I 热力学

- 热平衡状态：系统性质长时间内不变.

  ↳ 测量：粗略. 慢 ($\tau \gg \tau_{\text{self}}$, "平均")

$\boxed{\begin{matrix} p_i, q_i \\ N \gg 1 \end{matrix}} \xrightarrow[\text{(过滤)}]{\text{测量}}$ (宏观) 热力学量.

- 宏观量举例：$P, V, \vec{E}, \vec{P}, \dots$

"热"？

- **第零定律**

$$\left.\begin{matrix} A \leftrightarrow C \\ B \leftrightarrow C \end{matrix}\right. \Rightarrow A \leftrightarrow B$$

例：$A \leftrightarrow C \quad F_{AC}(p_1, V_1, p_3, V_3) = 0.$

$\quad\;\; B \leftrightarrow C \quad F_{BC}(p_2, V_2, p_3, V_3) = 0.$

$$\Rightarrow V_3 = f_{AC}(p_1, V_1, p_3)$$
$$= f_{BC}(p_2, V_2, p_3) \quad (*)$$

第零定律 $\Rightarrow F_{AB}(p_1, V_1, p_2, V_2) = 0. \quad (**)$

这意味着 (*) 式实际上已被 (**) 式决定了.

$\Rightarrow$ 函数 f 实际上不依赖于 p_3：(意思是，可找到一个新的 f, s.t. $f(p_1, V_1) = f(p_2, V_2)$. 这个 f 的形式是以 f_{AC}, f_{BC} 作启发的)

$\theta_A(p_1, V_1) = \theta_B(p_2, V_2)$ 温度.

如：$V_3 = \frac{p_1 V_1}{p_3} = \frac{p_2 V_2}{p_3} \Rightarrow f(p, V) = pV$ 相等.

- 注：不一定需用同一参量描述.

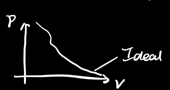
- $\theta = \theta(p, V)$ 物态方程. Eqn. of state.

理想气体 $\quad pV = Nk_BT.$

范氏气体 $\quad (p + \frac{a}{v^2})(v - b) = k_BT. \quad (v = \frac{V}{N})$

General: Virial Expansion

$$\frac{pV}{Nk_BT} = \underset{\text{(ideal)}}{1} + nB_2 + n^2B_3 + \cdots \quad (n = \frac{N}{V})$$



理想气体：$p \to 0, V \to \infty$ (pV) 固定.

定义 理想气体温标：$\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}$. 获得系统温度的度量方式.

- **第一定律**

$\boxed{\text{系统}}$

- 绝热系统 adiabatic
- (有热交换) diathermic
- 孤立系统 isolated

初态 $\xrightarrow{\text{绝热}}$ 末态

做功与路径/方式无关，只与初末状态有关.

⇒ 存在"势能"：内能. Interal Energy.

定义 $W = U(p_f, V_f) - U(p_i, V_i) = U_f - U_i$.

现在看有热交换的情形：$W \neq U_f - U_i$.

热量 heat $Q = (U_f - U_i) - W$.

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

$$dU = đQ + đW.$$

• 准静态过程 [Motivation：用体系自身变量描述 $đW$, $đQ$]

p-V 体系：$đW = -p\,dV$.

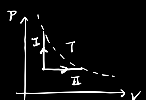
更一般地：$đW = \sum \underbrace{F_i}_{\text{广义力}} \underbrace{dx_i}_{\text{广义位移}}$

	F_i	x_i
气体	p	V
绳	F	l
薄膜	σ	A
介质	$\vec{E}$	$\vec{P}$

强度量 intensive　　广延量 extensive

• 热容量　$C = \left.\frac{đQ}{dT}\right|_{path}$

热容量依赖于路径.



Ⅰ：$C_V = \left.\frac{đQ}{dT}\right|_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$.

Ⅱ：$C_p = \left.\frac{đQ}{dT}\right|_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$.

$H \equiv U + pV$　焓 Enthalpy（化学家喜欢的东西）

$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$.

例 理想气体，绝热自由膨胀实验.

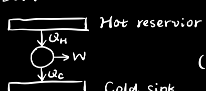
$\Delta Q = 0$，$\Delta W = 0$. ⇒ $\Delta U = 0$.

测量：$T_f = T_i$.

⇒ $U(p, V) \equiv U(T)$.　(?)

$C_p - C_V = p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = Nk_B$.

• 热机



（注意没有规定热源温度）

效率 $\eta = \frac{W}{Q_H} = \frac{Q_H - Q_C}{Q_H} \le 1$.

冰箱、热泵（$\tilde{\eta}$, performance）

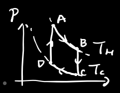
• 第二定律

（完整表述略）

• 卡诺热机

循环、可逆、且只有 T_H、T_C 两个热源.

（潜台词：热交换只能在 T_H、T_C 处实现）

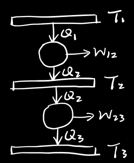


（注意：没有规定工作物质是什么）

• 卡诺定理：卡诺热机是最好的！

[推论：所有 T_H 与 T_C 之间的可逆热机效率相等，与工作物质无关]

• 热力学温标：利用 $\eta(T_H, T_C)$ 来定义.



$$Q_2 = Q_1 - W_{12} = Q_1(1-\eta(T_1,T_2))$$

$$Q_3 = Q_2 - W_{23} = Q_2(1-\eta(T_2,T_3))$$

$$= Q_1(1-\eta(T_1,T_2))(1-\eta(T_2,T_3))$$

总体：$Q_3 = Q_1(1-\eta(T_1,T_3))$

同时成立 $\Rightarrow \underbrace{\frac{1-\eta(T_1,T_2)}{1-\eta(T_2,T_3)}}_{\text{依赖于}T_2} = \underbrace{1-\eta(T_1,T_3)}_{\text{与}T_2\text{无关}}$.

因此，必有 $1-\eta(T_1,T_2) = \frac{f(T_1)}{f(T_2)}$.

将此定义为温度的比：$\frac{f(T_1)}{f(T_2)} \equiv \frac{T_1}{T_2}$. 热力学温标.

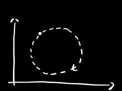
热力学温标与理想气体温标是一致的.

• 克劳修斯不等式

$\eta = 1 - \frac{T_C}{T_H} = 1 - \frac{Q_C}{Q_H}$.

$\Rightarrow \frac{T_C}{T_H} = \frac{Q_C}{Q_H}$, $\frac{Q_H}{T_H} + \frac{(-Q_C)}{T_C} = 0$.

多个热源：$\sum \frac{Q_i}{T_i} = 0$.

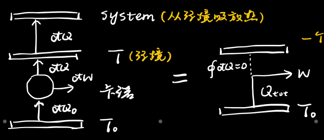


$$\oint \frac{dQ}{T} \le 0 \begin{cases} \text{“}=\text{”}: \text{可逆} \\ \text{“}<\text{”}: \text{不可逆} \end{cases}$$

注意：这里，T 代表热源的温度，而非工质温度！

（或者说，T 是一个用于参数化循环的变量，和系统温度（可能不存在）无关）

证明见下一页.



一个周期后，系统恢复原样.

净效果：$Q_{tot} \to W$.

$$\frac{\text{đ}Q}{\text{đ}Q_0} = \frac{T}{T_0} \Rightarrow \text{đ}Q_0 = T_0 \cdot \frac{\text{đ}Q}{T}.$$

$$Q_{tot} = \oint \text{đ}Q_0 = T_0 \cdot \int \frac{\text{đ}Q}{T} \leq 0. \quad (\text{热二律})$$