热力学第一章部分

1 说明

在本篇中，如不特别说明，所研究的过程为准静态过程，初态和末态为平衡态，系统为简单系统，一般情况下独立的状态参量有两个。外界对系统所做功为:

$$đW = \sum_i Y_i \mathrm{d}y_i \tag{1.1}$$

一般我们使用:

$$đW = -p\mathrm{d}V \tag{1.2}$$

其他将会在文中详细说明。

2 热力学第一定律

我们定义一个态函数 U，其在末态和初态（平衡态）之差为外界对系统所做的功 W 与系统从外界吸收的热量 Q 之和，即:

$$U_f - U_i = W + Q \tag{2.1}$$

此即热力学第一定律的数学表达式，其中态函数 U 称作内能。将其写作微分形式:

$$\mathrm{d}U = đW + đQ \tag{2.2}$$

热力学第一定律是能量守恒定律，第一类永动机是不可能造成的。[1]

3 理想气体

理想气体严格遵守三大定律:

- Boyle 定律：等温条件下，$pV = Const$。
- Avogadro 定律：在同温同压条件下，相等提及所含的摩尔数相同。
- Joule 定律：内能仅仅是温度的函数。

理想气体的状态方程为:

$$pV = nRT \tag{3.1}$$

[1]第一类永动机指不需要外界供给能量而可以不断对外做功的机器。

3.1 关于 Joule 定律

Joule 的气体自由膨胀实验，气体在自由膨胀的过程中，对外界不做功，$W = 0$; 温度不发生变化[2]，与外界无热交换，$Q = 0$。由热力学第一定律，系统内能变化为 0。

在实验过程中:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0 \tag{3.2}$$

依据 $U = U(T, V)$，有:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0 \tag{3.3}$$

说明（理想）气体内能只是温度的函数，与体积无关[3]，即:

$$U(T, V) = U(T) \tag{3.4}$$

3.2 关于理想气体内能

气体的内能包括分子动能、分子间相互作用势能、分子内部运动能量。当实际气体足够稀薄，分子间距离足够大，分子间相互作用势能便可忽略，内能与 V 无关，可视作理想气体。

4 热容

热容的定义:

$$C = \lim_{\Delta T \to 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} \tag{4.1}$$

那么容易定义 $1mol$ 物质的热容，即摩尔热容:

$$C_m = \frac{1}{n} C \tag{4.2}$$

下面介绍两种常用的热容量。

4.1 定容热容量

等容过程，外界对系统不做功，$W = 0$:

$$C_V = \lim_{\Delta T \to 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_V = \lim_{\Delta T \to 0} \left(\frac{\Delta U}{\Delta T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \tag{4.3}$$

[2]实验结果。

[3]实际气体的内能与体积有关。

4.2 定压热容量与焓的引入

等压过程：

$$C_p = \lim_{\Delta T \to 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p = \lim_{\Delta T \to 0} \left(\frac{\Delta U + p\Delta V}{\Delta T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \tag{4.4}$$

在等压过程中，压强 p 不变:

$$đQ = \mathrm{d}(U + pV) \tag{4.5}$$

引入状态函数 H，名为焓，则有:

$$H = U + pV \tag{4.6}$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \tag{4.7}$$

4.3 理想气体的热容

对于理想气体而言，内能只是温度的函数，因而:

$$C_V = \frac{\mathrm{d}U}{\mathrm{d}T} \tag{4.8}$$

焓类似于内能:

$$\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + \mathrm{d}(pV) \tag{4.9}$$

$$= (C_V + nR)\mathrm{d}T \tag{4.10}$$

即 H 也只是温度的函数，那么:

$$C_p = \frac{\mathrm{d}H}{\mathrm{d}T} = C_V + nR \tag{4.11}$$

$$C_p - C_V = nR \tag{4.12}$$

引入绝热指数 γ 作为定压热容与定容热容的比值:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \tag{4.13}$$

那么三者仅有一个独立的量，用 γ 表示定容热容和定压热容，有:

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1} \qquad C_p = \gamma \frac{nR}{\gamma - 1} \tag{4.14}$$

三者仅知其一便可得到另外两个的值。

5 理想气体准静态绝热过程

绝热过程中不存在热量交换，则有 $đQ = 0$，进而 $\mathrm{d}U = đW$，即

$$C_V \mathrm{d}T + p\mathrm{d}V = 0 \tag{5.1}$$

对理想气体状态方程进行微分处理:

$$
\begin{aligned}
p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p &= nR\mathrm{d}T \\
&= C_V(\gamma - 1)\mathrm{d}T
\end{aligned}
\tag{5.2}
$$

联立上述二式，并进行积分:

$$\gamma\frac{1}{V}\mathrm{d}V + \frac{1}{p}\mathrm{d}p = 0 \tag{5.3}$$

$$\ln(pV^{\gamma}) = 0$$

即:

$$pV^{\gamma} = Const \tag{5.4}$$

其中 $\gamma > 1$，故在 $p - V$ 图上绝热线的斜率要大于等温线。

依据状态方程易得:

$$TV^{\gamma-1} = Const \tag{5.5}$$

$$\frac{p^{\gamma-1}}{T^{\gamma}} = Const \tag{5.6}$$

气体的 γ 可用声速确定，由声速公式:

$$v = \sqrt{\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\rho}}$$

将声波在气体传播看作准静态绝热过程，可推得:

$$v^2 = \gamma\frac{p}{\rho} \tag{5.7}$$

6 理想气体的卡诺循环

讨论以 $1mol$ 理想气体为工作物质的卡诺循环中热功转化效率问题。在这种情况下，理想气体的状态方程为:

$$pV = RT \tag{6.1}$$

6.1 等温过程

考虑温度为 T 的准静态等温过程，气体体积从 V_i 变为 V_f。在这一过程中，气体内能不变。外界对气体所做功:

$$W = -\int_{V_i}^{V_f} p\mathrm{d}V = -RT\int_{V_i}^{V_f}\frac{1}{V}\mathrm{d}V = -RT\ln\frac{V_f}{V_i} \tag{6.2}$$

对应的，气体从热源吸收的热量:

$$Q = -W = RT\ln\frac{V_f}{v_i} \tag{6.3}$$

6.2 绝热过程

在准静态绝热过程中，$Q=0$，压强和体积满足:

$$pV^{\gamma}=C \tag{6.4}$$

外界所做功:

$$W=-\int_{V_i}^{V_f} p\mathrm{d}V=-C\int_{V_i}^{V_f} V^{-\gamma}\mathrm{d}V=\frac{C}{\gamma-1}(V_f^{1-\gamma}-V_i^{1-\gamma}) \tag{6.5}$$

代入 $p_iV_i^{\gamma}=p_fV_f^{\gamma}=C$，可得:

$$W=\frac{p_fV_f-p_iV_i}{\gamma-1}=C_V(T_f-T_i) \tag{6.6}$$

绝热过程气体与外界不发生热量交换，$Q=0$。

6.3 卡诺循环

考虑以下四个准静态过程，气体在 T_1 和 T_2 间发生卡诺循环，其中 $T_1>T_2$。

6.3.1 等温膨胀过程

气体在 T_1 发生等温过程，体积从 V_1 膨胀到 V_2，从热源吸收热量并对外做功。吸收的热量 Q_1:

$$Q_1=RT_1\ln\frac{V_2}{V_1} \tag{6.7}$$

在等温过程中，理想气体的内能不变，$W=-Q$，其他略。

6.3.2 绝热膨胀过程

绝热膨胀过程，气体与外界不发生热交换，仅对外做功，内能减少，温度从 T_1 降低到 T_2。

6.3.3 等温压缩过程

气体在 T_2 发生等温过程，体积从 V_3 压缩到 V_4，对热源释放热量，外界对气体做功。释放的热量 $-Q_2$:

$$Q_2=RT_2\ln\frac{V_4}{V_3} \tag{6.8}$$

6.3.4 绝热压缩过程

绝热压缩过程，气体与外界不发生热交换，外界对气体做功，内能增加，温度从 T_2 升高到 T_1，回到初始状态，一个循环结束。在这一过程中，气体回到初始状态，内能的变化为零。由热力学第一定律，气体对外做的净功:

$$W=Q_1+Q_2=RT_1\ln\frac{V_2}{V_1}+RT_2\ln\frac{V_4}{V_3} \tag{6.9}$$

由准静态绝热过程沟通起两对体积:

$$T_1V_2^{\gamma-1} = T_2V_3^{\gamma-1} \tag{6.10}$$
$$T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_4^{\gamma-1} \tag{6.11}$$

则有:

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4} \tag{6.12}$$

由此:

$$W = R(T_1 - T_2)\ln\frac{V_2}{V_1} \tag{6.13}$$

气体从热源吸收热量 Q_1 并对外做净功 W，那么热功转化效率为:

$$\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1} \tag{6.14}$$

只取决于两个热源的温度。

卡诺循环是可逆循环，逆卡诺循环的效率 η':

$$\eta' = \frac{Q_2}{W} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \tag{6.15}$$

7 热力学第二定律

- 克劳修斯表述：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。
- 开尔文表述：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。

热力学第二定律的开尔文表述也可表述为：第二类永动机是不可能造成的。[4]

7.1 卡诺定理

卡诺定理：所有工作于两个确定温度之间的热机中，可逆热机的效率最。这意味着所有工作于两个确定温度之间的可逆热机的效率相等。

数学表述为:

$$\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq \eta^0 = 1 + \frac{Q_2^0}{Q_1^0} \tag{7.1}$$

其中是 η^0 为可逆热机的效率，Q_i 是从热源吸收的热量（负号代表其传递方向相反）。

[4]第二类永动机是指能够从单一热源吸热，使之完全变成有用功而不产生其他影响的机器。

7.2 克劳修斯不等式

依据卡诺定理的推论可以引入热力学温标，热力学温标和理想气体温标是一致的。由此我们得到:

$$1+\frac{Q_2}{Q_1}\leq 1-\frac{T_2}{T_1} \tag{7.2}$$

即:

$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}\leq 0 \tag{7.3}$$

我们推广到 n 个热源的情形，试图构造与上面证明卡诺定理类似的结构，易得到:

$$\sum_{i=1}^{n}\frac{Q_i}{T_i}\leq 0 \tag{7.4}$$

当且仅当系统为可逆系统时取等号。

将其推广为微分情形:

$$\oint\frac{đQ}{T}\leq 0 \tag{7.5}$$

取等条件同上。

7.3 克劳修斯熵

对于可逆过程:

$$\oint\frac{đQ}{T}=0 \tag{7.6}$$

这意味着系统从初态到末态过程中的积分 $\int_i^f\frac{đQ}{T}$ 与路径无关，由此引入态函数熵，定义为:

$$S_f-S_i=\int_i^f\frac{đQ}{T} \tag{7.7}$$

微分形式:

$$\mathrm{d}S=\frac{đQ}{T}=\frac{\mathrm{d}U+p\mathrm{d}V}{T} \tag{7.8}$$

或者写作:

$$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V \tag{7.9}$$

一般形式为:

$$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S+\sum_i Y_i\mathrm{d}y_i \tag{7.10}$$

由熵的广延性质，整个系统的熵定义为处在局部平衡的各部分熵之和:

$$S=\sum_i S_i \tag{7.11}$$

7.4 热力学第二定律的数学表述

假设系统通过一个过程从初态 i 变化到终态 f，构造一个从终态到初态的可逆过程，那么这样就构成了一个循环，由克劳修斯不等式:

$$\int_i^f \frac{đQ_{IR}}{T} + \int_f^i \frac{đQ_R}{T} \leq 0 \tag{7.12}$$

依据我们对态函数熵的定义:

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{đQ_R}{T} \tag{7.13}$$

则:

$$S_f - S_i \geq \int_i^f \frac{đQ_{IR}}{T} \tag{7.14}$$

对于无穷小的过程有:

$$\mathrm{d}S \geq \frac{đQ}{T} \tag{7.15}$$

带入热力学第一定律:

$$\mathrm{d}U \leq T\mathrm{d}S + đW \tag{7.16}$$

以上不等式当且仅当过程为可逆过程时取等号。

7.5 熵增原理

我们讨论绝热条件下的系统，绝热系统与外界无热量交换，因此:

$$\Delta S = S_f - S_i \geq 0 \tag{7.17}$$

也就是说在绝热过程中，系统的熵不减少，我们称之为熵增原理。

对于初态和末态非平衡态的系统，我们可以将其分成若干小部分，每一部分的初态与末态可看作局域的平衡态，而系统的熵为各部分熵之和，容易验证熵增原理依旧是正确的。

孤立系统与外界无物质和能量的交换，因此其发生的过程一定为绝热过程，那么由熵增原理，孤立系统的熵不会减少，其不可逆过程朝着熵增加的方向进行。