

热力学基本概念

April 3, 2017

热力学系统：宏观物体，亦即由大量微观粒子所组成的；

外界：可以对系统发生影响的外部环境；

绝热壁：不允许它两边的物体发生任何形式的热交换；

导热壁：

刚性壁：不允许物体发生位移；用刚性壁包围的固体不可能发生形变；外界对物体不可能作机械功；

热接触：两边的物体彼此处于热接触；由刚性、导热壁分开的两个物体，彼此只允许发生传热，而不允许发生力的或电磁的相互作用，也不可能发生物质交换；

孤立系：如果系统由绝热且刚性的壁与环境分开，系统不会受到外界的任何影响，即不可能发生任何能量与物质交换；

闭系：系统与外界不发生物质交换；允许系统与外界有能量交换（通过做功与传热）；

开系：粒子数可变的系统；

1 平衡态

在没有外界影响的条件下，物体各部分的性质长时间内不发生改变的状态；

Note:

1) 若把平衡态简单定义为“物体各部分的性质长时间内不发生改变的状态”是不充分的；非平衡定态或稳恒态：不随时间变化的非平衡态；

2) “没有外界影响”：物体与外界之间没有宏观的能量与物质交换；

动态平衡：平衡态只是宏观性质不随时间变化，微观上分子仍在不停地运动；存在涨落；

弛豫时间：在一定的条件下，初始不处于平衡态的系统，经过一段时间，必将趋近于平衡态；

Note：“一定条件”：1) 孤立系；2) 不变的外界条件；

热源、热库：恒定温度的外界；与物体发生有限数量的热量交换对热库的影响可以忽略；

物体处于恒定压强的外界环境中；

系统与大量粒子源或粒子库接触

趋于平衡是依靠粒子间的相互作用实现的；

状态变量：宏观变量；系统平衡态由状态变量描写；

均匀系：一个物体各部分性质完全相同；单相系；

非均匀系：各部分性质不相同；复相系；每一个均匀部分称为一个相；

广延量：与系统的总质量成正比；可加性；摩尔数，体积，内能，熵，...

强度量：代表物质的内在性质；不可加；具有局域的性质；与总质量无关；压强，温度，密度，内能密度，熵密度，...

局域平衡近似：描写非平衡态；将系统分成许多小块，每一块宏观上足够小，微观上足够大；每一小块近似地看成是均匀的；强度变量是坐标 \vec{r} 和时间 t 的函数；

准静态绝热过程

1.1 绝热膨胀

1.2 节流过程、Joule–Thomson 效应

2 态函数

2.1 温度

可以直接测量；常用作状态变量；

2.2 内能

2.3 热容

热量是在过程中传递的一种能量，是**与过程有关**的。一个系统在某一过程中温度升高 1 K 所吸收的热量，称为系统在该过程的热容量。以 ΔQ 表示系统在某一过程中温度升高 ΔT 所吸收的热量，则系统在该过程的热容量为

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (1)$$

热容量的单位为焦耳每开尔文 $J \cdot K^{-1}$ 。系统在某一过程中的热容量不仅取决于物质的固有特性，且与系统的质量成正比，是一个广延量。

摩尔热容量 C_m ：1 mol 物质的热容量。摩尔热容量除与过程有关外，只与物质的固有属性有关，是一个强度量。

系统的热容量 C 与摩尔热容量 C_m 的关系为 $C = nC_m$ ， n 为系统的物质的量。单位质量的物质在某一过程的热容量称为物质在该过程的**比热容**。

2.3.1 等容过程

系统的体积不变，外界对系统不做功， $W = 0$ ，所以 $Q = \Delta U$ ，定容热容

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta U}{\Delta T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad (2)$$

$\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$ 表示体积不变的情况下内能随温度的变化率。

一般的简单系统， U 是 T 、 V 的函数， C_V 也是 T 、 V 的函数。

2.3.2 等压过程

外界对系统做功为 $W = -p\Delta V$ ， $Q = \Delta U + p\Delta V$

$$\begin{aligned} C_p &= \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p \\ &= \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta U + p\Delta V}{\Delta T} \right)_p \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \end{aligned} \quad (3)$$

等压过程中焓的变化为

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad (4)$$

即是等压过程中系统从外界吸收的热量。定压热容

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (5)$$

一般的简单系统， C_p 是 T 、 p 的函数。

2.4 焓

状态函数

$$H = U + pV \quad (6)$$

2.5 吉布斯函数

2.6 自由能

3 物态方程

$$T = f(p, V) \quad (7)$$

或者

$$p = p(T, V) \quad (8)$$

或者

$$V = V(p, T) \quad (9)$$

或者

$$g(p, V, T) = 0 \quad (10)$$

膨胀系数 α

压强不变时，体积随温度的相对变化率；

$$\alpha \equiv \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (11)$$

压强系数 β

体积不变时，压强随温度的相对变化率；

$$\beta \equiv \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \quad (12)$$

等温压缩系数(简称：压缩系数) β

温度不变时，体积随压强的相对变化率；

$$\kappa_T \equiv -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (13)$$

$$\alpha = \kappa_T \beta p \quad (14)$$

可以由

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T = -1 \quad (15)$$

导出。

3.1 理想气体

它是实际气体在压强 $p \rightarrow 0$ 时的极限；

可以作为实际气体在温度不太低、密度足够稀薄时的近似；

$$pV = NRT \quad (16)$$

N : 气体的摩尔数，

T : 气体温标，

$R = 8.3145 \text{ J}/(\text{mol K})$: 摩尔气体常数

3.2 范德瓦耳斯气体

考虑到分子之间的相互作用引起的修正

$$\left(p + \frac{N^2 a}{V^2} \right) (V - Nb) = NRT \quad (17)$$

$N^2 a/V^2$: 分子之间的吸引力引起的修正；

Nb : 分子之间的排斥力引起的修正；若气体密度足够低，使 $N^2 a/V^2$ 和 Nb 可以忽略

时，范德瓦耳斯方程回到理想气体方程。

3.3 昂尼斯方程

按压强的级数展开作为实际气体的物态方程；

$$pV = NRT\{1 + A_2p + A_3p^2 + A_4p^3 + \dots\} \quad (18)$$

A_2, A_3, A_4, \dots 都是温度的函数，分别称为第二、第三、第四、... 位力系数。

按体积的负幂次展开

$$pV = NRT \left\{ 1 + \frac{B_2}{V} + \frac{B_3}{V^2} + \frac{B_4}{V^3} + \dots \right\} \quad (19)$$

B_2, B_3, B_4, \dots 都是温度的函数，分别称为第二、第三、第四、... 位力系数。

3.4 流体和各项同性固体

3.5 顺磁固体

顺磁物质在没有外加磁场时，不表现出磁性；

当外加磁场 $\vec{\mathcal{H}}$ 时，才表现出磁性。

对各项同性顺磁固体，其磁化强度 $\vec{\mathcal{M}}$ （即单位体积的总磁矩）的方向与 $\vec{\mathcal{H}}$ 相同，可取为标量 \mathcal{M} 和 \mathcal{H} 。

描写顺磁固体的平衡态的独立状态变量： (T, V, \mathcal{H})

顺磁固体的物态方程遵从居里定律，即

$$\mathcal{M} = \frac{C}{T} \mathcal{H} \quad (20)$$

C : 与物质有关的正常数；

居里定律只有在 \mathcal{H}/T 的比值很小时（弱场与高温）下才适用。

$\vec{\mathcal{A}}$