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

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

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

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

$$T_f = \frac{m_1 C_1 T_1 + m_2 C_2 T_2}{m_1 C_1 + m_2 C_2}.$$

参考 HG.2.14.,

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

参考 HG.2.14,

$$dU = T dS - p dV.$$

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.

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

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 $U\left(T,V\right)$, 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,

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

参考 HG.2.35, 制冷系数 ϵ 谓

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

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

$$(V - nb) dp + f(p, V) dV = nR dT.$$

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,

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

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

$$V\left(T\right) = V_{0}e^{\alpha T} \quad V\left(p\right) = V_{0}e^{-\beta p}$$

$$\updownarrow \qquad \qquad \updownarrow \qquad .$$

$$T = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{V}{V_{0}} \qquad p = -\frac{1}{\beta} \ln \frac{V}{V_{0}}.$$

线性近似有状态方程

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

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

$$dU = C_V dT = C dT - p dV,$$

再联立状态方程, 例如 pV = nRT 或 vdW 方程消去 p, 可得

$$(C_V - C) dT = f(T, V) dV,$$

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 pV^{γ} = 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 = const $p/T = const$	0	$C_V \Delta T$	$C_V = \frac{R}{\gamma - 1}$
定压	p = const $T/V = const$	$-p\Delta V \\ -\nu R\Delta T$	$C_p\Delta T$	$C_p = \frac{\gamma R}{\gamma - 1}$
等温	T = const	$-p_1V_1\ln\frac{V_2}{V_1}$	$p_1 V_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$	∞
	pV = const	$-\nu RT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$\nu R T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$	
绝热	$pV^{\gamma} = \text{const}$ $TV^{\gamma-1} = \text{const}$ $\frac{T^{\gamma}}{p^{\gamma-1}} = \text{const}$	$\frac{\Delta (pV)}{\gamma - 1}$ $C_V \Delta T$	0	0
多方	$pV^{n} = \text{const}$ $TV^{n-1} = \text{const}$ $\frac{T^{n}}{p^{n-1}} = \text{const}$	$\frac{\Delta(pV)}{n-1}$ $\frac{\nu R}{n-1}\Delta T$	$C_n\Delta T$	$C_n = C_V - \frac{R}{n-1}$ $= C_V \cdot \frac{\gamma - n}{1 - n}$

参考 HG.3.5., 3.13., 3.14., 3.18.,

$$dQ_{rev} = T dS, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial \ln T}\right)_V = C_V.$$

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.,

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

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

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

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.

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.