热力学

参考 HG.1.5., 1.6., 1.7., 1.8., 1.9., 1.10., 理想气体方程为

$$pV = nRT \iff p\mu = \rho RT.$$

$$R = 8.314\,\mathrm{J\,mol/K}.$$

参考 HG.1.9., 1.10., HG.2.10., 物体直接混合的温度为

$$T_f = \frac{m_1C_1T_1 + m_2C_2T_2}{m_1C_1 + m_2C_2}.$$

参考 HG.2.14.,

$$\left(\frac{\partial U}{\partial *}\right)_\Phi = \left(\frac{đQ - p\,\mathrm{d}V}{\partial *}\right)_\Phi.$$

参考 HG.2.14,

$$\mathrm{d}U = T\,\mathrm{d}S - p\,\mathrm{d}V.$$

参考 HG.2.14., 熵的 Maxwell 关系,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p.$$

两条对角线分别是 ST 和 pV, 约束相应为另一侧的偏微分变量.

参考 HG.2.14., 2.16., 2.18., 2.19.,

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

特别地, 对理想气体,

$$C_p - C_V = R.$$

参考 HG.3.4.

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

参考 HG.2.28,. 2.30., 3.3., J-T 系数:

$$\alpha_i = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{1}{C_p}\left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right].$$

最大反转温度和最大反转压强为

$$T = \frac{2a}{bR}, \quad p = \frac{a}{3b^2}.$$

反射 0.1: U 的偏微分恒等式的证明

参考 HG.2.14., 2.15., 从 $\mathrm{d}U = \mathrm{d}Q - p\,\mathrm{d}V$ 出发, 通常将 U 参数化为 $U(T, V)$, 必要时使用 Maxwell 关系.

参考 HG.2.17., ΔH 即等压过程的吸热量.

参考 HG.3.1., 3.10., 3.18., 对于 Carnot 热机,

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{endo}}} = \frac{Q_{\text{endo}} - Q_{\text{exdo}}}{Q_{\text{endo}}} = 1 - \frac{T_{\text{low}}}{T_{\text{high}}}.$$

参考 HG.2.35, 制冷系数 ϵ 谓

$$\epsilon = \frac{Q_{\text{endo}}}{W} = \frac{Q_{\text{endo}}}{Q_{\text{exdo}} - Q_{\text{endo}}}.$$

效率或制冷系数总是按照「收益」/「消耗」定义.

参考 D.2.3., 2.4., D.2.5., 热容相等的热源之间的 Carnot 热机的平衡温度

$$T_f = \sqrt{T_1 T_2}.$$

参考 HG.3.8., 对理想气体无条件成立

$$\Delta U = C_V \Delta T.$$

参考 HG.2.3., 2.4., 2.16., 对 vdW 气体, 成立

$$\left(p + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT.$$

全微分有

$$(V - nb)\,\mathrm{d}p + f\left(p, V\right)\,\mathrm{d}V = nR\,\mathrm{d}T.$$

1 molvdW 气体之内能为

$$U = C_V T - \frac{a}{V}.$$

参考 HG.2.5., D.2.27., ΔW 即为 p-V 图线围成面积, 即

$$\Delta W = -\int_1^2 p\,\mathrm{d}V.$$

对于热机循环, 也恰好是 T-S 图线围成面积.

参考 HG.1.11., 1.12., 1.13., 2.7., 对于固体,

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p, \quad \beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T.$$

通常 $\alpha, \beta > 0$, 假定为常数, 固定 p, T 中一个后积分有

$$\begin{array}{cc} V\left(T\right) = V_0 e^{\alpha T} & V\left(p\right) = V_0 e^{-\beta p} \\ \Updownarrow & \Updownarrow \\ T = \frac{1}{\alpha}\ln\frac{V}{V_0} & p = -\frac{1}{\beta}\ln\frac{V}{V_0}. \end{array}.$$

线性近似有状态方程

$$V = V_0\left[1 + \alpha\left(T - T_0\right) - \beta\left(p - p_0\right)\right].$$

注意

参考 HG.1.11, 1.12., 1.13., 状态方程通常不可直接线性近似.

参考 HG.2.8., 有裂缝的容器, 其加热吸热量按照 C_V 计算.

反射 0.2: 过程方程与热容关系

参考 HG.2.21., 2.22., 2.23., 2.24., 求过程方程与热容关系时, 考虑

$$\mathrm{d}U = C_V \,\mathrm{d}T = C \,\mathrm{d}T - p \,\mathrm{d}V,$$

再联立状态方程, 例如 $pV = nRT$ 或 vdW 方程消去 p, 可得

$$(C_V - C) \,\mathrm{d}T = f\,(T, V)\,\mathrm{d}V,$$

求得状态方程.

反射 0.3: 热机效率的计算

参考 HG.2.31., 2.32., 2.34., 2.35., 2.36., 计算热机/制冷效率时, 划分吸热与放热过程, 分别写出其 Q 值.

注意

参考 HG.2.35., 2.36., 与环境的热量交换最终需忽略.

参考 HG.2.34., Carnot 循环由等温和绝热过程构成. p-V 图上绝热过程的线斜率较大.

参考 D.1.25., 1.35., 容器泄气过程之气体做功视为对抗「可活动部分」之压强之做功. 于气体快速进入容器的情形下亦然.

注意

参考 D.1.24., 1.25., 非平衡过程即使在绝热容器内亦不可使用 $\cancel{pV^\gamma = \text{const.}}$.

参考 HG.2.1., 2.2., 2.6., 2.18., 2.19., 2.20., 2.21., 2.25., 2.26., 2.27., 3.8., 3.9.,				
名称	约束	ΔW	ΔQ	摩尔热容
定体	$V=\text{const}$ $p/T=\text{const}$	0	$C_V\Delta T$	$C_V=\dfrac{R}{\gamma-1}$
定压	$p=\text{const}$ $T/V=\text{const}$	$-p\Delta V$ $-\nu R\Delta T$	$C_p\Delta T$	$C_p=\dfrac{\gamma R}{\gamma-1}$
等温	$T=\text{const}$ $pV=\text{const}$	$-p_1V_1\ln\dfrac{V_2}{V_1}$ $-\nu RT\ln\dfrac{V_2}{V_1}$	$p_1V_1\ln\dfrac{V_2}{V_1}$ $\nu RT_1\ln\dfrac{V_2}{V_1}$	∞
绝热	$pV^\gamma=\text{const}$ $TV^{\gamma-1}=\text{const}$ $\dfrac{T^\gamma}{p^{\gamma-1}}=\text{const}$	$\dfrac{\Delta(pV)}{\gamma-1}$ $C_V\Delta T$	0	0
多方	$pV^n=\text{const}$ $TV^{n-1}=\text{const}$ $\dfrac{T^n}{p^{n-1}}=\text{const}$	$\dfrac{\Delta(pV)}{n-1}$ $\dfrac{\nu R}{n-1}\Delta T$	$C_n\Delta T$	$C_n=C_V-\dfrac{R}{n-1}$ $=C_V\cdot\dfrac{\gamma-n}{1-n}$

参考 HG.3.5., 3.13., 3.14., 3.18.,

$$\mathrm{d}Q_{\text{rev}}=T\,\mathrm{d}S,\quad \left(\frac{\partial S}{\partial\ln T}\right)_V=C_V.$$

参考 HG.3.5., 内能密度

$$u=\frac{U}{V}=\frac{C_V}{R}p.$$

反射 0.4: 过程中热学量的不等式的证明

参考 HG.3.10., 3.11., D.2.13., 从 Clausius 不等式 $\Delta S\geq 0$ 出发, 将热力学量与 S 关联.

参考 HG.3.7., 3.8., 3.9., 3.12., 3.16., 3.17., D.2.14.,

$$\begin{aligned}\Delta S &= C_V \ln \frac{T_2}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= C_p \ln \frac{T_2}{T_1} - \nu R \ln \frac{p_2}{p_1}.\end{aligned}$$

参考 HG.3.11, D.2.28., 2.29., 2.30., 对于孤立系统总有

$$\Delta S \geq 0.$$

特别地, 对于可逆热机 (具有最大工作效率) 总有 $\Delta S = 0$.

参考 TSZY.1.7., 无论是否可逆的循环皆成立

$$\oint \frac{\mathrm{d}Q}{T} \leq 0.$$

参考 HG.3.15., 混合气体的熵:

$$\Delta S = \sum \nu_i R \ln \frac{V}{V_i}.$$

反射 0.5: 过程中热学量的等式的证明

参考 HG.2.11., 先构造容易计算的 (准静态) 可逆过程.

$$\begin{tikzcd}
 & \text{准静态} \arrow[d, bend right, "\text{仅热力学}"'] & \\
\Delta S_{\text{全系统}} = 0 \arrow[r, Leftrightarrow] & \text{可逆} \arrow[u] \arrow[r, "\text{仅热力学}"] & \text{非自发}.
\end{tikzcd}$$

非热力学的情形下, 有摩擦的准静态过程不可逆, 且自发的力学过程可以可逆.