

# 热学

## 热学

### 第一章.基本热力学规律

#### 热力学平衡状态

根据交换类型分类

根据状态参量分类

#### 热力学第零定律

物态方程

参数类型

理想温标

相关定义

#### 功

简单系统做功

准静态过程

其他系统做功

#### 热力学第一定律

焦耳实验定律

热容量与焓

#### 理想气体的状态参数

内能与焓

热容量关系

绝热过程

等温过程

卡诺循环

#### 热力学第二定律

卡诺定理

热力学温标定义

克劳修斯不等式

熵的引入以及热力学基本方程

理想气体的描述

第二定律的数学表述

自由能

吉布斯函数

#### 热力学基本体系

体系框架

熵的理解

## 第一章.基本热力学规律

### 热力学平衡状态

#### 根据交换类型分类

- 孤立系统:无能量、物质交换
- 闭系: 仅能量交换
- 开系: 物质、能量交换

#### 根据状态参量分类

- 简单系统 (P、T、V)
- 棒系统 ( $\zeta$ , T, L)
- 磁介质 (H、M、T)
- 电介质 (E、P、T)
- 液面 ( $\sigma$ , A, T)

### 热力学第零定律

- 热平衡定律

如果两个热力学系统中的每一个都与第三个热力学系统处于热平衡，则它们彼此必定处于热平衡

宏观定义使得三者相等的宏观物理量为温度，温度是决定一系统是否与其他系统处于热平衡的宏观性质，其特征为一切互为热平衡的系统都具有相同温度

由此定义出来的温度，我们称之为经验温度。

### 物态方程

- 物态方程

$$f(T, V, P) = 0$$

根据隐函数变量微分关系可以得到：

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1$$

- 理想气体下物态方程

$$PV = nRT$$

其中n为气体的摩尔数、 $R=8.3145 \text{ J/mol/K}$

## 参数类型

- 强度参数
  - 与物质量无关或独立的参量
  - 温度T、压强P
- 广延参数
  - 与物质量有关与过程量有关，具有可加性
  - 质量m、容积V、内能U、焓H、熵S
- 比参数
  - 比容、比内能、比焓、比熵

$$\begin{aligned} v &= \frac{V}{m} & u &= \frac{U}{m} \\ h &= \frac{H}{m} & s &= \frac{S}{m} \end{aligned}$$

## 理想温标

- 严格规定水的三相点（纯冰、纯水、水蒸气平衡共存的状态）为273.16K
- 摄氏度计算公式

$$t/^{\circ}C = T - 273.15$$

- 华氏度计算公式

$$t_F/^{\circ}F = 32 + \frac{9}{5}t/^{\circ}C$$

其中t为摄氏度温标、T为热力学温标、tF 为华氏温度

## 相关定义

- 膨胀系数

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

$\alpha$ 给出的是在压强保持不变的情况下，温度升高1K所需要体积变化

- 压强系数

$$\beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$$

$\beta$ 给出在体积保持不变的情况下，温度升高1K所发生的压强变化

- 压缩系数

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

$\kappa$ 给出温度不变情况下，增加单位压强引起的体积变化

- 关系表达式

$$\alpha = \kappa_T \beta p$$

## 功

### 简单系统做功

$$\delta W = -pdV \quad \rightarrow \quad W = - \int_{V_A}^{V_B} pdV$$

- 其中W表示外界对该简单系统所做的功
- 只给定初态和终态，并不能确定功的数值，功的数值与过程、路径有关

### 准静态过程

- 1、通常指无摩擦的准静态过程
- 2、系统压强的驰豫时间比温度的驰豫时间要短

### 其他系统做功

- 液体表面薄膜

$$\delta W = \sigma dA$$

其中W为外界克服表面张力所做功， $\sigma$ 为单位长度的表面张力，A为液面面积变化

- 电介质

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

其中W为外界所做功，E为电场强度、V为电势差、P为电极化程度

- 磁介质

$$\delta W = VHdB$$

- 总结表达式

$$\delta W = \sum_i Y_i dy_i$$

其中 $y_i$ 为外参量， $Y_i$ 为对应的广义力

# 热力学第一定律

- 能量转换和守恒定律

自然界一切物质都具有能量，能量有各种不同的形式能够从一种形式转化成另一种形式，从一个物体传递到另一个物体，在转化和传递中能量的数量保持不变

## 焦耳实验定律

- 系统的内能差=外界做功+系统传热

$$U_B - U_A = W + Q$$

其中只需要保证初态和末态为平衡态即可，中间过程是否平衡无关。

- 微分形式及其宏观表达

$$dU = \delta Q + \delta W$$

宏观表达式：

$$dU + dE_k = \delta Q + \delta W$$

其中态函数的微分表示可以用d表示， $\delta Q$ 、 $\delta W$ 仅表示无限小过程中的无穷小量，简单概括即是Q和W是一个过程量不是状态量，状态函数与积分路径无关为单值状态参量

## 热容量与焓

- 热容量：一个系统在某一个过程中温度升高1K所吸收的热量

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T}$$

$\Delta T$ 为升高的温度. $\Delta Q$ 为吸收的热量，单位J/K

- 摩尔热容

$$C = nC_m$$

其中n为系统的物质的量

- 定容热容

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

其中定容热容表示内能随温度的变化率

- 定压热容与焓

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_P = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta U + P\Delta V}{\Delta T} \right)_P = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \cdot P$$

由此为了表示概念，我们引入焓的定义，使得定压热容表示焓随温度的变化率

$$H = U + PV \quad \Delta H = \Delta U + p\Delta V$$

代入上述我们可以得到定压热容与焓的关系

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

- 对于一般的系统而言，等压热容为T、p的函数，定容热容为T、V的函数

## 理想气体的状态参数

### 内能与焓

选取U、T、V为状态参量，由基本数学关系和焦耳实验结果得到：

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = - \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \cdot \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U \quad \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = 0$$

由此我们可以得到气体内能只是温度的函数

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

解释：对于理想气体，气体足够稀薄，分子间的平均距离足够大，相互作用可以忽略，所以内能、焓与体积无关。

- 理想气体内能（导数形式）

$$C_v = \frac{dU}{dT}$$

- 理想气体内能（积分形式）

$$U = \int C_v dT + U_0$$

- 理想气体的焓（导数形式）

$$C_p = \frac{dH}{dT}$$

- 理想气体的焓（积分形式）

$$H = \int C_p dT + H_0$$

### 热容量关系

分别将上面的内能和焓的表达式代入焓的表达式，不难得到：

$$C_p - C_v = nR$$

我们设定压热容与等容热容的比值为 $\gamma$ ，可以推得热容的具体的表达式：

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad \rightarrow \quad \begin{aligned} C_v &= \frac{nR}{\gamma-1} \\ C_p &= \gamma \frac{nR}{\gamma-1} \end{aligned}$$

## 绝热过程

根据第一定律和绝热条件，我们可以得到：

$$dU = \delta W + \delta Q \quad \delta Q = 0 \quad \rightarrow \quad \begin{aligned} C_v dT + p dV &= 0 \\ p dV + V dp &= nR dT \end{aligned}$$

联立两式不难得到

$$\begin{aligned} PV^\gamma &= \text{Const.} \\ TV^{\gamma-1} &= \text{Const.} \\ P^{\gamma-1}/T^\gamma &= \text{Const.} \end{aligned}$$

做功表达式：

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} p dV = -C \int_{V_A}^{V_B} \frac{dV}{V^\gamma} = \frac{C}{\gamma-1} \left( \frac{1}{V_B^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_A^{\gamma-1}} \right)$$

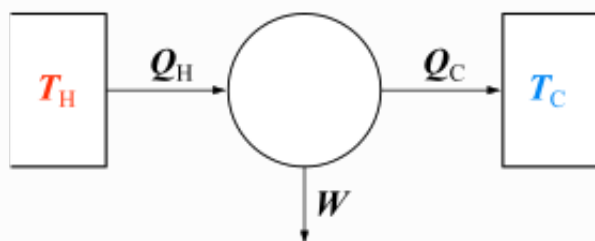
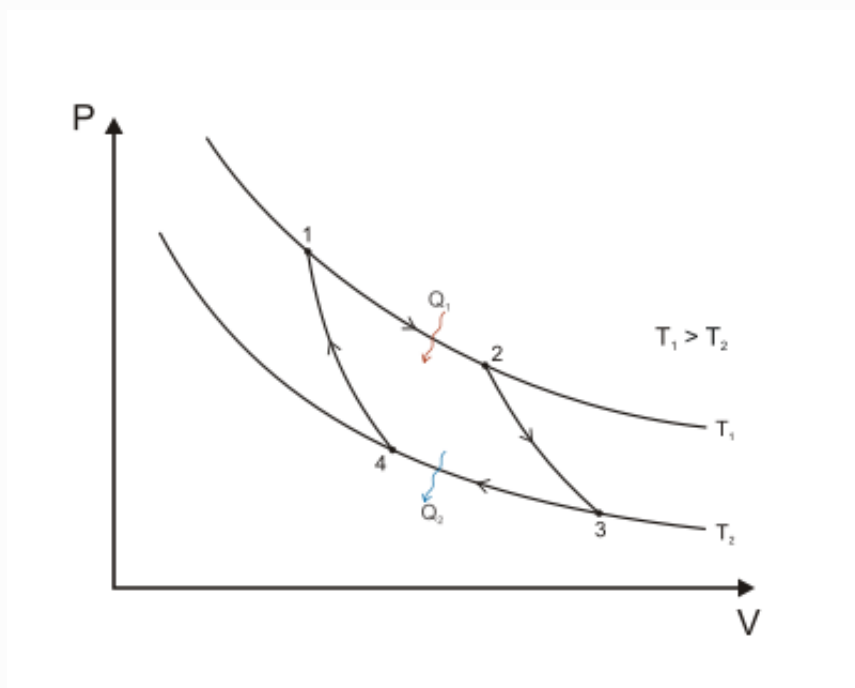
## 等温过程

我们根据物态方程  $PV=nRT$ ，可以得到：

$$W = - \int_{V_A}^{V_B} P dV = -nRT \ln \frac{V_B}{V_A}$$

## 卡诺循环

卡诺循环主要由等温过程和绝热过程组成，如图通常包含4个步骤：等温膨胀、绝热膨胀、等温压缩、绝热压缩



$$F_1(p_1, V_1, T_1) \rightarrow F_2(p_2, V_2, T_1) \rightarrow F_3(p_3, V_3, T_2) \rightarrow F_4(p_4, V_4, T_2) \rightarrow F_1$$

其中1→2过程吸热 $Q_1$ ，3→4过程放热 $Q_2$ ，给出2个过程的吸放热表达式：

$$Q_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_2 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

由于整个系统前后的内能没有发生变化，所以吸放热能量差全部用于做功，由此我们可以得到做功表达式：

$$W = Q_1 - Q_2$$

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$$

代入上述式子可以得到：

$$W = R(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- 卡诺循环系统效率

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

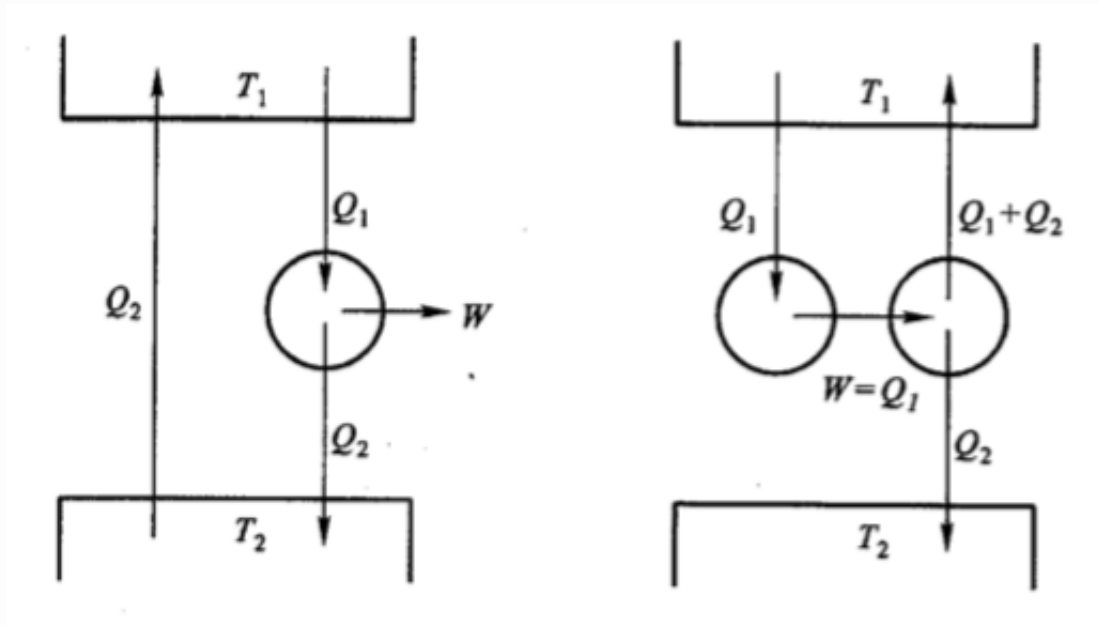
- 逆卡诺循环系统效率



$$\eta' = \frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

## 热力学第二定律

- 克劳修斯描述：不可能把热量从低温物体传到高温物体而不引起其他变化
- 开尔文描述：不可能从单一热源吸热使之完全变成有用的功而不引起其他变化。
- 开尔文描述 = 第二类永动机是不可能造成的，第二类永动机指利用某一个单一热源吸热做功，而这种热量取之不尽。
- 两种表述的等效性，克氏描述和开氏描述是等价的。



左图说明， $T_1 > T_2$ ，工作物质吸热 $Q_1$ ，工作物质放出热量 $Q_2$ ，对外工作 $W = Q_1 - Q_2$ ，当克氏不成立则系统可以从 $T_2$ 直接传热 $Q_2$ 到 $T_1$ 系统，则该系统最终等效于直接从 $T_1$ 吸热全部转换成做功，等效于开氏不成立。右图可以通过类似分析，使热吸收完全产生功带动卡诺逆循环，使得最终等效成 $T_2$ 直接向 $T_1$ 吸热，从而克氏不成立。无摩擦的准静态过程：可逆过程，实际生活中有关热现象的过程均不可逆，上面两种表述只是将两个不可逆过程联系起来。判断过程发生的可逆性，我们需要引入有关热现象的发生方向的物理量-熵。

- 统计意义

一个不受外界影响的“孤立系统”，其内部发生的过程，总是由概率小的状态向概率大的状态进行，由包含微观状态少的宏观状态向包含微观状态数目多的宏观状态进行。

## 卡诺定理

1.在相同的高温热源和相同的低温热源之间工作的一切可逆热机，其效率都相等，与工作物质无关。  
2.在相同的高温热源和相同的低温热源之间的工作的一切不可逆热机，其效率都不可能大于可逆热机的效率

## 热力学温标定义

根据可逆卡诺热机的效率仅与两个热源的温度有关，那么我们将热力学系统更加一般化，假设系统1、2之间有一个未知的复杂的系统3（也可能是一个多系统的组合系统），我们可以由1、3之间，2、3之间的传递效率，得到

$$\frac{Q_2}{Q_1} = F(\theta_1, \theta_2) \quad \rightarrow \quad \frac{Q_2}{Q_1} = F(\theta_1, \theta_2) = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)}$$

其中f具体为什么函数与θ的选择有关，我们现在可以用T\* 表示温标，使得F函数正比于 T\*

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2^*}{T_1^*}$$

由此两个温度的比值是通过在这两个温度之间工作的可逆热机与热源交换的热量的比值来定义的。由此我们根据水的三相点作为**273.16K**，由此温度定义完成。  
力的定义 -> 做功 -> 能量的定义 -> 能量的比值 -> 温度的定义，由此我们可以得到可逆卡诺热机的效率表示为

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

## 克劳修斯不等式

通过不可逆热机的效率小于可逆热机的效率，我们可以得到在T1>T2的热力系统中：

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

其中Q2表示在T2放出的热量，Q1表示在T1吸收的热量，通过将Q2修正为吸收的热量，将上面的式子进行变形，我们可以得到：

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

推广到N个热机的情况，我们可以得到：

$$\sum_{i=1}^n \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

对于一个更普遍的循环过程，我们可以将求和形式转换成为积分形式

$$\oint \frac{\partial Q}{T} \leq 0$$

其中等号适用于可逆过程，不等号适用于不可逆过程。

## 熵的引入以及热力学基本方程

根据可逆过程中满足的克劳修斯等式：

$$\oint \frac{\partial Q}{T} = 0$$

我们引入一个与路径无关的状态函数-熵，下面给出熵的积分形式和微分形式

$$S_B - S_A = \int_A^B \frac{\partial Q}{T}$$
$$dS = \frac{\partial Q}{T}$$

根据热力学第一定律，我们可以得到，简单系统中热力学基本方程

$$dU = TdS - PdV$$

由此我们给出一般系统的热力学基本方程以及根据熵的广延性求得整个系统的熵

$$dU = TdS + \sum_i Y_i dy_i$$
$$S = S_1 + S_2 + \dots$$

## 理想气体的描述

$$dS = \frac{dU + PdV}{T}$$

根据内能、物态方程表达式,代入之后表达式后进行积分，并通过n mol的理想气体进行推广：

$$\begin{aligned} dU_m &= C_{v,m} dT \\ PV_m &= RT \end{aligned} \quad \rightarrow \quad \begin{aligned} S &= nC_{v,m} \ln T + R \ln V_m + S_0 \\ S_0 &= n(S_{m0} - R \ln n) \end{aligned}$$

将物态方程的对数微分形式和热容关系式代入消去Vm，

$$\begin{aligned} \frac{dP}{P} + \frac{dV_m}{V_m} &= \frac{dT}{T} \\ C_{p,m} - C_{v,m} &= R \end{aligned} \quad \rightarrow \quad S = nC_{p,m} \ln T - nR \ln P + S_0$$

由此，我们给出了定容热容和定压热容表示的理想气体的熵的表示 $S(C_v, T, V)$   $S(C_p, T, P)$ 。在求得一个熵函数的表达式，只需要将初值和终值代入相减即可求得熵变量。根据已知的信息去选择合适的熵进行表示计算。

注：在推导过程需要注意先从1mol开始推导，由于气体、压强等值属于状态值不具有可加性，我们需要给出熵的表达式后，由于熵是广延量，对熵进行求和。

## 第二定律的数学表述

根据克劳修斯不等式和热力学第一定律：

$$S_B - S_A \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \quad \rightarrow \quad dU \leq TdS + \delta W$$
$$dU = \delta Q + \delta W$$

上述表述的即为第二定律的数学表述。在绝热情况下，系统的熵永远都不减少,即熵增加原理。

$$S_B - S_A \geq 0$$

- 宏观意义：
  - 根据熵增加原理，孤立系统的熵永不减少，其中发生的不可逆过程总是朝着熵增加的方向进行的，
- 统计意义：
  - 熵是对系统中微观离子无规运动的混乱程度的度量，孤立系统的不可逆过程总是朝着混乱度增加的方向进行。

## 自由能

根据熵增加原理的公式变形以及热力学第一定律，我们可以推导得到：

$$\begin{aligned} Q &\leq T(S_B - S_A) \\ U_B - U_A &= W + Q \end{aligned} \quad \rightarrow \quad -W \leq (U_A - U_B) - T(S_A - S_B)$$

引入自由能定义：

$$F = U - TS$$

由此我们可以得到推导式子的变形以及结论：

$$\begin{aligned} -W &\leq F_A - F_B \\ 0 &\leq F_A - F_B \end{aligned}$$

由此我们可以得到等温等容条件下，不可逆过程总是朝着自由能减少的方向进行的，系统对外所做的功不大于其自由能的减少。

## 吉布斯函数

上面我们引入了等温等容条件下的方向状态函数，接下来我们将做功的公式代入，给出等温等压情况下的方向状态函数。

$$P(V_B - V_A) \leq F_A - F_B \quad \rightarrow \quad G = F + PV = U - TS + PV$$

由此我们可以得到吉布斯函数的不等式：

$$G_B - G_A \leq 0$$

上式表明等温等压条件下，不可逆过程总是朝着吉布斯函数减少的方向进行的

- 上面两个函数的上述性质在研究复相系和多元系中会应用到。

####

# 热力学基本体系

## 体系框架

状态参数：P、T、V、S

热力学状态：U、H、F、G

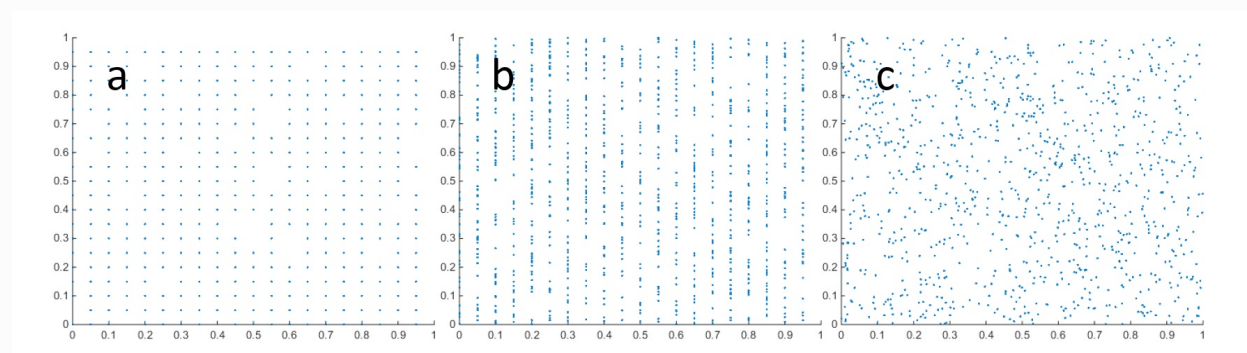
$$\begin{aligned}H &= U + PV \\F &= U - TS \\G &= U - TS + PV\end{aligned}$$

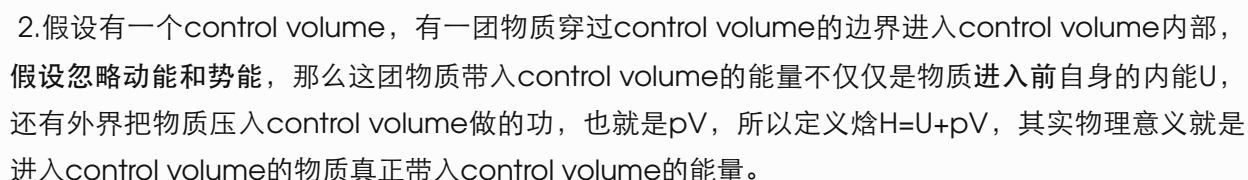
微分形式

$$\begin{aligned}dU &= TdS - PdV \\dH &= TdS + VdP \\dF &= -SdT - PdV \\dG &= -SdT + VdP\end{aligned}$$

## 熵的理解

- 1.熵是物体在一个一定的宏观状态下所有微观状态的总和。这是目前物理上对熵理解的最透彻的定义。
- 2.当分子数目一个一个的增加，一直到标准状态下（零摄氏度，一个大气压下）在22.4升的容器里有个分子的时候，由量变积累的质变就发生了。
- 3.熵之所以必然增加，没有动力或者能量的原因，是因为熵减少的概率，或者可能性小到可以忽略不计。
- 4.熵增，这样一个在微观状态下完全由概率决定的事情，在宏观状态就成了必然。
- 5.熵增定律---热力学第二定律---在自然界的定律中具有至高无上的地位。如果你的理论被发现违背了热力学第二定律，你就一点希望都没有，结局必然是彻底崩塌。 —艾丁顿爵士
- 6.\*\*状态数越多的系统，混乱度越高





3.焓与内能都是状态函数，区别不大，都是能量的量纲。enthalpy是恒压过程的热效应定义的，内能是热与功的和

## 自由能和吉布斯函数

- 利用勒让德变换把热力学公式的独立变量转换一下，得到以不同的物理量作为独立变量的热力学函数。