2 N m}{x}$$

$$\text{气体压强 } p = \frac{F}{A} = \frac{Nm}{xy^2} \bar{v}_x^2$$

$$\text{数密度 } n = \frac{N}{xy^2} \quad \bar{v}_x^2 = \frac{1}{3} \bar{v}^2$$

$$\epsilon_k = \frac{1}{2} m v^2$$

$$P = u m \cdot \frac{1}{3} v^2$$

$$P = \frac{2}{3} n \epsilon_k \quad \leftarrow \text{统计关系式}$$

宏观

微观

$$\epsilon_k = KT \quad \left\{ \text{代入得 } PV = \frac{2}{3} NKT \right.$$

$$n = \frac{N}{V} \quad \left\{ \text{代入得 } PV = \frac{2}{3} NKT \right.$$

$$\therefore N = VN_A$$

$$PV = \frac{2}{3} VN_A KT$$

$$R = \frac{2}{3} N_A K$$

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

$$\therefore \epsilon = \frac{1}{2} kT$$

$$P = nkT$$

$\Delta p_{ix} = -2mV_{ix}$

对器壁冲量: $2mV_{ix}$

两次碰撞间隔时间: $\frac{2x}{\bar{v}_x}$

单位时间碰撞次数: $\frac{\bar{v}_x}{2x}$

单位时间冲量: $\frac{m V_{ix}}{x}$

压强: 大量分子
统计平均

温度: 大量分子.
平均平动动能

3. 道尔顿分压定律

混合气体压强即各组分之和.

$$P = P_A + P_B + \dots$$

4. 实际气体

考虑分子力

$V \rightarrow V - b \leftarrow \text{分子所占体积}$

$P \left\{ \begin{array}{l} \text{来自分子运动, 动程压强 } P_K \\ \cdots \text{分子力, 内压强 } P_u \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} \text{碰撞次数} \\ \text{与对碰撞分子有吸引力作用的分子数} \end{array} \right.$

$$P_K = \frac{VRT}{V-bV}$$

$$P_u = -\frac{V^2 a}{V^2}$$

$$TB \quad P = P_K + P_u = \frac{VRT}{V-bV} - \frac{V^2 a}{V^2}$$

$$\Rightarrow (P + \frac{V^2 a}{V^2})(V-bV) = VRT \quad \text{范德瓦耳斯方程}$$

$b = ? \quad \text{一对分子的湿润体积}$

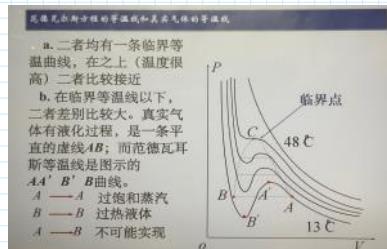
$$\frac{4}{3} \pi d^3$$

$$b = N_A \frac{4}{3} \pi d^3 \cdot \frac{1}{2} = 4 N_A \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3$$

由道尔顿定律

$$a = 3V_K^2 P_K$$

$$b = \frac{V_K}{3}$$



固体

2020年11月8日星期日 下午1:53

晶态：完全有序的周期性排列

晶格：无限大的空间呈排列成周期性点阵

单晶：各向异性 长程有序。

多晶：大量晶粒组成的固体

1. 非晶态.

短程有序，长程无序。

宏观上各向同性

2. 准晶态

化学键

2020年11月8日星期日 下午2:40

强：离子、共价、金属键

弱：范德瓦尔斯、氢键

1. 离子键

吸：正、负离子库仑作用。

斥：正、负离子满壳层的电子云重叠斥力

2. 共价键

饱和性、方向性

3. 金属键

面心、六面、体心堆积

配位数

延展性

4. 范德华力

不带电系统的偶极力

{ 静电力
诱导力 诱导偶极性产生的吸引力
色散力 相互偶极性与诱导偶极性之间的作用

5. 氢键

$X-H \cdots Y$

液体

2020年11月8日星期日 下午3:29

能量守恒、热一

2020年11月12日星期四 下午2:46

状态量：只与初末状态有关，与过程无关。

体积、温度、内能、焓、熵

过程量：与过程路径有关。

做功、热量。

内能：分子无规则运动动能 + 转动

$$\left. \begin{array}{l} T \rightarrow \text{平均动能} \\ V \nparallel P \rightarrow \text{势能} \end{array} \right\} U = U(V, T)$$

理想气体, $U = U(T)$

广义功

力学 $\vec{F} \cdot \Delta \vec{r}$

热学 $\Delta A = \vec{F} \cdot \Delta L = p S \Delta L = p \Delta V$

电磁学 $\Delta A = \varepsilon \Delta q = I^2 R \Delta t$

广义力 Y , 广义位移 ΔX

$$\Delta A = Y \Delta X$$

热力学第一定律: $\frac{\Delta U}{\uparrow} = A + Q \leftarrow$ 外洽系数量
内能 + 外对系统做功

机械能守恒 $A_{ex} + \frac{A_{in,n-cons}}{\uparrow \text{外力}} = E_B - E_A$
 $\uparrow \text{非保守内力}$

$$\frac{A_{all}}{\uparrow \text{所有力做功}} = \Delta E_K$$

Tip. 保守力, 做功与移动
路径无关

$$A_{ex} + A_{in,n-cons} + A_{incons} = \Delta E_K$$

$$A_{ex} + A_{in,n-cons} = \Delta E_K + \Delta E_p = E_B - E_A \text{ 机械能改变量}$$

对保守系统: $A_{ex} = E_B - E_A = \Delta E$

在质心参考系下 $A'_{ex} = E_{in,B} - E_{in,A} = U_B - U_A = \Delta U$

功 vs 热量

(1) 过程量 (2) 等效性 (3) 物理本质不同

功 vs 热量

(1) 过程量 (2) 等效性 (3) 物理本质不同

宏观运动 $\xleftrightarrow{功}$ 分子运动

分子运动 $\xleftrightarrow{热量}$ 分子热运动

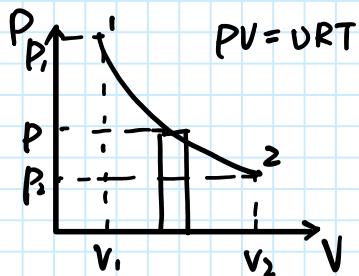
(4). 具体是传递 or 做功与系统选择有关

准静态过程

足够缓慢，连续中间态都可近似成平衡态

微小变化时间 $>$ 放热时间 \leftarrow 系统由非平衡态趋于平衡态所需时间

$$dU = dA + dQ$$



$$PV = nRT$$

$$dA' = P dV$$

$$A' = \int_1^2 dA' = \int_1^2 P dV$$

$$A = \int_1^2 dA = - \int_1^2 P dV$$

$$\text{故 } \Delta U = U_2 - U_1 = Q - \int_1^2 P dV$$

能均分定理、热容量

2020年11月12日星期四 下午5:00

自由度：决定物体位置所需的独立坐标数

▲ 点点自由运动：3

▲ 一般刚体运动：① 质心平动 3
② 转动的角速度 $\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma = 1$ 2
 $3+2+1=6$
③ 与轴的角度 ψ 1

▲ 非刚性物体、流体，有任意多个自由度

物体自由度只考虑对称性或简谐振动的

分子质量自由度的数目（自由度）：分子质量中独立的速度和坐标的三次方根系数

e.g. 双原子分子：

$$\text{① 分子平动} E_k = \frac{1}{2} M V_x^2 + \frac{1}{2} M V_y^2 + \frac{1}{2} M V_z^2$$

$$\text{② 转动} : E_l = \frac{1}{2} I_r \omega^2 + \frac{1}{2} I_\theta \omega^2$$

$$\text{③ } \cdots \text{ 振动} : E_v = \frac{1}{2} \mu V_{11}^2 + \frac{1}{2} \mu V_{22}^2 + \frac{1}{2} \mu V_{33}^2$$

势能

单原子 3 0

刚性双原子 3 2

非刚性双原子 3 3

$$i = t + r + s$$

Tip: 非刚性应考虑振动自由度

① T~300K时，“冻结”振动自由度，分子可视为刚性

② 振动幅度不大时，视为简谐的，平均势能=平均动能

能量按自由度均分定理：

$$E_t = \frac{1}{2} M \vec{V}^2 = \frac{1}{2} M (\vec{V}_x^2 + \vec{V}_y^2 + \vec{V}_z^2) = \frac{3}{2} kT$$

$$\frac{1}{2} M \vec{V}^2 = \frac{1}{2} M V^2 = \frac{1}{2} M V_x^2 = \frac{1}{2} kT$$

热平衡时，物体总自由度都相同的平均动能 $\frac{3}{2} kT$

$$E_t = \frac{1}{2} (t+r+s) kT$$

势能略

2s				
分子	自由度	t 平动	r 转动	v 振动
单原子分子	3	0	0	3
刚性双原子分子	3	2	0	5
非刚性双原子分子	3	2	2	7
刚性三原子分子	3	3	0	6
非刚性三原子分子	3	3	6	12

气体摩尔内能

1 mol 物质的内能。（ideal gas 不考虑势能）

$$U^{\text{mol}} = N_A E_k = \frac{1}{2} (t+r+s) N_A k T = \frac{1}{2} (t+r+s) R T$$

热容量

在一定条件下温度升高（或降低）1K时吸收（放出）的热量

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

(1) 气体热容量

$$\left\{ \begin{array}{l} C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \\ \Delta U = 0 \\ \Delta Q = \Delta U + p \Delta V = \Delta H \end{array} \right. \Rightarrow C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta H}{\Delta T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_V$$

(2) 压强热容量

$$\left\{ \begin{array}{l} C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \\ \Delta P = 0, p \Delta V = \Delta (pV) \\ \Delta Q = \Delta U + p \Delta V = [\Delta (U+pV)]_P = \Delta (H)_P \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta (H)_P}{\Delta T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

液体与压缩热容量的关系：

$$C_p = \frac{\partial H}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} + p \Delta V T = \frac{\partial U}{\partial T} + VR = C_V + VR$$

1 mol 1g

$$C_p^{\text{mol}} = C_V^{\text{mol}} + R$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_V^{\text{mol}} = \frac{1}{V} \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial U^{\text{mol}}}{\partial T} = \frac{1}{2} R \\ C_p^{\text{mol}} = (\frac{1}{2} + 1) R \end{array} \right.$$

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \text{单原子} \\ \text{双原子} \\ \text{刚性} \end{array} \right. \begin{array}{l} C_V^{\text{mol}} \\ \frac{1}{2} R \\ \frac{3}{2} R \end{array} \quad \begin{array}{l} C_p^{\text{mol}} \\ \frac{3}{2} R \\ \frac{5}{2} R \end{array}$$

不太妙

由式 3-3 得的函数图——焓

$$H = U + PV$$

$$U(V, T) - U_0 = \int_{T_0}^T C_V dT + f(V)$$

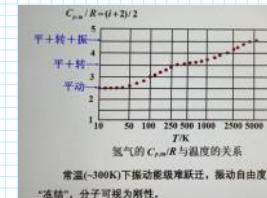
$$H(P, T) - H_0 = \int_{T_0}^T C_p dT + g(P)$$

T_0 为标准温度，可取 $U_0 = U(V, T_0) = 0$

$$H_0 = H(P, T_0) = 0$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{i+2}{i}$$

常温下气体的 γ 值		
气体	理论值 $(i+2)/i$	实验值
He	1.67	1.67
Ar	1.67	1.67
H ₂	1.40	1.41
N ₂	1.40	1.40
O ₂	1.40	1.40
CO	1.40	1.29
H ₂ O	1.33	1.33
CH ₄	1.33	1.35



$$8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

固体的热容量

只有与振动自由度，不必区分宏观与微观

动能 $\frac{1}{2} kT$ ，势能 $\frac{1}{2} kT$

$$U^{\text{mol}} = 3N_A k T = 3RT$$

$$C_V^{\text{mol}} = 3R$$

“粗略”一拍脑门得
只适用于坚硬固体

H₂O 热容量

$$\text{gas} \quad 1.865 \text{ J/g} \cdot \text{K}$$

$$\text{liquid} \quad 4.18 \text{ J/g} \cdot \text{K}$$

$$\approx 4.04 R$$

$$\approx 9.05 R$$

$$\text{固态} \quad \frac{1}{2} (3+3) R = 3R$$

氢键

焦耳实验及其改进

2020年11月18日星期三 下午2:35

$$U = U(V, T)$$

$$\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \Delta T + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \Delta V$$

$$A' = A = 0, Q' = Q = 0.$$
$$\Rightarrow \Delta U = 0$$

$$\because \Delta V \neq 0, \text{ if } \Delta T = 0 \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$$

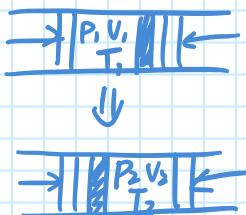
Rossini 与 Frandsen 改进焦耳试验。

气体对外做功: $A' = p_0 (V V_0^{\text{max}} - V_B)$

热-得: $\Delta U = U(p, T) - U(p_0, T) = Q - A'$

焦耳-汤姆孙效应。

节流过程:



$$U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$$
$$U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$$
$$H_1 = H_2$$

等焓过程

正节流效应: 节流 $T \downarrow$ 理想气体无节流效应。
负: $\text{---} : \text{H}_2, \text{He}$.

等焓线: $H(p, T) = \text{常量}$

斜率: $\alpha = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ 焦耳-汤姆孙系数。

$\alpha > 0$ 敏冷。

节流膨胀液化气体

- (1) 多重逐级预冷 不同气体
- (2) 多次节流膨胀法 自冷却 优缺点 P143.
- (3) 绝热膨胀法

化学热反应

2020年11月21日星期六 下午2:44

反应热：等温条件下化学反应系统放出或吸收的热量

焓变： $\Delta H = H_2 - H_1$

压力： $\Delta P = P_2 - P_1$

▲ 化反应中质量守恒。

▲ Hess 定律。

反应焓参考点： $P_0 = 1 \text{ atm}$, $T_0 = 298.15 \text{ K}$.

纯元素，焓为0

标准…： \dot{H} 在1 atm 下数值。



$$\Delta H_{\text{反应}} = \sum_{\text{生成物}} b_j H_f j - \sum_{\text{反应物}} a_i H_f i$$

纯元素 → 化合物 (生成焓)。

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta H_{\text{反应}}(T) = \Delta H_{\text{反应}}(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_p dT \\ \Delta C_p = \sum_{\text{生成物}} b_j C_p^{molar} - \sum_{\text{反应物}} a_i C_p^{molar} \end{array} \right.$$

$$\begin{aligned} & U_b - U_a = A_{ab} = -A'_{ab} \\ & = A''_{ab} + U_b - U_a = \frac{A_{ab}}{2\pi} - \frac{A_{ab}}{2\pi} \underset{>0}{\cancel{\times 0}} \end{aligned}$$

看课本 $|A_{ab}| \geq |A'_{ab}|$

$$= T_b \Rightarrow U_b - U_a > 0$$

$$an = A'_{ab}$$

所以 $A'_{ab} > A_{ab} > A''_{ab} > 0$

$$= A > \Delta U$$

得 $\theta \Rightarrow$

C 题目 $U=0 \quad \Omega = A_{ab}$

由等压 $\Omega = \frac{A_{ab}}{2\pi} + \frac{U}{2\pi} \checkmark \text{Gauss}$

$$= \frac{T_b}{T_a} \Rightarrow T_b > T_a$$

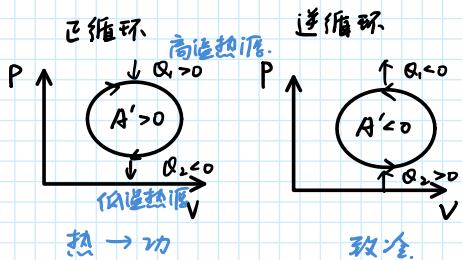
$$T_a$$

$$V''_a = T_b V''_b$$

$$> T_a = T_b \left[1 - \left(\frac{1}{2} \right)^{R_a} \right] < T_a$$

循环

2020年12月3日星期四 下午4:25
特征：状态复原， $\Delta U=0$



$$\text{效率 } \eta = \frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} \quad \text{致冷系数 } \epsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2}$$

准静态循环性质 $\oint \frac{\partial Q}{T} = 0$

$$dU = dQ - PdV = C_V dT$$

$$\frac{dQ}{T} - \frac{VR T dU}{V T} = C_V \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow \frac{dQ}{T} - \frac{nR}{V} dU = C_V \frac{dT}{T}$$

$$\Rightarrow \oint \frac{dQ}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$$

始末状态不变： $V_1 = V_2$, $T_1 = T_2$

$$\Rightarrow \oint \frac{dQ}{T} = 0$$

热温比定义了一个态函数 — 焓

$$\text{eq1} \quad Q_{12} = C_V(T_2 - T_1) = C_V T_1$$

$$Q_{23} = C_P(T_3 - T_2) = 2C_P T_1$$

$$Q_{34} = C_V(T_4 - T_3) = -2C_V T_1$$

$$Q_{41} = C_P(T_1 - T_4) = -C_P T_1$$

$$\text{总吸热 } Q = C_V T_1 + 2C_P T_1$$

$$\text{对外做功 } A = PV_i = nRT_1$$

$$\eta = \frac{nRT_1}{T_1(C_V + 2C_P)} = \frac{R}{C_V^{\text{摩尔}} + 2C_P^{\text{摩尔}}} = \frac{1}{3} \approx 33.3\%$$

奥托循环（空气加热循环）

(1) $a \rightarrow b$

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1}$$

(2) $b \rightarrow c$

$$Q = V C_V^{\text{摩尔}} (T_3 - T_2)$$

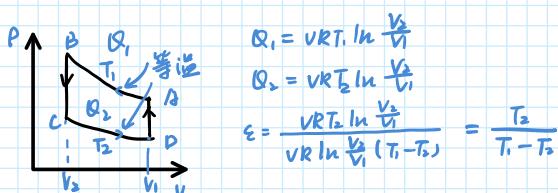
$$(3) \quad \frac{T_4}{T_3} = \left(\frac{V_3}{V_4}\right)^{k-1}$$

$$(4) \quad Q = -V C_V^{\text{摩尔}} (T_4 - T_3)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} y = \frac{VC_V^{\text{摩尔}}(T_3 - T_2 - T_4 + T_1)}{VC_P^{\text{摩尔}}(T_3 - T_2)} = 1 - \frac{T_1 - T_4}{T_3 - T_2} \\ \frac{T_4}{T_3} = \frac{T_1}{T_2} = \frac{T_1 - T_4}{T_2 - T_1} \end{array} \right.$$

$$y = 1 - \frac{T_4}{T_3} = 1 - \frac{1}{\left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{1/(k-1)}} = 1 - \frac{1}{r^{1/(k-1)}} \quad \text{由压缩比决定}$$

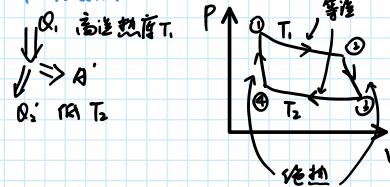
逆向斯特林循环（回热式制冷机工作循环）



理想气体卡诺循环及其效率

两个恒温热源交换热量的准静态循环

卡诺热机？



(1) ① → ② 等温膨胀

$$Q_1 = VRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(2) ② → ③ 绝热膨胀

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1}$$

$$\therefore \frac{V_2}{V_3} = \frac{V_1}{V_4}$$

$$\eta = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{VRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1} + VRT_2 \ln \frac{V_4}{V_1}}{VRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \quad \text{效率只由热源决定}$$

$$\text{actually } 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_2}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \geq 0 \quad \begin{cases} \text{: 可逆循环} \\ \text{: 不可逆循环} \end{cases}$$

卡诺逆循环 (制冷)

$$\text{致冷系数 } \epsilon = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

e.g. 油箱 20°C, 5°C, $2 \times 10^7 \text{ J}$

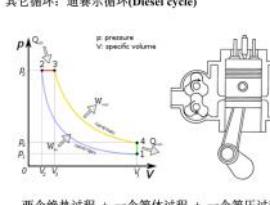
$$\eta = \epsilon \text{ 卡洛 × 55\%} = \frac{278.15 \text{ K}}{15 \text{ K}} \times 55\% = 10.2$$

$$\epsilon = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} \Rightarrow Q_1 = \frac{\epsilon + 1}{\epsilon} Q_2 = 2.2 \times 10^7 \text{ J}$$

$$A = Q_1 - Q_2 = 2 \times 10^6 \text{ J}$$

$$P = \frac{A}{C} = \frac{2 \times 10^6 \text{ J}}{2423600} \text{ W} = 23.15 \text{ W}$$

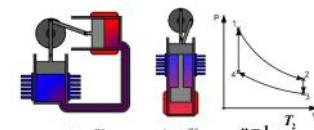
其它循环：迪赛尔循环(Diesel cycle)



两个绝热过程 + 一个等体过程 + 一个等压过程

斯特林过程是为数不多，可以体现出可逆性的过程。

其它循环：外燃机——斯特林循环(Stirling cycle)



主要优点：①在极限回热的理想条件下，其循环热效率可等于相同温度界限内卡诺循环的热效率。②循环逆向运转时，则可成为性能系数最高的制冷循环或热泵循环。

系统

质量交换、能量交换

3种立 sys

X X

封闭

X ✓

开放

✓ ✓

v_3 v_1 v

热力学第二定律

2020年12月5日星期六 下午4:52

1. 开尔文说法

不能从单一热源吸收热量，使之完全变为有用功而不引起其他变化

2. 卡诺修斯说法

不可能把热量从低温物体自动传到高温物体而不发生变化

可逆过程

▲ 准静态过程

无摩擦力、粘滞力和其他耗散力(做功)

可逆 vs 准静态

不可逆耗散 可以有耗散

可逆过程 vs 非静态过程



热二实质

功 热
恒定温 应变
有功 无功
自然 逆向
高压 低压

非均匀、平衡 自然 → 均匀、平衡

卡诺定理

1. 在相同高温热源、低温热源之间工作的任意物质的可逆机都具有相同的效率 (与温度无关)

2. 工作在相同高温热源与低温热源之间的一切不可逆机效率都不大于可逆机。

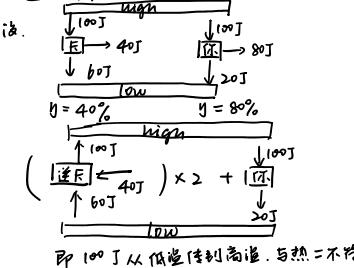
eg. 卡诺机

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

证明:

$$\begin{aligned} & \text{high temp} & \frac{A'_1}{Q_1} = \eta_{\text{高}} & Q_1 = Q_1' + A_1' \\ & \downarrow \text{等温} \quad \uparrow \text{等温} & & \\ & Q_1' \xrightarrow{\text{等温}} A_1' \xrightarrow{\text{等温}} -Q_2' & \frac{A'_2}{Q_2} = \eta_{\text{低}} & Q_2 = Q_2' + A_2' \\ & Q_2' \xrightarrow{\text{等温}} A_2' \xrightarrow{\text{等温}} -Q_1' & & \\ & \text{low temp} & \frac{A'_2}{Q_2} = \eta_{\text{低}} & A_2 - Q_1' = -Q_1 \end{aligned}$$

通俗版

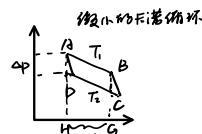


卡诺定理的应用

(1) 内能与物态方程关系

$$\text{效率} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\begin{cases} \Delta U'_{\text{Adiab}} = (\Delta P)_V \cdot (\Delta V)_T \\ \Delta Q_{\text{Adiab}} = \Delta U'_{\text{Adiab}} + \Delta U_{\text{Adiab}} \\ \Delta U'_{\text{Adiab}} = P_0 \cdot (\Delta V)_T - \frac{1}{2} (\Delta P)_T \cdot \Delta V_T \end{cases}$$



$$\Rightarrow (\Delta P)(\Delta V)_T = [P_A (\Delta V)_T + \Delta U_T] \frac{\Delta T}{T}$$

$$\Rightarrow T(\frac{\Delta P}{\Delta T})_T = P + (\frac{\Delta U}{\Delta V})_T$$

$$\text{类似地 } (\frac{\partial U}{\partial P})_V = -T(\frac{\partial V}{\partial T})_P + V$$

$$\text{又由 } dU = (\frac{\partial U}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial U}{\partial V})_T dV = CV$$

eg. Van der Waals gas (1) 内能 (2). mol 等压热容

$$dU = (\frac{\partial U}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial U}{\partial V})_T dV$$

$$= (\frac{\partial U}{\partial T})_V = CV = T(\frac{\partial U}{\partial T})_V - P$$

$$P = \frac{VRT}{V-b} - \frac{V^2a}{V^2}$$

$$\Rightarrow (\frac{\partial P}{\partial T})_V = \frac{VR}{V-b} \Rightarrow \begin{cases} dP = dU + PdV \\ dU = CVdT + \frac{VR^2}{V^2} dV \end{cases} \Rightarrow dU = CVdT + (P + \frac{VR^2}{V^2}) dV$$

$$\Rightarrow U(V, T) - U_0 = CV(T_2 - T_1) - VA^2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{内能方程}$$

对气体方程全微分

$$(P - \frac{a}{V^2} + \frac{VR^2}{V^2}) dV + (V-b) dP = RdT$$

$$\text{等压 } dP = 0$$

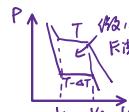
$$\Rightarrow dV = \frac{R}{P - \frac{a}{V^2} + \frac{VR^2}{V^2}} dT$$

由之前 消掉 dT

C 由于等压度为 C_P

$$\text{故有 } C_P = CV + \frac{VR}{1 - \frac{2Va(V-b)}{RTV^2}}$$

推导克拉珀龙方程



$$Q = \Delta V / \Lambda^{\text{mol}}$$

$$\Delta V = \Delta P (V_B^{\text{mol}} - V_A^{\text{mol}})$$

$$\Lambda' = \Delta P \Delta V = \Delta P \cdot \Delta V (V_B^{\text{mol}} - V_A^{\text{mol}})$$

$$y = \frac{A'}{\Lambda'} = \frac{\Delta P \cdot \Delta V (V_B^{\text{mol}} - V_A^{\text{mol}})}{\Delta V \Lambda^{\text{mol}}} = \frac{\Delta P}{\Lambda^{\text{mol}}} = \frac{1}{T(V_B^{\text{mol}} - V_A^{\text{mol}})}$$

$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{1}{T(V_B^{\text{mol}} - V_A^{\text{mol}})}$ (P-T 图上相应曲线下斜率)

eg. 1 H₂O . 1 atm. 焓温 273.15 K

H₂O(s) $1.965 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$.

H₂O(l) $1.8019 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{mol}$.

Λ^{mol} 1.436 kcal/mol

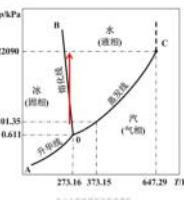
$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = ?$$

$$\Lambda^{\text{mol}} = 6.008 \times 10^3 \text{ J/mol}.$$

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Lambda^{\text{mol}}}{T(V_B^{\text{mol}} - V_A^{\text{mol}})} = -1.33 \times 10^{-3} \text{ atm/K.}$$

$$\Rightarrow \frac{\Delta T}{\Delta P} = -7.519 \times 10^{-3} \text{ K/atm}$$

回答: 如果保持温度不变, 在固体冰上加很大的压强, 能把冰压成液体水么?



eg2. H₂O . 1 atm. 373.15 K 焓温

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Lambda^{\text{mol}}}{T(V_B^{\text{mol}} - V_A^{\text{mol}})} = 3.6 \times 10^{-2} \text{ atm/K}$$

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \frac{1}{3.6 \times 10^{-2}} \text{ K/atm} = 2.8027 \text{ K/atm}.$$

沸点随压强变化

对饱和蒸气:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Lambda^{\text{mol}}}{T(V_B^{\text{mol}} - V_A^{\text{mol}})} \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{\Lambda^{\text{mol}}}{T V_A^{\text{mol}}} = \frac{P \Lambda^{\text{mol}}}{R T^2} \\ V_A^{\text{mol}} - V_B^{\text{mol}} \approx V_A^{\text{mol}} \\ P V_A^{\text{mol}} = R T \end{array} \right. \Rightarrow \frac{\Delta P}{P} = \frac{\Lambda^{\text{mol}}}{R T^2} \quad \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Lambda^{\text{mol}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

相变潜热差两相之间焓差

$$\Lambda = \Delta V \Lambda^{\text{mol}} = \Delta U = \Delta U + P \Delta V = \Delta (U + PV) = \Delta H$$

$$\Lambda^{\text{mol}}(T) = H_B^{\text{mol}}(T) - H_A^{\text{mol}}(T) = \Delta U^{\text{mol}}(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta C_P^{\text{mol}} dT = H_B^{\text{mol}}(T_0) - H_A^{\text{mol}}(T_0) = C_{P,B}^{\text{mol}} - C_{P,A}^{\text{mol}}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Lambda^{\text{mol}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) + C \ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$$

克劳修斯不等式与熵定理

2020年12月11日星期五 上午8:43 对于 V circulation: $\oint \frac{dQ}{T} = 0$ "可逆", " \oint "不可逆

i.e. 将一个循环视为许多可逆卡诺循环的组合

$$\frac{\Delta Q_{11}}{T_1} + \frac{\Delta Q_{21}}{T_2} = 0$$

$$\oint \frac{dQ}{T} = \lim_{n \rightarrow \infty} \sum_{i=1}^n \frac{\Delta Q_{ii}}{T_i} + \frac{\Delta Q_{ni}}{T_n} = 0$$

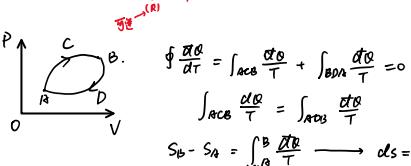
$$\text{不可逆} \Rightarrow \frac{\Delta Q_{11}}{T_1} + \frac{\Delta Q_{21}}{T_2} < 0$$

$$\text{积分得 } \oint \frac{dQ}{T} < 0$$

熵 (态函数)

对于任何物质的可逆过程: ① $\oint \frac{dQ}{T} = 0$
② $\int_{\text{平衡态}}^{\text{末态}} dQ/T$ 与可逆过程无关

定义: $\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T}$ 平衡态 与初末平衡态有关



计算 四种不同的状态参数表示

$$dT \Omega = dU + pdV$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\Delta S(V, T) = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dU + pdV}{T}$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} V + p \right) dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T V + p \right] dV$$

同样: $H = U + PV$, $dU + pdV = dH - Vdp$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp, \quad dT \Omega = dH - Vdp$$

$$\Delta S(T, p) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dH - Vdp}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial T} V + p \right) dT + \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dP - \frac{Vdp}{T}$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT + \int_{p_1}^{p_2} \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V \right) dp$$

$$= \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

1. 理想气体的熵

$$(\frac{\partial S}{\partial V})_T = 0, \quad (\frac{\partial S}{\partial P})_T = 0 \quad UMR \text{ 与温度有关}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{T} dT + VR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

或者有 $\int_{p_1}^{p_2} \frac{C_p}{T} dT - VR \ln \frac{P_2}{P_1}$

eg1 可逆等温过程 (由 $(p_1, V_1) \rightarrow (p_2, V_2)$)

$$\Delta S = Cp \ln \frac{V_2}{V_1} + VR \ln \frac{P_2}{P_1}$$

$$T_1 = T_2$$

$$\therefore \Delta S = VR \ln \frac{V_2}{V_1} = -VR \ln \frac{P_2}{P_1}$$

eg2. $T_1 \rightarrow T_2$

$$\left\{ \Delta S = Cv \ln \frac{T_2}{T_1} + VR \ln \frac{V_2}{V_1} \right.$$

$$\left. \frac{V_2}{V_1} = \left(\frac{T_2}{T_1}\right)^{\gamma-1} \right.$$

$$\Delta S = (Cv + \frac{VR}{1-\gamma}) \ln \frac{T_2}{T_1} = Cv \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$= \begin{cases} \text{绝热}, & n=\gamma \\ \text{等温}, & n=\infty \\ \text{等压}, & n=0 \end{cases} \quad \begin{cases} C_v = C_p \\ C_v = C_p \\ C_v = C_p \end{cases} \quad \begin{cases} \Delta S = 0 \\ \Delta S > 0 \\ \Delta S < 0 \end{cases}$$

理想气体:

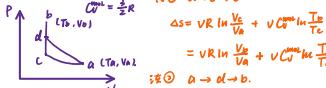
$$\text{绝热可逆 } dT \Omega = dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = 0$$

$$\text{等容可逆 } \Delta S = \int_{V_1}^{V_2} \frac{dQ}{T} = \int_{V_1}^{V_2} \frac{V C_v dT}{T} = V C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\text{等压可逆 } \Delta S = \int_{p_1}^{p_2} \frac{dQ}{T} = \int_{p_1}^{p_2} \frac{V C_p dT}{T} = V C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\text{等温可逆 } \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{1}{T} \int_{V_1}^{V_2} p dV = VR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

eg1.



$$T_a V_a^{k-1} = T_b V_b^{k-1} = T_d V_d^{k-1}$$

$$\Delta S = V C_v^{k-1} \ln \frac{T_b}{T_a} + V C_p^{k-1} \ln \frac{T_d}{T_a}$$

$$= V C_v^{k-1} \ln \frac{T_b}{T_a} + (p-1)V C_p^{k-1} \ln \frac{T_d}{T_a}$$

可逆 $\Delta S_A + \Delta S_B > 0$

2. 混合气体的熵

广延量: 大系统熵 = 小系统熵的和

混合前后 T, p, V 不变

$$\text{则 } -\Delta S_{\text{混}}(T, V) = VR \ln V - R \sum_i c_i \ln V_i$$

$$= VR \ln V - VR \sum_i c_i \ln V_i$$

$$= VR \sum_i c_i \ln \frac{V}{V_i}$$

$$\Delta S = -\Delta S_{\text{混}}(T, p) = VR \ln p - R \sum_i c_i \ln p_i$$

$$\Rightarrow \Delta S > 0$$

二、热传递过程

$$\text{物体 } \Delta S = \int_{(s)}^B \frac{dQ}{T} = Cp \ln \frac{T_B}{T_s}$$

$$\text{热量 } \Delta S = \int_{(s)}^B \frac{dQ}{T_B} = \int_{(s)}^B -\frac{CpdT}{T_B} = -\frac{Cp(T_B - T_s)}{T_B}$$

$$\text{总: } \Delta S = \Delta S_{\text{热}} + \Delta S_{\text{化}} = Cp \left(\ln \frac{T_B}{T_s} - \frac{T_B - T_s}{T_B} \right) > 0$$

三、扩散过程

$$\Delta S = \Delta S_V + \Delta S_Y = -VR(C_x \ln C_x + C_y \ln C_y) > 0$$

参考混合熵

▲ - 平衡态 挑选过程 第一平衡态.

{ 可逆 $\Delta S = 0$

{ 不可逆 $\Delta S > 0$.

▲ 热力学可逆, 是热力学的结论

用克劳修斯不等式证明熵增原理

$$\int_{(s)}^B \frac{dQ}{T} + \int_{(s)}^B \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (1, 2 \text{ 状态可以不孤立})$$

$$\int_{(s)}^B \frac{dQ}{T} = \int_{(s)}^B \frac{dQ}{T} \quad \{ \text{不可逆}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{(s)}^B \frac{dQ}{T} \geq \int_{(s)}^B \frac{dQ}{T} \quad \{ = \text{可逆}$$

$$\text{设 } \Delta S = \left\{ \begin{array}{l} TdS \geq dS \\ dS = dU - dA \end{array} \right\} \Rightarrow TdS \geq dU - dA$$

$$\text{自发过程 } \frac{-\Delta S}{T} \xrightarrow{\text{不-}} \text{不可逆}$$

$$\text{自发过程 } \frac{-\Delta S}{T} \xrightarrow{\text{不-}} \text{熵增}$$

$$\text{只有孤立系统}$$

熵增加原理 (考虑不可逆过程的熵变)

- 理想气体自由膨胀

① 构造等温过程

$$dU = 0 \quad dT = -dA = pdV$$

$$\int_{(s)}^B \frac{dQ}{T} = VR \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V} = VR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

② 构造绝热过程 $A \rightarrow C \rightarrow B$

$$A \rightarrow C \quad \int_{(s)}^C \frac{dQ}{T} = 0$$

$$C \rightarrow B \quad \int_{(s)}^B \frac{dQ}{T} = CV \ln \frac{T_B}{T_C} = CV \ln \frac{T_B}{T_A}$$

$$2pV^k = p_B \cdot 2V^k$$

$$T_B V^{k-1} = T_C \cdot (2V)^{k-1}$$

$$CV \ln \frac{T_B}{T_C} = CV \ln \frac{2V}{V} = CV \ln 2$$

玻尔兹曼熵

2020年12月18日星期五 上午8:48

$$S = k \ln \Omega, \Omega \text{ 为微观量态的数目.}$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}$$

对 $N = v N_A$ 个分子，全在左边的概率为 $\frac{1}{2^N}$

$$\Rightarrow \Delta S = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = k \ln 2^N = N k \ln 2 = v N_A k \ln 2 = v R \ln 2$$

拓展.



$$P_x = P_y$$

$$T_x = T_y$$

左边的概率 $\frac{V_x}{V} = \frac{V_x}{V} = C_x \xrightarrow{N_x T \text{ 在左边}} C_x^{N_x}$

同理 $\frac{V_y}{V} = \frac{V_y}{V} = C_y \xrightarrow{\dots} C_y^{N_y}$

初态相对于末态的概率 $\frac{\Omega_1}{\Omega_2} = C_x^{N_x} C_y^{N_y}$

$$\Delta S = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1} = -k \ln C_x^{N_x} C_y^{N_y} = -v R (C_x \ln C_x + C_y \ln C_y)$$

概率小 \rightarrow 大. “整齐” \rightarrow “混乱”

信息

负熵

$$1 \text{ bit} = k \ln 2 \quad \text{J/K}$$

热平衡和自由能

2020年12月18日星期五 上午9:09

- 一、孤立系统**

$$TdS \geq dU - dA = dU + pdV = 0$$

$$dS = 0 \Rightarrow \text{热平衡(孤立系统)} \Rightarrow S_{\max}$$

二、恒温定压 安培霍兹自由能

孤立系 = 热平衡系统。

$$dS_0 = dS' + ds = 0$$

$$\text{系统 } \Sigma: dQ_\Sigma = dU + pdV = dU$$

$$\text{热平衡 } \sum: \begin{cases} dQ_\Sigma = -dQ_\Sigma = -dU \\ dS' = \frac{dQ_\Sigma}{T} = -\frac{dU}{T} \end{cases}$$

$$\Rightarrow ds = \frac{dU}{T} = 0$$

$$\Rightarrow Tds = dU = 0$$

T恒定 $\Rightarrow d(TS - U) = 0$ 此时取到极值。

安培霍兹自由能 $F = U - TS$ (自由能)

判据: $dF = 0$

$$dF = dU - Tds - SdT \Rightarrow dF = -pdV - SdT = 0$$

$$TdS \geq dU + pdV$$

向着 F↓ 的方向进行

$$dF = dU - Tds - SdT$$

$$= dU + pdV - Tds - SdT$$

$$= dA = -dA' \quad (\text{等温})$$

F也可叫作“功函数”

三、恒温、定压、吉布斯自由能

$$dS_0 = dS + ds' = 0$$

$$\text{系统: } dQ_\Sigma = dU + pdV = d(U + PV) = dH$$

$$\text{热平衡: } \begin{cases} dQ_\Sigma = -dQ_\Sigma = -dH \\ dS' = \frac{dQ_\Sigma}{T} = -\frac{dH}{T} \end{cases}$$

$$\Rightarrow dS = \frac{dH}{T} = 0 \Rightarrow d(TS - H) = 0$$

吉布斯自由能 G $G \equiv H - TS = F + PV = U + PV - TS$ (自由能)

判据 $dG = 0$

$$dG = dF + pdV + Vdp \Rightarrow dG = Vdp - SdT = 0$$

$$dF = -pdV - SdT$$

向 G 减小方向进行

$$dG = dH - Tds - SdT$$

$$= dU + pdV + Vdp - Tds - SdT$$

$$= dU + \cancel{pdV} + \cancel{pdV} + Vdp - \cancel{Tds} - \cancel{SdT}$$

膨胀做功 Vdp 取负号

$$= dA$$

小结:

• 孤立系的热平衡判据——熵

在内能和体积不变的条件下, 对于一切可能的变动来说, 平衡态的熵最大。

• 定温定体下的热平衡判据——安培霍兹自由能 $F = U - TS$

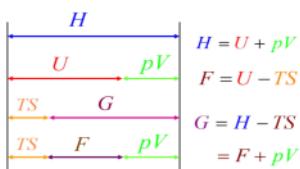
在定温定体条件下, 对于一切可能的变动来说, 热平衡态的安培霍兹自由能最小。

• 等温定压下的热平衡判据——吉布斯自由能 $G = H - TS = U + PV - TS$

在定温定压条件下, 对于一切可能的变动来说, 热平衡态的吉布斯自由能最小。

中山大学物理系高中组组

几个热力学函数之间关系的图示式



四、物体内部各部分之间平衡

- (1) 热平衡: T 均匀
- (2) 力学平衡: P 均匀
- (3) 相平衡: 化学势相等

(1) T 均匀

证: 孤立系统 $dS = 0 \Rightarrow dT = 0$

$$ds = dS_0 + ds_B = \left(\frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A}\right)dU = 0$$

(2) P 均匀

假设 $p_A > p_B$, $dV_A = -dV_B > 0$

$$dF_A = -pdV$$

$$dF_B = pdV$$

$$dF = (p_B - p_A)dV = 0$$

此时 $dS = dU + pdV = dU + dV_B = 0$

$$ds = \frac{dQ_A}{T} + \frac{dQ_B}{T} = \frac{1}{T}(dU_A + pdV + dU_B - pdV) = \frac{1}{T}(p_B - p_A)dV = 0$$

(3) 化学势相等

共轭粒子数 N_A , 液相 N_B

$$N = N_A + N_B$$

$$dN = dN_A + dN_B$$

$$dU = U_B^{\text{mol}}dU_B + U_A^{\text{mol}}dU_A$$

$$dV = V_B^{\text{mol}}dV_B + V_A^{\text{mol}}dV_A$$

$$dS = S_B^{\text{mol}}dU_B + S_A^{\text{mol}}dU_A$$

由可逆反应知, $Tds = dU + pdV$

$$T(S_B^{\text{mol}}dU_B + S_A^{\text{mol}}dU_A) = U_B^{\text{mol}}dU_B + U_A^{\text{mol}}dU_A + p(V_B^{\text{mol}}dV_B + V_A^{\text{mol}}dV_A)$$

$$dU_A = -dU_B$$

$$U_B^{\text{mol}} + pV_B^{\text{mol}} - TS_B^{\text{mol}} = U_A^{\text{mol}} + pV_A^{\text{mol}} - TS_A^{\text{mol}}$$

$$\Rightarrow G_B^{\text{mol}} = G_A^{\text{mol}} \Rightarrow \delta G = 0$$

偏微分方程 $dG = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T, P, N_j} dN_i + \left(\frac{\partial G}{\partial N_b}\right)_{T, P, N_a} dN_b$

$$= \left[\left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T, P, N_j} - \left(\frac{\partial G}{\partial N_b}\right)_{T, P, N_a}\right] dN_i = 0$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial N_i}\right)_{T, P, N_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial N_b}\right)_{T, P, N_a}$$

$$i \neq j \quad \mu_i = \mu_j$$

麦克斯韦关系

$$dU = TdS - pdV$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S dV$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad \frac{\delta U}{\delta V} = \frac{\delta^2 U}{\delta S \delta V} \rightarrow \left(\frac{\delta T}{\delta V}\right)_S = -\left(\frac{\delta p}{\delta S}\right)_V$$

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S \quad \frac{\delta p}{\delta S} = \frac{\delta^2 U}{\delta V \delta S}$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S dV$$

$$dV = \frac{1}{\beta_p} dp + \frac{1}{\alpha_T} dT$$

根据实验测得 α, β , 故积分分步可以推导出物态方程。

应用

(1) 推导焓态方程

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP$$

对微小可逆过程

$$TdS = dU + pdV = dH - Vdp$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T dP = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP + Vdp$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T + V$$

(2) 推导能态方程

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV$$

对微小可逆过程

$$dU = TdS - pdV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV - pdV$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - p$$

范氏气体的内能、焓、熵、自由能、吉布斯自由能

$$(p + \frac{V^2 \alpha}{V^2})(V - b) = VRT \quad \text{关于 } T \text{ 的函数}$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = C_V dT + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V - p\right] dV$$

$$= C_V dT + \frac{V^2 \alpha}{V^2} dV$$

$$\Rightarrow U = C_V(T - T_0) + U_0$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

$$= \frac{C_V}{T} dT + \frac{V^2 \alpha}{V^2 - b} dV$$

$$\Rightarrow S = \int \frac{C_V}{T} dT + V \ln \frac{V - b}{V - b} + S_0 = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T} C_V \ln T$$

物态方程补充内容

简单系统的物态方程为 $f(p, V, T) = 0$ 或 $T = T(p, V)$, p, V, T 三个变量之间存在着函数关系。与物态方程有关的放映系统属性的物理量有:

$$(1) \text{等压体胀系数} \alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

$$(2) \text{等体压强系数} \beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \xrightarrow{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \rightarrow 0} \alpha = \kappa_r \beta p$$

$$(3) \text{等温压缩系数} \kappa_r = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p dV = \frac{1}{\beta_p} dp + \frac{1}{\alpha_T} dV$$

耗散结构

2020年12月26日星期六 上午8:17

化学振荡. 贝纳尔对流

耗散结构

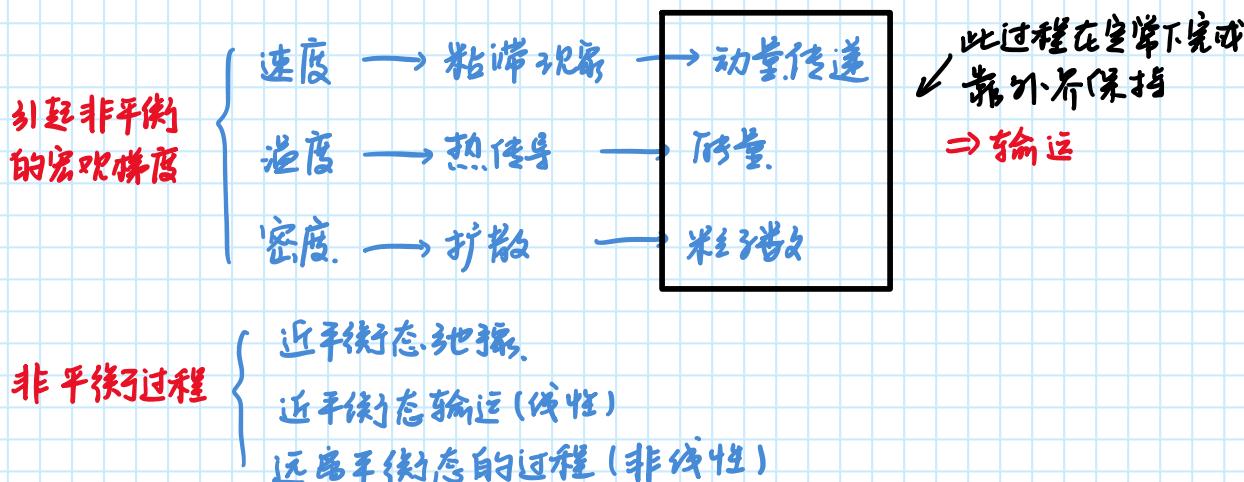
- (1) 在开放系统中, 需能量, 物质供给.
- (2) 在远离热力学平衡的情况下发生
- (3) 多样, 丰富的时空结构
- (4) 新结构稳定, 不因微扰而消失
- (5) 不稳定的条件具备立即出现

近平衡态弛豫和输运过程

2020年12月26日星期六 上午8:28

非平衡态 $\xrightarrow{\text{弛豫}}$ 平衡态.

弛豫 在均匀且恒定的外部条件制约下，当热力学系统对于平衡态稍有偏离时，分子间碰撞使之向平衡态趋近。



1. 牛顿粘性定律

$$\text{速度梯度 } \lim_{\Delta z \rightarrow 0} \frac{\Delta u}{\Delta z} = \frac{du}{dz}$$

$$\text{黏性力 } f = -\eta \left(\frac{du}{dz} \right)_{z=z_0} \Delta S$$

\uparrow 牛顿
黏滞系数 $[\eta] = ML^{-1}T^{-1}$ or Pa·s.

敏感地依赖于温度

- ① 液体 η 随温度 \uparrow 而 \downarrow
- ② 气体按 T 正比增长

测量装置：旋转粘度计

2. 傅里叶热传导定律

$$\text{温度梯度 } \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta T}{\Delta z} = \frac{dT}{dz}$$

单位时间内通过 $z=z_0$ 面上的热量

$$H = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = -k \left(\frac{dT}{dz} \right)_{z=z_0} \Delta S$$

\uparrow 热通量或热流 H \uparrow 热导率 k

3. 菲克扩散定律

3. 菲克扩散定律

扩散：密度大 → 密度小

密度均匀，压强均匀，温度均匀，分质量相近 ⇒ 纯扩散

密度梯度 $\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta \rho}{\Delta z} = \frac{d\rho}{dz}$

单位时间通过 $z=z_0$ 面上的质量

$$J = \frac{\Delta M}{\Delta t} = - D \left(\frac{d\rho}{dz} \right)_{t=t_0} \Delta s$$

↑ ↑
质量通量或质量流 扩散系数.

平均自由程和碰撞频率

2020年12月26日星期六 上午9:45

碰撞力 ① 长程排斥力 ② 接触相互作用

分子 ① 有直径的弹性球 ② 相继两次碰撞间依惯性作匀速直线运动

自由程 两次碰撞之间经过的路程

$$\bar{\lambda} = \frac{\bar{v}t}{\bar{w}}$$

↑ 分子平均速率.
↑ 平均自由飞行时间
↑ 碰撞频率: 单位时间与其它分子碰撞次数平均.
↑ 由气体性质、状态决定

统计解释

(1) 分子模型

- ① 分子为刚性小球
- ② 有效直径为 d
- ③ 其它分子皆静止

(2) 统计计算.

$$\text{碰撞截面 } \sigma = \pi d^2$$

$$t 秒走过路程 ut.$$

$$\text{圆柱体体积 } \sigma \bar{u} t = \pi d^2 \bar{u} t$$

$$\text{碰撞次数 } n \pi d^2 \bar{u} t \quad n: \text{数密度}$$

$$\text{碰撞频率 } \bar{w} = \frac{n \sigma \bar{u} t}{t} = n \sigma \bar{u}$$

$$\text{平均自由程 } \bar{\lambda} = \frac{\bar{v}}{n \sigma \bar{u}} \leq \text{分子平均速率}$$

$$\text{由统计均值得 } \bar{u} = \sqrt{2} \bar{v}$$

$$\Rightarrow \bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} n \sigma} = \frac{1}{\sqrt{2} n \pi d^2}$$

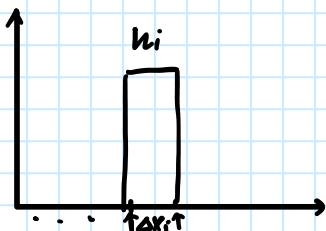
$$\text{对理想气体, } P = n k T$$

$$\Rightarrow \bar{\lambda} = \frac{k T}{\sqrt{2} \pi d^2 P}$$

统计规律与分布函数

2020年12月26日星期六 上午10:24

统计规律：大量随机事件从整体上表现出来的规律性



占据面积 $\Delta A_i = \Delta x_i \cdot h_i$

数目 $\Delta N_i = C \Delta A_i = C \Delta x_i \cdot h_i$

总数 $N = \sum_i \Delta N_i = C \sum_i \Delta A_i = C \sum_i h_i \Delta x_i$

小球落入第 i 个狭槽的概率为

$$\Delta P_i = \frac{\Delta N_i}{N} = \frac{\Delta A_i}{A} = \frac{h_i \Delta x_i}{\sum_j h_j \Delta x_j}$$

$$dP(x) = \frac{dN}{N} = \frac{h(x) dx}{\int h(x) dx}$$

令 $f(x) = \frac{h(x)}{\int h(x) dx} \Rightarrow dP(x) = f(x) dx$

分布函数 $F(x) = \frac{dP(x)}{dx} = \frac{1}{N} \cdot \frac{dN(x)}{dx}$

归一化条件 $\int f(x) dx = 1$ 即概率和为 1

随机变量 ① 离散型

② 连续型

归一化条件 $\sum_i P_i = 1$

$$\int f(x) dx = 1$$

随机变量
统计平均

$$\bar{x} = \sum_i P_i x_i$$

$$\bar{x} = \int x f(x) dx$$

物理量
统计平均

$$\bar{G} = \sum_i P_i G_i$$

$$\bar{G} = \int G(x) f(x) dx$$

速度空间与速度分布函数

速度空间：一个 w、分 3 速度分量为坐标架构起来的空间

体元内包含分子代表数 $dN(v_x, v_y, v_z)$

分子出现在体元内概率 $\frac{dN}{N}$

$$\frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N} = \underbrace{f(v_x, v_y, v_z)}_{\text{概率密度 or 速度分布函数}} dv_x dv_y dv_z$$

球坐标系下

$$\frac{dN(v, \theta, \phi)}{N} = f(v, \theta, \phi) v^2 \sin \theta dv d\theta d\phi$$

$$\frac{1}{N} = J(v, \theta, \varphi) v^2 \sin \theta \mathrm{d}v \mathrm{d}\theta \mathrm{d}\varphi$$

用归一化条件

$$\begin{cases} \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^\infty v^2 dv f(v, \theta, \varphi) = 1 \\ \frac{1}{2} m \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^\infty v^4 dv f(v, \theta, \varphi) = \bar{v} \end{cases}$$



麦克斯韦分布律

Wednesday, 30 December 2020 10:34 PM

弛豫：非平衡分布向平衡分布趋近的过程

不考虑外场的情况下：

$$f_M(v) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

在速度各向同性时 $F_M(v) \equiv 4\pi v^2 f_M(v)$

$$F_M(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$$

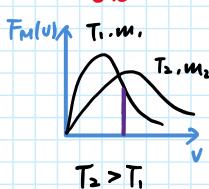
速度空间单位厚度球壳内的概率密度。

即厚度为 dv 的球壳内概率为 $F_M(v) dv$

在 x 、 y 、 z 轴的分量

$$f_M(v_x) = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}}$$

几何意义



曲线下窄条面积

$$\int_{v_1}^{v_2} F_M(v) dv = \frac{\alpha}{N}$$

dv 厚度球壳内概率

$$\int_{v_1}^{\infty} F_M(v) dv = 1$$

$$\text{用公式 } \frac{\alpha}{N} = f(v) dv$$

$$\begin{cases} f(v) dv \\ N f(v) dv \end{cases}$$

概率

分子数

$$\int_0^{\infty} \left(\frac{1}{2}mv^2\right) f(v) dv$$

分子动能平均。

$$\int_0^{\infty} p(v) f(v) dv$$

任何与速率相关的物理量

$$\int_{v_1}^{v_2} N v f(v) dv$$

$v_1 \rightarrow v_2$ 区间所有分子速率总和。

$$\frac{\int_{v_1}^{v_2} v f(v) dv}{\int_{v_1}^{v_2} f(v) dv}$$

实验验证。

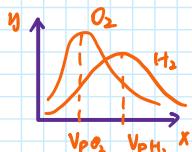


特殊速率

1. 最概然速率 (最大速率)

$$\frac{dF_M(v)}{dv} = 0$$

$$\Rightarrow \begin{cases} v_p = \sqrt{\frac{2kT}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M^{\text{mole}}}} \\ F_M(v_p) = \frac{1}{e} \sqrt{\frac{8m}{\pi kT}} \end{cases}$$



v 与 \sqrt{T} 成正比
与 \sqrt{M} 成反比

2. 平均速率

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M^{\text{mole}}}}$$

3. 方均根速率

$$V_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3RT}{M^{\text{mole}}}}$$

4. 湍流速率

$$\text{湍流流量 } T = n \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$$

↑
数密度