

ELEYANG DESIGN

La Vita E Bella



Keywords 关键词	Notes 笔记	Review 复习记录
§. 热力学系统	<p>►【可外界关系】 开放系统: 与外界既可以物质交换, 也可以能量交换 封闭系统: 无物质交换, 可以能量交换 绝热系统: 与外界之间可能物质交换, 或仅由机械、电磁相互作用引起的能量交换 孤立系统: 无物质交换, 无能量交换</p> <p>►【其它分类】 单元素, 多元素 (组成成分) 单相系统 (均匀系统); 复相系统 (非均匀系统)</p> <p>►【状态考量】 即热力学坐标, 可分为几何、力学、电磁、化学、热学 几何: 体积 V 面积 S 力学: 压强 p 电磁: 电势化程度 φ 磁化程度 M 化学: $1 \text{ NA} \approx 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 摩尔质量 μ</p> <p>►【平衡态】 在没有外界影响的情况下, 系统各部分宏观性质可以自发变化 \Rightarrow 非平衡态 在没有外界影响的情况下, 系统各部分宏观性质长时间不发生变化 \Rightarrow 平衡态 在外界的影响下, 系统各部分宏观性质长时间不发生变化 \Rightarrow 稳定态 由初始非平衡状态达到平衡态所需时间: 弛豫时间 • 现实中绝对不受外界影响是不可能的 弛豫时间 \ll 扰动/操作过程的特征时间 即称平衡态 热力学平衡一般要求 (i) 力学平衡 (ii) 化学平衡 (iii) 热平衡 $\Rightarrow \bar{p}$ 无宏观粒子流动, \bar{T}, \bar{C}, 化学及反应平衡, 无化学及成分变化, 无物相变化</p>	<p>/ / / / /</p>
§. 温度温标	<p>►【Theorem 热力学第零定律】 (无外界影响) 如果两个热力学系统中每一个都和第三个热力学系统处于热平衡, 则它们彼此间必定处于热平衡</p> <p>►【温标】 经验温标, 理想气体温标, 热力学温标, 国际实用温标</p> <p>(i) 经验温标 华氏与摄氏温标的关系: $t_F / ^\circ\text{F} = 32 + \frac{9}{5} t / ^\circ\text{C}$</p> <p>(ii) 理想气体温标 对于一定量气体, Fix V 有 $p = p_0(1 + \alpha p t)$ p_0, p 分别为 t 和 0°C 时气体压强, αp 为该气体等容压强系数 $\lim_{p \rightarrow 0} \alpha p = \alpha_0 = \frac{1}{T_0} \Rightarrow p = p_0 \frac{T - T_0}{T_0}$ 定义 $T = T_0 + t$ $\Rightarrow T = \frac{p}{p_0} T_0$. 由此知选取一具有具体压强 p_0 的状态为标准状态, 并规定其温度为 T_0, 可得 V, p, T: ? 以水为例 $T = 273.15 \frac{p}{p_0}$ $T_V(p) = 273.15 \lim_{p \rightarrow 0} \frac{p}{p_0}$ 同理定压时 $T = 273.15 \frac{V}{V_0}$ $T_p(V) = 273.15 \lim_{V \rightarrow 0} \frac{V}{V_0}$</p> <p>理想气体温标, T, 单位: 开尔文 (K) $T / \text{K} = 273.15 + t / ^\circ\text{C}$</p>	<p>/ / / / /</p>
Summary 总结		

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

Keywords 关键词	Notes 笔记	Review 复习记录 / / / / /
<p>§. 状态方程</p>	<p>> [Def] 一个均匀热力学系统, 通常不显示带电性质, 物质的一定 $\Rightarrow V, p, T$ 成为描述该系统宏观状态性质的状态参量, 并且常称为 p-V-T 系统 存在函数 $f(p, V, T) = 0$ 以及三个曲面 $p = p(V, T)$, $V = V(p, T)$, $T = T(p, V)$ 处于平衡态的热力学系统的状态参量之间满足的一元函数关系称为热力学系统状态方程 态函数: 可以由独立变化的状态参量或其它的物理量称为热力学系统的状态函数 (态函数) 若取 p, T 为状态参量, 则 $V = V(p, T)$ 称为态函数</p> <p>> [Prop] 对于 p-V-T 系统, 状态方程可以表示为 $f(p, V, T) = 0$ $\Rightarrow p = p(V, T)$, $V = V(p, T)$, $T = T(p, V)$</p> <p><i> 体膨胀系数: p 不变, 温度升高 $1K$ 引起系统体积变化的比率, 记为 α $\alpha = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta T} \right)_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$</p> <p><ii> 等温压缩系数: T 不变, 增加单位压强引起系统体积减小的比率, 记为 κ $\kappa = \lim_{\Delta p \rightarrow 0} \left(-\frac{1}{V} \left(\frac{\Delta V}{\Delta p} \right)_T \right) = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$</p> <p><iii> 等体压强系数: 类似 α, κ, 记为 β $\beta = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{1}{p} \left(\frac{\Delta p}{\Delta T} \right)_V = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$</p> <p>> [Theorem 1] $p = p(V, T)$ $dp = \frac{\partial p}{\partial V} dV + \frac{\partial p}{\partial T} dT$ $\Rightarrow p, \beta, \kappa_T = \alpha$ 可知 α, β, κ_T 只有两个可以自由变化</p> <p>并确定物质状态方程的一般方法 由 $V = V(p, T)$ 得 $dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right) dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right) dT$ 其中 $\frac{\partial V}{\partial p} = -V\kappa_T$, $\frac{\partial V}{\partial T} = V\alpha$ 故有: $dV = \alpha dT - \kappa_T dp \quad \cdots \textcircled{1}$ 用理由 $p = p(V, T)$ 有: $dp = \beta dT - \frac{dV}{pV\kappa_T} \quad \cdots \textcircled{2}$</p> <p>通过实验测定 α, κ_T, β 与状态参量间的函数关系, 求解 $\textcircled{1}$ 方程即可</p>	
Summary 总结		

Keywords 关键词	Notes 笔记	Review 复习记录
§. 理想气体状态方程	<p>> [Theorem] 高温 $p \rightarrow 0$ 时, 各种气体有相同的 α, β, γ 理想气体 $p \cdot V$ 乘积为由 T 决定的常量: $pV = C(T)$</p> <p>> [Theorem] 0°C $p = 1 \text{ atm}$ (标准状态下) 1 mol 任何气体的体积都为 $V_m = 22.4144 \text{ L}$ (22.4 L) 1 mol 理想气体 由玻意耳定律知, 对 1 mol V 气体 $p_0 V_m, 0 = 22.4144 \text{ atm} \cdot \text{L/mol}$ 为常量 状态方程 则 $\frac{p_0 V_m, 0}{273.15} = 8.314510 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ 为对 V 气体都相同的常量, 称为普适气体常量, 记为 R 则 1 mol 理想气体 $p \cdot V_m \cdot T$ 满足 $p V_m = RT$</p> <p>> [Theorem] 对于 $\nu(\text{mol})$ 理想气体有: $pV = \nu RT$ or $pV = \frac{M}{\mu} RT$ (其中 M: 质量 摩尔质量)</p> <p>> [Theorem] 对理想气体 $\beta = \frac{1}{T}$ $\alpha = \frac{1}{T}$ $\gamma_T = \frac{1}{T}$</p> <p>• 对于几种组成的混合理想气体 n 种成分 M_i, μ_i 则 $p_i V_i = \frac{M_i}{\mu_i} RT$ 且 $V_1 = \dots = V_n = V$ then: $pV = \sum \nu_i RT$ 对于混合理想气体 $p = p_1 + p_2 + \dots + p_n$</p> <p># Implement: 理想气体温标 [重要定律] 对一定量气体 $\text{fix } V$ p 与摄氏温标 t 满足 $p = p_0 (1 + \beta t)$ 实验表明 $p_0 \rightarrow 0$ V 气体 $\beta \rightarrow \frac{1}{273}$ (常量) 规定 $T = T_0 + t$</p> <p>[玻意耳定律] $\text{fix } p_0$ V 与摄氏温标 t 满足 $V = V_0 (1 + \alpha t)$ 实验表明 $p_0 \rightarrow 0$ V 气体 $\alpha \rightarrow \frac{1}{273}$ 规定 $T = T_0 + t$</p> <p>[查理定律] $\text{fix } t$ 一定量气体 $p \cdot V$ 乘积为一个常量 ($p \rightarrow 0$ 时)</p> <p>[Def] 严格遵从上述三定律的气体称理想气体</p>	 <p>[Remark] 此处 p_0 由人为规定 (类似重力势能 0 势能点) 一般规定水的三相点为标准状态 $T_0 = 273.15 \text{ K}$</p>
§. 例题分析	<p># 自制温度计</p> <p>A 压力计 B 测温泡 C 为导热性能良好的细管 在 T_0 下充入气 p_0 B 浸入介质 平衡后读数 $p, T = ?$</p> <p>1° 之前 $p_0 V_A = \frac{M}{\mu} R T_0$ $p_0 V_0 = \frac{M}{\mu} R T_0$</p> <p>2° 之后 $p V_A = \frac{M - \Delta m}{\mu} R T$ $p V_0 = \frac{M}{\mu} R T$</p> <p>4° 方程 4 个未知数 $\Rightarrow T = \frac{p V_0}{p_0 (V_0 - V_A)} - p V_A T_0$</p> <p># 气体混合</p> <p>$\left. \begin{array}{l} p_1 V_1 = \nu_1 R T \\ p_2 V_2 = \nu_2 R T \\ p_0 (V_1 + V_2) = \nu R T \\ p_{\text{混}} (V_1 + V_2) = \nu R T \end{array} \right\} \Rightarrow \begin{cases} p_{\text{混}} = \frac{1}{3} p_1 \approx 1.33 \times 10^5 \text{ Pa} \\ p_{\text{混}} = \frac{1}{3} p_2 = 4 \times 10^5 \text{ Pa} \end{cases} \Rightarrow p = p_1 + p_2 = 1.73 \times 10^5 \text{ Pa}$</p> <p>混合后分子质量?</p>	

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

§. 理想气体微观理论

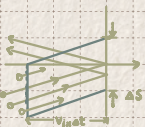
> [理想气体微观模型]

理想气体满足以下条件: (i) 组成气体的微观粒子都是质点

(ii) 粒子除碰撞瞬间, 无相互作用

(iii) 粒子间、粒子与器壁碰撞, 完全弹性碰撞

> [理想气体压强公式]



气体内部 V 取微截面 ΔS

① ΔS 两侧附近分子相互作用 ② 分子携带动量穿过 ΔS , 传递动量

$\Rightarrow p$ 为理想气体分子单位时间 (Δt) 作用在单位面积 (ΔS) 上冲量即平均值

将分子按速度分组: i 组 \vec{v}_i , 则只有处于以 ΔS 为底, 以 $v_{ix}\Delta t$ 为高的柱体内的分子与 ΔS 碰撞

该气体中 $v_{ix} > 0$, 分子数密度 $n_i^{(+)}$

$$N_i = n_i^{(+)} \Delta S v_{ix} \Delta t$$

$$\Delta P_i = 2 P_{ix} n_i^{(+)} \Delta S v_{ix} \Delta t \quad (v_{ix} > 0)$$

由于分子运动有各向同性, 则 $2n_i^{(+)} = n_i$; 为 $v_{ix} > 0$, $v_{ix} < 0$, 分子总数密度

$$\Delta F_i = \frac{\Delta P_i}{\Delta S} = P_{ix} n_i \Delta S v_{ix} \quad p_i = n_i P_{ix} v_{ix}$$

$$\text{总压强 } p = \sum_i p_i = \sum_i n_i P_{ix} v_{ix} = \frac{\sum_i n_i \cdot \frac{1}{2} n_i P_{ix} v_{ix}}{\sum_i n_i} \quad \text{由于 } \sum_i n_i = n \text{ 为所有气体分子数密度}$$

$$p = n \bar{P} v_x \quad \bar{v}_x = \bar{v}_y = \bar{v}_z = 0 \quad \bar{P} v_x = 3 \bar{P}_x v_x \Rightarrow p = \frac{1}{3} n \bar{P} v_x$$

$$\text{非相对论气体, } m \quad \bar{P} = m \bar{v} \quad \bar{P} \cdot \bar{v} = m \bar{v}^2 \quad \text{或 } p = \frac{1}{3} n m \bar{v}^2$$

$$\text{非相对论: } \bar{E}_k = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 \Rightarrow p = \frac{2}{3} n \bar{E}_k$$

$$\text{相对论: } P = mc \quad \bar{E}_k = mc^2 \Rightarrow p = \frac{1}{3} n \bar{E}_k$$

$$\text{非相对论时 } p = \frac{1}{3} n m \bar{v}^2 = \frac{2}{3} n \bar{E}_k$$

> [温度的含义]

$$p = \frac{1}{V} RT \quad R = N_A k_B \Rightarrow p = \frac{2}{3} \frac{N_A}{V} k_B T$$

$$n = \frac{N_A}{V} \Rightarrow p = nk_B T \quad \text{其中 } k_B = \frac{R}{N_A} = 1.380658 \times 10^{-23} \text{ J/K} \Rightarrow T = \frac{3}{2} \frac{\bar{E}_k}{k_B}$$

$$= \frac{2}{3} n \bar{E}_k$$

> [范德瓦耳斯方程]*

$$\left(p + \frac{a}{V_m}\right)(V_m - b) = RT \quad a, b \text{ 为范德瓦耳斯常量}$$

\uparrow
吸引力压强 实际活动体积

> [位力展开和昂内斯方程]*

$$\text{将 } p \text{ 对 } T \text{ 按不同温度幂次展开 } pV_m = A + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots \text{ or } pV_m = A' + B'p + C'p^2 + \dots$$

$$A = RT \quad B = bRT - a \quad C = b^2 RT \quad D = b^3 RT \quad \dots$$

Keywords 关键词	Notes 笔记	Review 复习记录
§. 麦克斯韦分布律	<p>▶ [速度空间与温度分布律]</p> <p>由速度分量为坐标架建立起来的, 称为速度空间 (v_x, v_y, v_z) 或 (v_x, v_y, v_z)</p> <p>由 N 个粒子组成系统 $dN(v_x, v_y, v_z)$ 个粒子速度处于 $v_x \sim v_x + dv_x, v_y \sim v_y + dv_y, v_z \sim v_z + dv_z$ 区间, 这种粒子占总粒子的概率为 $f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z = \frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N}$</p> <p>粒子按速度分布函数为 $f(v_x, v_y, v_z) = \frac{dN(v_x, v_y, v_z)}{N dv_x dv_y dv_z}$</p> <p>微观粒子完全无规则运动 v_x, v_y, v_z 独立随机事件, 其分布函数 $f(v_x), f(v_y), f(v_z), f(v) = \frac{dN(v)}{N dv}$</p> <p>对三维空间 $f(v_x, v_y, v_z) = f(v_x) f(v_y) f(v_z)$</p> <p>▶ [麦克斯韦速度分布和速率分布律]</p> <p>由微观粒子速度各向同性, 宏观静止, 分布函数应与 \vec{v} 大小有关而与方向无关, 即 $f(\vec{v}) = f(v^2)$</p> <p>则 $f(\vec{v}) = f(v_x, v_y, v_z) = f(v^2) = f(v_x^2) f(v_y^2) f(v_z^2)$</p> <p>$\ln f(v^2) = \ln f(v_x^2) + \ln f(v_y^2) + \ln f(v_z^2)$ // 引入方均根速率 $v_{rms} = \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3}{2} T}$</p> <p>通过一系列数学计算</p> <p>可以得到 $f(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$ 其中 k_B 为玻尔兹曼常量, T 为系统温度</p> <p>此即麦克斯韦速度分布律 $f_M(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$ [三个特征速率] $v_m = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$ 最概然</p> <p>此外麦克斯韦速率分布律 $F_M(v) = 4\pi v^2 f_M(\vec{v})$ $\bar{v} = \sqrt{\frac{10k_B T}{\pi m}}$ 平均 $v_{rms} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$ $\sqrt{v^2}$</p> <p>▶ [麦克斯韦速度分布律的验证 - 泻流]</p> <p>单位时间 碰到单位面积 器壁上 分子数 称壁面数 Γ</p> <p>$N_c = \Gamma S \Delta t \rightarrow dN_c = d\Gamma \Delta t \Delta S$</p>  <p>$dN_c =$ 速度分量 v_x 分子数密度 \times 体积元积</p> <p>$= n f_M(v_x) dv_x \cdot v_x dt ds$ (n 为器壁中分子数密度)</p> <p>$d\Gamma = n f_M(v_x) v_x dv_x$</p> <p>则 $\Gamma = \int_0^{\infty} n f_M(v_x) v_x dv_x = \int_0^{\infty} n \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv_x^2}{2k_B T}} v_x dv_x = n \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{1}{2}} \frac{k_B T}{m}$</p> <p>$= \frac{1}{4} n \bar{v}$</p> <p>此时, 若器壁上有孔洞, 当 dS 处, 气体中所有分子在连续两次碰撞之间, 由运动距离的平均值, 分子从小孔 dS 中流出, 称泻流, 泻流数 $\Gamma_{eff} = \frac{1}{4} n \bar{v}$</p>	
§. 麦克斯韦分布律应用	<p>▶ 三大特征速率</p> <p>① 最概然速率 v_p $\frac{dF_M(v)}{dv} \Big _{v=v_p} = 0, \frac{d^2 F_M(v)}{dv^2} < 0$ ② 平均速率 \bar{v} $\bar{v} = \int_0^{\infty} F_M(v) dv \Rightarrow \bar{v} = \sqrt{\frac{10k_B T}{\pi m}}$</p> <p>$\rightarrow 2v_p = \frac{m}{k_B T} v_p^2 \Rightarrow v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}}$</p> <p>③ 方均根速率 $\bar{v}^2 = \int_0^{\infty} v^2 F_M(v) dv \Rightarrow \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$ 一般平均法: $\bar{v}^2 = \frac{1}{n_0} \int v^2 f(v) dv = \frac{\int v^2 f(v) dv}{\int f(v) dv}$</p>	

泻流分离同位素

$$\text{已知 } I_{\text{eff}} = \frac{1}{4} n \bar{v} \quad \bar{v} = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \propto \frac{1}{\sqrt{m}} \Rightarrow I \propto \frac{1}{\sqrt{m}}$$

原容器中两种气体 n_1, n_2, m_1, m_2

$$I_1 = \frac{1}{4} n_1 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_1}} \quad I_2 = \frac{1}{4} n_2 \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_2}} \quad \text{泻出气体分子数收集在 } V \text{ 中}$$

$$\text{单位时间后 } n_1' = \frac{I_1}{V} \quad n_2' = \frac{I_2}{V} \quad \frac{n_1'}{n_2'} = \frac{n_1}{n_2} \sqrt{\frac{m_2}{m_1}}$$





泻流大气稳定性

$$M \ll R: \quad v_{\text{es}} = \sqrt{\frac{2GM_s}{R_s}}$$

$$\text{对气体分子 } \sqrt{v^2} = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} = \sqrt{\frac{2RT}{M}} \quad (\text{as } R = N_A k_B)$$

$$\text{当 } v_{\text{es}} \gg \sqrt{v^2} \text{ 时 大气稳定} \quad K = \frac{v_{\text{es}}}{\sqrt{v^2}} = \frac{\sqrt{\frac{2GM_s}{R_s}}}{\sqrt{\frac{2RT}{M}}} \propto \sqrt{\frac{M}{T}} \begin{matrix} \longrightarrow \text{气体摩尔质量} \\ \longrightarrow \text{星球表面温度} \end{matrix}$$

Summary 总结

Keywords 关键词	Notes 笔记	Review 复习记录
<p>§ 5. 5.1 输运过程</p>	<p>▶ [粘性现象]</p>  <p>假定作层流 速度分布 $u = U(z)$ $V \parallel u$ 微面元 dS 上侧便有与 u 相应的粘性 df 下侧便有 u 相同的 df' $df + df' = 0$ $\Rightarrow V \Delta S$ 所受粘性力 $\vec{f} = -\eta \frac{du}{dz} \Delta S$ 其中 η 为流内黏度 / 黏性系数 $N \cdot s/m^2$</p> <p>dt 内总动量 $d\vec{p} = \vec{f} dt = -\eta \frac{du}{dz} \Delta S dt$</p> <p>▶ [热传导现象]</p>  <p>热流量 / 热流为单位时间内通过某一面积的热量 $\vec{Q} = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = -\kappa \frac{dT}{dz} \Delta S$ κ 称热导率 / 导热系数 $W/(m \cdot K)$</p> <p>热流密度为单位时间内在单位面积上流过热量 $\vec{q} = -\kappa \frac{dT}{dz}$</p> <p>▶ [扩散现象]</p>  <p>粒子流密度为单位时间内单位面积上扩散的粒子数 $\vec{j}_n = \frac{dn}{dt} = -D \frac{dn}{dz}$ D 称自扩散系数 m^2/s</p> <p>if j_n 处处相同 质量流量 $J = \frac{dm}{dt} = -D \frac{dc}{dz} S$ S: 扩散截面面积</p> <p># 输运过程中的守恒</p> <p>① if 密度变化 由流密度变化引起, 则质量守恒有 $\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\frac{\partial j}{\partial z} = D \frac{\partial^2 \rho}{\partial z^2}$ ② 能流守恒 $\rho C_v \frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}$ 动量守恒 $\rho \frac{\partial v_z}{\partial t} = \eta \frac{\partial^2 v_z}{\partial z^2}$</p>	
<p>§ 5. 输运系散微观理论</p>	<p>▶ [相关结论] n 为分子数密度</p> <p>质量输运 $mn = \rho$ $j_n \approx \frac{dm}{dt} = -\frac{1}{3} \bar{v} \lambda \left(\frac{\partial \rho}{\partial z} \right)$</p> <p>$\Rightarrow D = \frac{1}{3} \bar{v} \lambda$</p> <p>温度梯度造成热流 (assume ρ 均匀)</p> <p>$\kappa = D C_v$ $\eta = D \rho$</p> 	
<p>Summary 总结</p>		

Keywords 关键词	Notes 笔记	Review 复习记录
<p>§. 热力学第一定律</p>	<p>> [功 I] 热力学系统受广义力 Y 的作用, 引起微小广义位移 ΔX 则 $\Delta W = Y \cdot \Delta X$ S: 截面积 P: 压强 P_{ex}: 外界压强 $\Delta W = F \cdot \Delta X = P_{ex} S \Delta X = -P_{ex} \Delta V$ \Rightarrow 若不计, 且足够缓慢 (准静态过程) 则 $P_{ex} = P$ $\Delta W = -p \Delta V$</p> <p>> [功 *] 对于系统体积由 $V_i \rightarrow V_f$ 有限无 f 准静态过程 $W = -\int p_i \Delta V_i$ $\Delta V_i \rightarrow 0$ 时 $W = -\int_{V_i}^{V_f} p(V) dV$</p> <p>> [热力学第一定律] $\Delta U = W + Q$ $\Delta U = U_f - U_i$ 其中: W: 外界对系统作的功 Q: 外界向系统传递的热量 ΔU: 内能增量 (U_i 初, U_f 末)</p>	<p>/ / / / /</p>
<p>§. 热力学第一定律应用</p>	<p>> [热容] 在一定的条件下, 物体/系统 温度升高 (或降低) $1K$ 时 吸收 (或放出) 的热量 称为热容 $C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)$ 条件: 1 mol 物质质量 \rightarrow 摩尔热容 C_m 单位质量 \rightarrow 比热容 C fix $V \rightarrow$ 定容热容 C_V fix $p \rightarrow$ 定压热容 C_P</p> <p>定容时 $\Delta Q = \Delta U - W = \Delta U + p \Delta V = (\Delta U)_V$ $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$</p> <p>定压时 $\Delta Q = \Delta U + p \Delta V = \Delta(U + pV)$ 定义 $H \equiv U + pV$ $\Delta Q = \Delta H$ $C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$</p> <p>函数 $H = U + pV$ 称为焓</p> <p>> [热] 一般地有 $U = U(T, V)$ $H = H(T, p)$ $du = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV = C_V dT + f'(V, T) dV$ $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP = C_P dT + g'(P, T) dP$ $\Rightarrow U(T, V) - U_0 = \int_{T_0}^T C_V dT + f(V, T)$ $H(T, p) - H_0 = \int_{T_0}^T C_P dT + g(p, T)$ 其中 T_0 为选取的基准温度</p> <p>理想气体有: $C_P = C_V + \nu R$ 引入 $\gamma = \frac{C_P}{C_V}$ 称为气体绝热比 / 绝热指数 得: $C_V = \frac{\nu R}{\gamma - 1}$ $C_P = \frac{\gamma \nu R}{\gamma - 1}$ // 单原子气体 $\gamma = \frac{5}{3}$ 双原子常温 $\gamma = \frac{7}{5}$ 高温 $\gamma = \frac{9}{7}$</p> <p>[能量守恒] 理想气体 (or $\rho \rightarrow 0$ 时), 内能仅与 T 有关, 而与 V 无关</p>	<p>/ / / / /</p>

1

2

3

4

5

6

7

8

9

10

11

12

13

14

15

16

17

18

19

20

21

22

23

24

▶ [节流膨胀效应]



绝热

$$F_1 = p_1 S_1$$

$$V_1, p_1, T_1$$

$$F_2 = p_2 S_2 \quad (F_1 > F_2)$$

$$V_2, p_2, T_2$$

气体 F_1 作用下由左 → 右 F_2 作用下保持 p_2

$$W = p_1 V_1 - p_2 V_2 \stackrel{\text{绝热}}{=} U_2 - U_1$$

$$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1 \Rightarrow H_1 = H_2 \quad \text{节流过程 等焓}$$

理想气体有 $T_1 = T_2$ 实际气体与 $\alpha_H = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ 有关

§. 理想气体

▶ [等容过程] $Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_{V,dT} \quad // \quad (\Delta T \text{ 较小时}) \quad Q_V = C_{V,dT}$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_{V,dT} \quad // \quad (\Delta T \text{ 较小时}) \quad \Delta U = C_{V,dT}$$

▶ [等压过程] $Q_P = \int_{T_1}^{T_2} C_{P,dT} \quad // \quad Q_P = C_{P,dT}$

$$W_P = -p \Delta V = -\nu R \Delta T$$

$$\Delta U = C_{P,dT} - \nu R \Delta T = C_{V,dT}$$

▶ [等温过程] $W_T = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \nu RT \frac{dV}{V} = -\nu RT \ln \frac{V_f}{V_i}$

$$V_f < V_i \quad W_T > 0; \quad V_f > V_i \quad W_T < 0$$

又内能仅与 T 有关 \bar{U}

$$Q_T = -W_T = \nu RT \ln \frac{V_f}{V_i}$$

▶ [绝热过程] 绝热系统中 $\Delta Q = 0 \quad C = 0$

$$\text{由 } pV = \nu RT \Rightarrow p dV + V dp = \nu R dT$$



$$\text{又由 } C_{V,dT} = -pdV \quad T = \frac{C_V}{C_P}$$


$$p V^\gamma = \text{常量} \quad / \quad T V^{\gamma-1} = \text{常量} \quad / \quad \frac{p}{T^\gamma} = \text{常量}$$

$$W_{ad} = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = \frac{p_i V_i}{\gamma-1} \left[\left(\frac{V_i}{V_f}\right)^{\gamma-1} - 1 \right]$$

$$\text{或表示为 } = \frac{1}{\gamma-1} (p_f V_f - p_i V_i) = \frac{\nu R}{\gamma-1} (T_f - T_i) = C_V (T_f - T_i)$$

Summary 总结

Keywords 关键词	Notes 笔记	Review 复习记录 / / / / /
<p>§. 循环过程</p>	<p>[Def] 一个系统由某个状态出发, 经过任意一系列过程, 最后回到原来的状态的过程称为循环过程</p>  <p>闭合曲线 顺时针 正循环; 反之 逆循环</p> <p>[正循环·热机]</p> <p>吸收 Q_1 对外作功 W' 放出 Q_2 效率: $\eta = \frac{W'}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$</p> <p>[逆循环·致冷机]</p> <p>放出 Q_1' 吸收 Q_2 外界作功 W 致冷系数: $\varepsilon = \frac{Q_2}{W} = \frac{Q_2}{Q_1' - Q_2}$</p>	
<p>§. 卡诺循环</p>	<p>[Def] 工作物质进行卡诺循环的热机 卡诺循环由两个等温过程 两个绝热过程构成</p>  <p>以理想气体为工作物质 准静态卡诺正循环 BC DA 绝热 AB CD 等温</p> <p>AB 吸收热量 $Q = \nu RT_1 \ln \frac{V_B}{V_A}$ CD 放出热量 $Q_2 = \nu RT_2 \ln \frac{V_C}{V_D}$</p> <p>则效率 $\eta = \frac{W'}{Q_1} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2 \ln \frac{V_D}{V_C}}{T_1 \ln \frac{V_B}{V_A}}$</p> <p>由于 BC, DA 绝热过程 $\frac{V_C}{V_D} = \frac{V_B}{V_A} \Rightarrow \eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$</p> <p>[Remark] $\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$ 交换的热量与相应热源温度的比值相等</p> <p>逆循环 $\varepsilon = \frac{Q_2}{Q_1' - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$</p>	
<p>Summary 总结</p>		

Keywords 关键词	Notes 笔记	Review 复习记录
§. 热力学第二定律	<p>▶ [热力学第二定律的克劳修斯表述]</p> <p>不可能使热量从低温物体自发地传递到高温物体而不产生任何其他影响</p> <p>▶ [热力学第二定律的开尔文表述]</p> <p>不可能从单一热源吸收热量全部转化为有用功而不产生其他影响</p> <p>▶ [数学表示] 热力学系统经历的 V 循环过程, 吸热 Q 与相应热源温度 T 满足:</p> $\oint \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad (\text{取 "="} \rightarrow \text{可逆}; \text{"<"} \rightarrow \text{不可逆循环})$ <p>▶ [证明] 初态 i, 末态 f</p>  $\oint \frac{dQ}{T} = \int_i^f \frac{dQ}{T} + \int_f^i \frac{dQ}{T} \leq 0 \quad \text{if 可逆, then } \int_i^f \frac{dQ}{T} = \int_i^f \frac{dQ}{T}$ $\Rightarrow \int_i^f \frac{dQ}{T} \leq \int_i^f \frac{dQ}{T} \quad \text{令态函数 } S: \int_i^f \frac{dQ}{T} = \int_i^f \frac{dQ}{T} = S_f - S_i$ <p>可逆过程热量与温度的比值的积分称为熵 (S) J/K</p> $S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T} \Rightarrow dS = \left(\frac{dQ}{T}\right)_R$ <p>对不可逆过程 $\int_i^f \frac{dQ}{T} < S_f - S_i$ 线上所述 $S_f - S_i \geq \int_i^f \frac{dQ}{T} \parallel dS \geq \frac{dQ}{T}$</p> <p>▶ [熵变的计算] $\Delta S = S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}$</p> $\Delta S = \int_i^f \frac{C_V}{T} dT + \int_i^f \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_V dV$ $\text{or } \Delta S = \int_i^f \frac{C_P}{T} dT - \int_i^f \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dP$ <p>• 纯理想气体 ($T-V$)</p> $pV = \nu RT \quad \hookrightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_V = \frac{\nu R}{V} \Rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT + \nu R \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}$ <p>设 (T_0, V_0) 及 S_0. 则 (T, V) 状态下</p> $S(T, V) = \int_{T_0}^T \frac{C_V}{T} dT + \nu R \ln \frac{V}{V_0} + S_0$ <p>纯理想气体 ($T-P$)</p> $pV = \nu RT \quad \hookrightarrow \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{\nu R}{T} \Rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT - \nu R \ln \frac{P_2}{P_1}$ <p>同理 $S(T, P) = \int_{T_0}^T \frac{C_P}{T} dT - \nu R \ln \frac{P}{P_0} + S_0$</p> <p>[Remark] 可逆等温 $\Delta S_T = \nu R \ln \frac{V_f}{V_i} = -\nu R \ln \frac{P_f}{P_i}$ 可逆等体 $\Delta S_V = C_V \ln \frac{T_f}{T_i}$ 可逆等压 $\Delta S_P = C_P \ln \frac{T_f}{T_i}$ 可逆绝热 $\Delta S_a = 0$</p>	

• 物态(物相)变化过程

熔解热 Q_s , 汽化热 Q_b , 等相变过程中系统吸收或放出热量为 Q_{pt}

$$\Delta S_{pt} = \frac{Q_{pt}}{T}$$

§. 例题分析

Ex1. C_1, C_2, T_1, T_2 两物体接触达到 T 求系统 ΔS

假设 $T_1 > T_2$

$$C_1(T_1 - T) = C_2(T_2 - T)$$

$$\Rightarrow T = \frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{C_1 + C_2}$$

$$dS = dS_1 + dS_2 = \left(\frac{dq_1}{T}\right)_R + \left(\frac{dq_2}{T}\right)_R = C_1 \frac{dT_1}{T_1} + C_2 \frac{dT_2}{T_2}$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^T C_1 \frac{dT}{T} + \int_{T_2}^T C_2 \frac{dT}{T} = C_1 \ln \frac{T}{T_1} + C_2 \ln \frac{T}{T_2}$$

$$= C_1 \ln \left[\frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{(C_1 + C_2) T_1} \right] + C_2 \ln \left[\frac{C_1 T_1 + C_2 T_2}{(C_1 + C_2) T_2} \right]$$

Ex2. ν mol 单-组元理想气体由 $i \rightarrow f$ 自由膨胀比 n , $\Delta S = ?$

$$S(T, V) = C_V \ln \frac{T}{T_1} + \nu R \ln \frac{V_f}{V_i}$$

$$= \nu R \ln n$$

Ex3. ν_j n 种理想气体 T, p 混合成 V, ν 混合气体 $\Delta S = ?$

对统一组 (T_0, V_0) S_0

$$S_i(T, V) = \sum_{j=1}^n \int_{T_0}^T C_{V,j} \frac{dT}{T} + \sum_{j=1}^n \nu_j R \ln \frac{V_i}{V_0} + S_0$$

$$= \int_{T_0}^T C_V \frac{dT}{T} + \nu R \sum_{j=1}^n c_j \ln \frac{V_i}{V_0} + S_0$$

$$c_j = \frac{\nu_j}{\nu} \quad \nu_j = c_j \nu \quad p$$

$$\text{混合 } p_j = c_j p \quad V$$

$$S_f(T, V) = \int_{T_0}^T C_V \frac{dT}{T} + \nu R \ln \frac{V_f}{V_0} + S_0$$

$$\Delta S(T, V) = \nu R (\ln V - \sum c_j \ln \nu_j)$$

$$= \nu R \sum_{j=1}^n c_j \ln \frac{V_f}{\nu_j} = -\nu R \sum_{j=1}^n c_j \ln c_j$$

§. 熵增原理

▶ [熵增加原理] 孤立系统从平衡态经绝热过程到另一个平衡态时 $\Delta S \geq 0$

过程可逆 $\Delta S = 0$; 过程不可逆 $\Delta S > 0$

Summary 总结

Keywords 关键词	Notes 笔记	Review 复习记录 / / / / /
<p>§. 卡诺定理</p>	<p>▶ [卡诺定理] 热机工作物质 从高温热源 T_1 吸收 Q_1 低温热源 T_2 放出 Q_2 则一次循环过程 高温 低温 工作物质: $\Delta S_H = -\frac{Q_1}{T_1}$ $\Delta S_L = \frac{Q_2}{T_2}$ $\Delta S_M = 0$</p> <p>三者组成孤立系统 $\Delta S = \Delta S_H + \Delta S_L + \Delta S_M = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \geq 0$ $\Rightarrow \frac{Q_2}{T_2} \geq \frac{Q_1}{T_1}$ $\frac{Q_1 - W'}{T_2} \geq \frac{Q_1}{T_1} \Leftarrow$</p> <p>$\Delta U = Q_1 - Q_2 + W = 0$ 知 $W' = -W = Q_1 - Q_2$ $Q_2 = Q_1 - W'$ $\Rightarrow W' \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1} Q_1$ $\eta = \frac{W'}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$</p> <p>可逆热机效率由 T_1, T_2 决定</p>	
<p>§. 热力学温标</p>	<p>▶ [定义] θ_1, θ_2 恒温热源 可逆卡诺热机在 θ_1 吸收 Q_1 θ_2 放出 Q_2 $\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1}$</p> <p>选择温标 $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{\theta_2}{\theta_1}$</p> <p>规定水三相点温度 273.16K 则 $\theta = 273.16 \frac{Q_2}{Q_1} \text{K}$ Q_2: 工作物质在 273.16K 处吸/放热</p>	
<p>§. 自由能</p>	<p>▶ [自由能] 由熵增原理 封闭系统内发生一个微小过程 熵变与温度满足: $T ds \geq dQ$ $dG = dU - dW = dU + dW'$ 等温过程 $dW' \leq d(TS - U)$ 记自由能 $F = U - TS$ $dW' \leq -dF$ 对一个有限过程 $W' \leq -(F_2 - F_1) = F_1 - F_2$ F 可表示等温过程系统对外最大功 由此 $U = F + TS \Rightarrow F$ 可以对外做功的自由能 TS 不能向外输出的束缚能 [等温] $dF \leq -dW'$ 等温条件 $dW = 0$ $dF \leq 0$ F 永不增加 在等温等体条件下 不可逆过程总是朝着自由能减小方向进行; 平衡时 F 最小</p> <p>▶ [吉布斯函数] $G = F + pV = U - TS + pV = H - TS$ 吉布斯函数为等温等压过程中系统可以用来对外做功的能, 称自由能 同理 $dG \leq 0$</p>	
<p>Summary 总结</p>		

Keywords 关键词	Notes 笔记	Review 复习记录 / / / / /
§. 热力学方程	<p>▶ [Theorem] 由 $dS = \frac{dQ}{T}$ 应用于可逆过程</p> $TdS = dQ = dU - dW \Rightarrow dU = TdS - pdV$ <p>即为热力学基本方程</p> <p>[麦型] $dH = TdS + Vdp$ / $dF = -SdT - pdV$ / $dG = -SdT - Vdp$</p> <p>五个态函数 U, H, S, F, G 三个状态量 p, V, T $-(\frac{\partial S}{\partial p})_T = (\frac{\partial V}{\partial T})_p$</p> <p>[结论] 内能与状态方程 $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = T(\frac{\partial p}{\partial T})_V - p$ 焓与状态方程 $(\frac{\partial H}{\partial p})_T = -T(\frac{\partial V}{\partial T})_p + V$</p>	
§. 热力学第三定律	<p>▶ [Theorem] 不可能施行有限的过程把一个物体冷却到绝对零度</p> <p>▶ [能斯特原理] V 凝聚物质系统在绝对零度附近 V 热力学过程 $\Delta S = 0$</p> $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$ <p>以绝对零度处为标准参考点 $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$ 普朗克绝对熵</p>	
Summary 总结		

