

热力学研究涉及热能的能量转换相关过程

$$F = - \frac{dU}{dt} \quad U \text{ 势能}$$

热力学研究的对象 — 系统，与系统可能发生相互作用的所有 — 环境

系统某一瞬间的物理化学特性 — 状态

某一个状态，系统的物理和化学性质 — 状态函数

只要系统的状态确定了，系统的状态函数既与环境无关，也与系统的历史无关

- 孤立系统：与环境既没有物质交换也没有能量交换
- 封闭系统：与环境只有能量交换，没有物质交换
- 开放系统：与环境既有物质交换也有能量交换

- 绝热过程：系统-环境边界不允许热交换
- 等温过程：系统内部温度保持不变
- 等容过程：系统体积不变
- 等压过程
  - 等外压过程
  - 等系统压力过程

热能  $Q$ 、热  $q$

热  $q$  是在没有做功的情况下从一个物体到另一个物体的能量流

· 热能与热能对比特点：

1.  $Q$  是系统在某个状态下的特定函数，决定一个系统的总热过程，是状态函数
2.  $Q$  是系统总能量  $U$  的一部分
3.  $q$  是系统与环境能量交换的一种形式，与相互接触的两个物体的相对

冷热程度有关，不是状态函数

热力学温度定义：系统冷热程度的量度

常见温标的核心：选择两个参照点，规定气体的体积随温度线性变化

热力学第零定律：

若  $A$  与  $B$  之间热平衡， $B$  与  $C$  之间热平衡

then  $A$  与  $C$  之间热平衡

肯定温度相等是净热流动为 0 的必要条件

温度特性的热力学理解

1. 温度与热能不存在普适的、简单的函数关系

2. 一个给定系统的热能是温度的单调上升函数

3. 对于平衡态热力学，绝对零度 (0K) 是最冷状态，可以逼近但无法到达

$$T \rightarrow 0, Q \rightarrow 0$$

4. 两个系统  $T$  相等，表示它们处于热平衡状态。如果没有不为 0 的外场，

则没有净热从一个物体流向另一个

热力学第一定律

$$\Delta U = Q + W \quad dU = dQ + dW$$

$U$  是系统总能量， $Q$  是环境流入系统的热， $W$  是环境对系统的功

基础是能量守恒。环境给系统提供能量的方式：做功和传热

环境对系统做功/对系统传热  $Q > 0, W > 0, U > 0$

先决条件：系统是封闭系统，系统与外界之间不能有物质交流

做功和传热各自的特点：

1. 做功要求外力和沿外力方向位移不为 0。非机械功，位移可以是分子水平的净位移

而宏观上系统没有体积改变

2. 传热要求系统温度和环境温度不相等, 并且接触不是绝热接触

3. 做功改变系统的量子能级结构

4. 传热改变系统的玻耳兹曼分布

功的计算  $dw = \vec{F}_{\text{外}} \cdot d\vec{l}$

不计非机械功, 忽略边界效应,  $P_{\text{外}}$  处处相等

$$dw = \vec{F}_{\text{外}} \cdot d\vec{l} = \vec{P}_{\text{外}} \cdot \vec{A} \cdot d\vec{l} = -P_{\text{外}} dV \quad W = \int_{V_{\text{始}}}^{V_{\text{终}}} -P_{\text{外}} dV$$

$V$  为系统体积

定容 (恒  $V$ ) 过程的功  $dV \equiv 0 \quad W = 0$

等外压过程的功  $P_{\text{外}} \equiv C \quad W = -P_{\text{外}} \Delta V$

特别的  $P_{\text{外}} \equiv 0 \quad W = 0$  自由膨胀

可逆功

系统压强  $P$ , 外压  $P_{\text{外}}$

让  $P_{\text{外}}$  时刻维持最大值, 功最大, 即  $P_{\text{外, 极值}} = P + dP$

$$dW_{\text{极值}} = -P_{\text{外, 极值}} dV = -P dV$$

准平衡态 = 可逆过程 系统一直维持着一个均匀系统

通行假设: 系统的始态和终态都是静止状态

极值功 / 准平衡态做功 结论:

1. 如果不是准平衡态膨胀(压缩), 系统内部和环境都不能按照原来的途径从终态回到始态, 这样的过程是不可逆做功过程

2. 准平衡态做功过程 系统和环境可以按照原来的路径从终态返回始态,

这样的过程是可逆做功过程

3、可逆过程的功，等于给定路径下一个系统两个给定状态之间的极值功，

不可逆过程中，一部分能量以热的形式耗散到系统和环境中

可逆功

膨胀过程， $P_{\text{外}}-V$  曲线最高

压缩过程  $P_{\text{外}}-V$  曲线最低

理想气体定温可逆功

$$W_{\text{定温可逆}} = \int_{V_{\text{始}}}^{V_{\text{终}}} -P_{\text{外}} dV = \int_{V_{\text{始}}}^{V_{\text{终}}} -\frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_{\text{终}}}{V_{\text{始}}}$$

理想气体等压可逆功

$$W_{\text{等压可逆}} = \int_{V_{\text{始}}}^{V_{\text{终}}} -P_{\text{外}} dV = -P_{\text{外}} \Delta V = -nR \Delta T$$

定容热

非机械功  $= 0$ ，过程是等容过程 ( $dV = 0$ )

$$dq_v = du - dw = du + P_{\text{外}} dV = du$$

一个宏观热力学系统，宏观自由度  $= 3$ ， $U = U(V, T, n)$

等容热容

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

第一项是 源于固定温度改变体积对  $U$  的贡献

第二项是 源于固定体积改变温度对  $U$  的贡献

$$\text{定容条件下} \quad dU = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT$$

定义：一个物质的量不变，组分不变的系统，系统的等容热容  $C_V$

$$C_V \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad C_V \text{ 是状态函数}$$

$$\text{定容热 } dq_V = dU = C_V dT \quad q_V = \int_{T_{\text{初}}}^{T_{\text{终}}} C_V dT$$

统计热力学视角下,

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial Q}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial (Q_{\text{平动}} + Q_{\text{转动}} + Q_{\text{振动}} + Q_{\text{电子}})}{\partial T} \right)_V$$

$$C_{V, \text{平动}} = \left( \frac{\partial (Q_{\text{平动}})}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial (\frac{3}{2} nRT)}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} nR$$

$$C_{V, \text{转动}} = \begin{cases} 0, & \text{单原子分子} \\ \frac{\partial (nRT)}{\partial T} = nR, & \text{线性分子} \\ \frac{\partial (\frac{3}{2} nRT)}{\partial T} = \frac{3}{2} nR & \text{非线性分子} \end{cases}$$

$$C_{V, \text{振动}} = \left( \frac{\partial Q_{\text{振动}}}{\partial T} \right)_V = \frac{N(h\nu)^2}{kT^2} \cdot \frac{1}{(e^{h\nu/2kT} - e^{-h\nu/2kT})^2}$$

$$\text{低温近似 } C_{V, \text{振动}} = 0$$

$$\text{高温近似 } C_{V, \text{振动}} = nR \quad (h\nu \ll kT)$$

高温近似下, 一个振动自由度对  $C_V$  贡献相当于两个平动(转动)自由度

定压热

$dp$  不为 0

等外压过程 ( $p_{\text{外}} = \text{常数} = p + dp$ ) , 非机械功

$$dq_p = dU - dw = dU + p_{\text{外}} dV = dU + p dV$$

焓

$$\text{定压过程} \quad dU + p dV = dU + p dV + V dp = dU + d(pV) = d(U + pV)$$

$$\text{定义状态函数 } H \equiv U + pV, \quad dq_p = dH$$

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

等压热容

$$C_p \equiv \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \quad \text{是状态函数}$$

$$dq_p = C_p dT$$

$$q_p = \int_{T_{\text{始}}}^{T_{\text{终}}} C_p dT$$

物质的量不变, 非机械功 = 0

$$\text{定容过程, } W=0, \quad dU = dq_v$$

定压过程  $\Delta H$  同时反映内能的变化与环境做功 对定压过程热  $q_p$  的贡献

$\Delta H$  和  $\Delta U$  是状态函数, 只与系统始态终态有关

$C_p$  和  $C_v$  与系统和环境之间的热交换无关, 而是由系统的内能或焓随温度变化特性决定的

$$\text{理想气体 } C_p = C_v + nR$$

$C_p, C_v$  都与  $T$  有关, 与  $P, V$  无关

$\Delta H$  也只是  $T$  的函数

理想气体绝热过程 ( $q=0$ )

$$dW_{\text{绝热}} = dU = C_v dT$$

$$-P_{\text{外}} dV = C_v dT \quad \int_{V_{\text{始}}}^{V_{\text{终}}} -P_{\text{外}} dV = \int_{T_{\text{始}}}^{T_{\text{终}}} C_v dT$$

如果振动热能作低温或高温近似,  $C_v$  不变,

$$\text{可逆过程 } -P_{\text{外}} dV = -P dV = -\frac{nRT}{V} dV = C_v dT$$

$$-\frac{nR}{C_v} \cdot \frac{1}{V} dV = \frac{1}{T} dT \quad \ln \frac{T_{\text{终}}}{T_{\text{始}}} = -\frac{nR}{C_v} \ln \frac{V_{\text{终}}}{V_{\text{始}}}$$

绝热可逆过程中理想气体  $T$  随  $V$  个而  $\downarrow$

绝热膨胀只能是通过降低系统温度来实现

$q=0$  但  $\Delta H$  和  $\Delta U$  不一定等于 0