第二章.均匀物质的热力学性质

数学准备

雅克比行列式

设u=u(x,y),v=v(x,y),雅克比定义：

$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)}=\left|\begin{matrix}\frac{\partial u}{\partial x}, & \frac{\partial u}{\partial y}\\ \frac{\partial v}{\partial x}, & \frac{\partial v}{\partial y}\end{matrix}\right|=\frac{\partial u}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial y}-\frac{\partial u}{\partial y}\frac{\partial v}{\partial x}$$

性质：

$$(\frac{\partial u}{\partial x})_y = \frac{\partial(u,y)}{\partial(x,y)}$$
$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = -\frac{\partial(v,u)}{\partial(x,y)}$$
$$\frac{\partial(u,v)}{\partial(x,y)} = \frac{\partial(u,v)}{\partial(x,s)}\frac{\partial(x,s)}{\partial(x,y)}$$

知识梳理

- 自变量：S、P、V、T
- 状态函数：U、H、F、G
- 基本方程

$$dU = TdS - PdV$$
$$dH = TdS + VdP$$
$$dF = -SdT - PdV$$
$$dG = -SdT + VdP$$

- 状态函数组合：
    - U=U(S , V)
    - H=H(S , P)
    - F=F (T , V)
    - G=G(T , P)
- 状态函数转化：

$$H = U + PV$$
$$F = U - TS$$
$$G = U - TS + PV$$

麦氏关系推导

根据四个基本方程

$$
\begin{aligned}
dU = TdS - PdV \quad &\rightarrow \quad T = (\frac{\partial U}{\partial S})_V \quad P = -(\frac{\partial U}{\partial V})_S \\
dH = TdS + VdP \quad &\rightarrow \quad T = (\frac{\partial H}{\partial S})_P \quad V = (\frac{\partial H}{\partial P})_S \\
dF = -SdT - PdV \quad &\rightarrow \quad S = -(\frac{\partial F}{\partial T})_V \quad P = -(\frac{\partial F}{\partial V})_T \\
dG = -SdT + VdP \quad &\rightarrow \quad S = -(\frac{\partial G}{\partial T})_p \quad V = (\frac{\partial G}{\partial P})_T
\end{aligned}
$$

由此我们可以给出去全微分的表达式：

$$
\begin{aligned}
dU &= (\frac{\partial U}{\partial S})_V dS + (\frac{\partial U}{\partial V})_S dV \\
dH &= (\frac{\partial H}{\partial S})_P dS + (\frac{\partial H}{\partial P})_S dP \\
dF &= (\frac{\partial F}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial F}{\partial V})_T dV \\
dG &= (\frac{\partial G}{\partial T})_p dT + (\frac{\partial G}{\partial P})_T dP
\end{aligned}
$$

通过二阶偏微分变换积分变量顺序相等，我们可以得到麦氏关系：

$$
\begin{aligned}
(\frac{\partial T}{\partial V})_S &= -(\frac{\partial P}{\partial S})_V \\
(\frac{\partial T}{\partial P})_S &= (\frac{\partial V}{\partial S})_P \\
(\frac{\partial S}{\partial V})_T &= (\frac{\partial P}{\partial T})_V \\
(\frac{\partial S}{\partial P})_T &= -(\frac{\partial V}{\partial T})_P
\end{aligned}
$$

将上面的等式顺序与下面的方阵顺序进行对比，即可快速记忆

$$
\begin{matrix}
P & T \\
S & V
\end{matrix}
$$

麦氏关系的应用

内能、焓的全微分

$$
dU = (\frac{\partial U}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial U}{\partial V})_T dV
$$

为了求解这两个偏导数，我们考虑如下方程

$$
\begin{aligned}
dU &= TdS - PdV \\
dS &= (\frac{\partial S}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial S}{\partial V})_T dV
\end{aligned}
$$

联立个式子可以得到

$$dU = T(\frac{\partial S}{\partial T})_V dT + [T(\frac{\partial S}{\partial V})_T - P]dV$$

根据Cv和麦氏关系-3代入表达式：

$$dU = C_v dT + [T(\frac{\partial P}{\partial T})_v - P]dV$$

- 内能的积分表达式

$$U = \int C_v dT + \int [T(\frac{\partial P}{\partial T})_V - P]dV + U_0$$

- 焓的积分表达式（同理可得）

$$H = \int C_p dT + [V - T(\frac{\partial V}{\partial T})_p]dP + H_0$$

熵的全微分

当计算内能的时候，利用Cv和熵的关系；计算焓的时候，利用Cp和熵的关系：

$$C_v = T(\frac{\partial S}{\partial T})_v \qquad C_p = T(\frac{\partial S}{\partial T})_p$$

同时分别对应这两组变量表达（s,t,v）\（s,t,p）

$$dS = (\frac{C_v}{T}) \cdot dT + (\frac{\partial S}{\partial V})_T \cdot dV$$
$$dS = (\frac{C_v}{T}) \cdot dT + (\frac{\partial S}{\partial P})_T \cdot dP$$

代入麦氏关系3、4可以得到：

$$dS = (\frac{C_v}{T}) \cdot dT + (\frac{\partial P}{\partial T})_V \cdot dV$$
$$dS = (\frac{C_p}{T}) \cdot dT - (\frac{\partial V}{\partial T})_P \cdot dP$$

如此就可以得到了熵的全微分表达式，并且通过对应的物态方程可以求出熵

重要结论

- 理想气体的焦耳定律

$$(\frac{\partial U_m}{\partial V_m})_T = 0 \qquad (\frac{\partial U_m}{\partial P})_T = 0$$

- 范式气体的焦耳定律

$$(p+\frac{a}{V_m^2})(V_m-b)=RT$$

$$(\frac{\partial U_m}{\partial V_m})_T=\frac{a}{V_m^2} \qquad (\frac{\partial U_m}{\partial P})_T=b$$

- 热容的差

$$C_p-C_v=T(\frac{\partial P}{\partial T})_V(\frac{\partial V}{\partial T})_P=\frac{VT\alpha^2}{\kappa_T}$$

降温的两种途径

节流过程（焓守恒）

- 焦汤系数：表示焓不变的条件下气体温度随压强的变化率

$$\mu=(\frac{\partial T}{\partial P})_H$$

通过循环偏导的负值关系以及Cp、焓的全微分系数，不难推导得到：

$$\mu=\frac{V}{C_p}[T\alpha-1]$$

对于理想气体而言u=0，节流前后无温度变化；实际气体u>0一侧为降温区，u=0为反转曲线；

绝热膨胀过程（熵守恒）

- 通过焦汤系数概念的迁移，我们可以得到熵守恒过程中的变化系数：

$$(\frac{\partial T}{\partial P})_S=\frac{VT\alpha}{C_p}$$

基本热力学函数

内能、焓的基本方程

- 对内能、焓的全微分，我们可以得到对应的积分表达式，以及对应的熵的积分表达式
- 等容热容表示内能、熵

$$U=\int C_v dT+\int[T(\frac{\partial P}{\partial T})_V-P]dV+U_0$$
$$S=\int(\frac{C_v}{T})\cdot dT+\int(\frac{\partial P}{\partial T})_V\cdot dV+S_0$$

- 等压热容表示焓、熵

$$H=\int C_p dT+[V-T(\frac{\partial V}{\partial T})_p]dP+H_0$$
$$S=\int(\frac{C_p}{T})\cdot dT-\int(\frac{\partial V}{\partial T})_P\cdot dP+S_0$$

- 对于吉布斯函数和自由能通过上面两个基本函数以及吉布斯-亥姆霍兹方程即可快速推导得到

1mol理想气体的吉布斯函数

- 表达形式1

$$G_m=\int C_{p,m}dT-T\int C_{p,m}\frac{dT}{T}+RTlnP+H_{m0}-TS_{m0}$$

- 表达形式2

$$G_m=RT(\varphi+lnP)$$

$$\varphi=\frac{H_{m0}}{RT}-\int\frac{dT}{RT^2}\int C_{p,m}dT-\frac{S_{m0}}{R}$$

吉布斯-亥姆霍兹方程

- 通过基本方程以及基本微分方程系数关系不难得到

$$U=F+TS=F-T\frac{\partial F}{\partial T}$$

$$H=G-TS=G-T\frac{\partial G}{\partial T}$$

- 特性函数（均可以表征均匀系统的特性）：
    - U=U(S , V)
    - H=H(S , P)
    - F=F (T , V)

    - G=G(T , P)

热辐射理论

空窖辐射

- 辐射压强p与辐射能量密度u之间的关系：

  $$p = \frac{1}{3}u \qquad\qquad U(T, V) = u(T) \cdot V$$

  辐射能量密度是只与温度有关的函数

- 空窖辐射的内能密度与绝对温度的四次方成正比

  $$u = aT^4$$

  对应的可以得到熵的表达式为：

  $$S = \frac{4}{3}aT^3V$$

  在窖壁熵开一个小孔，可以得到辐射铜梁密度Ju与辐射内能密度存在如下关系：

  $$J_u = \frac{1}{4}cu = \frac{1}{4}caT^4 = \sigma T^4$$

  其中σ为斯特藩常量，上面的等式称为斯特藩玻尔兹曼定律。

可逆绝热辐射

- 可逆绝热满足如下条件：

  $$T^3V = Const.$$

  由此我们不难推导得到吉布斯函数的结果：

  $$G = 0$$

  其对应的结论为**平衡辐射光子数不守恒**

磁介质热力学

- 前提知识

  $$\delta W = Vd(\frac{1}{2}\mu_0 H^2) + \mu_0 VHdM$$

  等式右边第一项为激发磁场所作的功，第二项是介质磁化所作的功，下面的过程中只考虑介质磁化的功即

  $$\delta W = \mu_0 VHdM = \mu_0 Hdm$$

忽略体积功

在忽略体积功的情况下，我们可以得到：

$$\delta W=\mu_0 Hdm$$

- 物理量的迁移

  我们根据之前的广义功定义进行迁移，

$$p\rightarrow-\mu_0 H \qquad V\rightarrow m$$

- 基本方程的迁移

$$\begin{gathered}dG=-SdT-\mu_0 mdH\\ G=U-TS-\mu_0 Hm\end{gathered}$$

- 麦氏关系的迁移

  将物理量直接替换进原来的麦氏关系即可，得到的关系应该是

$$\begin{matrix}-\mu_0 H & T\\ S & m\end{matrix}$$

- 热容量的迁移

$$C_H=T(\frac{\partial S}{\partial T})_H$$

- 磁制冷（在满足居里定律的前提下）
  - 居里定律

$$m=\frac{CV}{T}H$$

  - 利用麦氏关系、循环微分关系、热容量定义，我们可以推导得到：

$$(\frac{\partial T}{\partial H})_S=-\frac{\mu_0 T}{C_H}(\frac{\partial m}{\partial T})_H=\frac{CV}{C_H T}\mu_0 H$$

    上式说明在绝热条件下，减少磁场，磁介质的温度会降低，这就成为绝热去磁制冷效应

不忽略体积功

$$\delta W=-PdV+\mu_0 Hdm$$

- 基本方程

$$\begin{gathered}dG=-SdT+VdP-\mu_0 mdH\\ G=U-TS+PV-\mu_0 mH\end{gathered}$$

- 麦氏关系（磁致伸缩效应）

  通过基本方程的二次交换变量求导，可以得到：

$$(\frac{\partial V}{\partial H})_{T,p} = -\mu_0(\frac{\partial m}{\partial P})_{T,H}$$

左方偏导数给出体积随磁场的变化率，描述了磁致伸缩效应；右方偏导数给出了磁矩随压强的变化率，描述了压磁效应。

内容补充

广义功

- 液体表面薄膜

$$\delta W = \sigma dA$$

其中σ为单位长度的表面张力，A为面积

- 电介质

$$\delta W = Vd(\frac{\varepsilon_0 E^2}{2}) + VEdP$$

- 磁介质

$$\delta W = Vd(\frac{\mu_0 H^2}{2}) + \mu_0 VHdM$$

- 联立下面四条方程即可推导得到

$$\delta W = VIdt\,,\ V = N\frac{dAB}{dt}$$
$$NI = Hlm, B = \mu_0(H+M)$$

物态方程

- 理想气体

$$PV = nRT$$

- 范式气体

$$(p + \frac{an^2}{V^2})(V - nb) = nRT$$

其中a，b为常量

- 昂尼斯方程（近似表达展开）

$$p = (\frac{nRT}{V})[1 + \frac{n}{V}B(T) + (\frac{n}{V})^2C(T)]$$

其中B、C、...都是位力系数。

- 简单固体和液体

$$V(T,P)=V_0(T_0,0)[1+\alpha(T-T_0)-\kappa_T\cdot P]$$

其中两个系数分别为体积膨胀系数、等温压缩系数，可以通过实验测得

- 顺磁固体（居里定律）

$$f(M,H,T)=0$$
$$M=\frac{CH}{T}$$