DAY 1-6

热力学：研究大量粒子构成的宏观系统. 一种偏向唯象的科学.

* 平衡态：长时间内系统内各部分的宏观性质不发生变化. 描述其宏观性质需要态变量(state variable). 所有态变量组成的参数空间称为状态空间.

* 已达平衡态的系统中, 物理、化学性质均匀的宏观部分称为一个"相".

Axiom 1 (热平衡的传递性). $A \xleftrightarrow{bal.} B$, $B \xleftrightarrow{bal.} C$ $\Longrightarrow$ $A \xleftrightarrow{bal.} C$. 从而处于热平衡的系统有共同物理量.(温度/$\theta$).

系统温度是其他态变量的函数. 换言之, 我们有函数关系 $f(\theta; x_1, \dots, x_n) = 0$. 这称为系统的物态方程. 显然, 温度也是态函数.

*. 在热力学框架下, 物态方程只能从实验中获得.

Example. (p, V, T) 系统的三个状态变量: 膨胀系数. $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$. 压强. $\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$. 压缩. $\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$.

物态方程. $f(p, V, T) = 0 \Rightarrow \frac{\partial f}{\partial p} dp + \frac{\partial f}{\partial V} dV + \frac{\partial f}{\partial T} dT = 0$.

等压条件下 $(dp = 0) \Rightarrow \alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{V}\left(-\frac{\frac{\partial f}{\partial T}}{\frac{\partial f}{\partial V}}\right)$. 等体条件下: $\beta = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{p}\left(-\frac{\frac{\partial f}{\partial T}}{\frac{\partial f}{\partial p}}\right)$. 等温: $\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\frac{\partial f}{\partial p}}{\frac{\partial f}{\partial V}}\right)$.

$\Rightarrow \kappa \beta p = \alpha$. 从而 α, β, κ 不独立, 我们可以使用 $f(\alpha, \beta, \kappa) = 0$ 来表示系统的物态方程

* 过程: 力学系统的状态随时间的改变. 若过程进行地无限缓慢, 以至于每一时刻都可被视为处于平衡态 → 准静态 (quasi-static) 过程. 可逆 = 准静态 + 无耗散.

* 在无穷小准静态过程中, 外界对系统做的功可使用 $dW = Y dy$ (Y, y 都是系统态变量, Y — 强度, y — 广延量) 表示.

以下均为外界对系统做功. 气体: $dW = -p dV$. 磁介质: $dW = \frac{H}{4\pi} H \cdot dB$. 电介质: $dW = \frac{V}{4\pi} E \cdot dD$. 二维表面: $dW = \sigma \cdot dA$.

Axiom 2. 热一律: 第一类永动机不可制成.

热一律实际上确定了一个态函数 — 系统内部的能量"内能"的存在. $dU = dQ + dW$

* 定义 "等 y 热容" $C_y = \lim_{\Delta\theta \to 0} \frac{\Delta Q_y}{\Delta\theta}$. 对于简单 pVT 系统有 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V$. $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial \theta}\right)_p$. $H = U + pV$. ← 焓 (enthalpy).

* 定义"理想气体": 1) 内能只是温度的函数, 而与体积无关. 2) 物态方程. $pV = \nu RT$.

显然地, 我们有 $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$. $C_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + \nu R$.

由于 $U(T, V) = U[T, V(p, T)] \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T^{=0} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \Rightarrow C_p = C_V + \nu R$.

补充[练习]. 若要研究内能对体积的依赖时，人们测定的是所谓 Joule 系数: $\lambda = \left(\frac{\partial \theta}{\partial V}\right)_U$.

有: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = -\lambda \cdot C_V$

[证明] $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_\theta = -\left(\frac{\partial \theta}{\partial V}\right)_U \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial \theta}\right)_V$. 令 $U = U(V, \theta) \Rightarrow f(U, V, \theta) = 0$. 从而得证. 对于理想气体其 Joule 系数为 0.

后面有 Joule–Thomson 系数(研究等焓过程下 θ 随 p 的变化). $\mu = \left(\frac{\partial \theta}{\partial p}\right)_H$. $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_\theta = -\mu C_p$.

对于理想气体: $H = U(\theta) + p \cdot V = U(\theta) + p \cdot V(p, \theta)$. $\Rightarrow dH = \frac{dU(\theta)}{d\theta} \cdot d\theta + V(p,\theta) \cdot dp + p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\theta dp + p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p \cdot d\theta = 0$

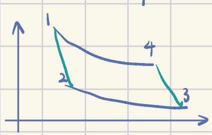
$$\Rightarrow \left[\frac{dU(\theta)}{d\theta} + p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p\right] d\theta + \left[V(p,\theta) + p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\theta\right] dp = 0.$$

$$\left.\frac{\partial \theta}{\partial p}\right|_H = \frac{V(p,\theta) + p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\theta}{\frac{dU(\theta)}{d\theta} + p \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p} = \frac{\frac{\nu R\theta}{p} + p \cdot \left(-\frac{\nu R\theta}{p^2}\right)}{\cdots} = 0.$$

理想气体的准静态绝热: $dU + p\,dV = 0$. $U = U(T, V) = U(T(p,V), V) \Rightarrow dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \cdot \left[\underbrace{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \cdot dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \cdot dV}_{\frac{V}{\nu R} \cdot dp + \frac{p}{\nu R} \cdot dV}\right] + \underbrace{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}_{=0} \cdot dV$

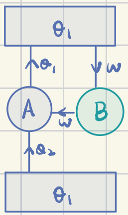
$\Rightarrow C_V\left(\frac{V}{\nu R} \cdot dp + \frac{p}{\nu R} \cdot dV\right) + p\,dV = 0 \Rightarrow \left(C_V \cdot \frac{p}{\nu R} + p\right) \cdot dV + C_V \cdot \frac{V}{\nu R} dp = 0 \Rightarrow p(C_V + \nu R) \cdot dV + C_V \cdot V dp = 0 \Rightarrow \frac{dp}{p} + \gamma \cdot \frac{dV}{V} = 0$. $\gamma = C_p / C_V$ (绝热系数). $\Rightarrow pV^\gamma = C$.

* Carnot 循环



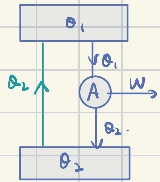
由热力学知识可以算出其效率 $\eta = \frac{W}{Q_1} = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

Axiom 3. 热二定律 < 不可能将热从低温物体传到高温物体而不引起其他变化. / 第二类永动机不可能.



A: 可逆卡诺机

B: 假想的"第二类永动机".



等效的"第二类永动机".

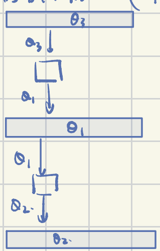
Theorem 1. 卡诺定理：所有工作于两个温热源间的热机，以可逆热机效率为最高，且所有可逆机效率相等（只与温度有关，与工质无关）.

[proof]. 设有两台卡诺机 A, B，其中A可逆. 效率分别为 $\eta_A = 1-\frac{Q_{2A}}{Q_{1A}}$, $\eta_B = 1-\frac{Q_{2B}}{Q_{1B}}$. 不失一般性，设 $Q_{1A} = Q_{1B}$. 那么假设卡诺定理不正确，则有 $W_B > W_A$. ⇒ 可以用B推动A逆向回送热量，并做净功 $W_B - W_A > 0$.

对于工作在同样高温/低温热源的热机，证明类似.

* 热力学温标.

考虑两台热机 ($\theta_1, \theta_2, \theta_3$ 是某一种温标下的温度).



$\frac{Q_1}{Q_3} = F(\theta_3, \theta_1)$

⇒ $\frac{Q_2}{Q_3} = F(\theta_3, \theta_2)$

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

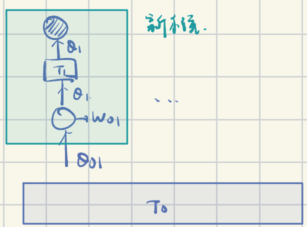
⇒ $F(\theta_1, \theta_2) = \frac{F(\theta_3, \theta_2)}{F(\theta_3, \theta_1)}$ 适当选取 $F(\theta_1, \theta_2) = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)}$ ⇒ $\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{f(\theta_2)}{f(\theta_1)} = \frac{T_2}{T_1}$ → 热力学温标.

从而卡诺机的效率 $\eta = 1 - T_2/T_1$.

对于可逆卡诺循环有：$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{-Q_2}{T_2} = 0$. 对于不可逆的则应取小于号.

Theorem 2. 直观上认为任一循环过程可由无数多微小卡诺循环逼近. ⇒ 若系统经历一个循环过程，与一系列热源T接触并获得热 dQ，则 $\oint \frac{dQ}{T} \le 0$，等号仅对可逆循环成立.

比较严格的证明：将系统与n个热源接触.



在一个循环后，系统自身回归原点，净吸热 $Q_0 = \sum_i \frac{T_0}{T_i} Q_i$. 若 $Q_0 > 0$，根据热一，此时净效果是从 T_0 吸 Q_0，全部做功 ⇒ 违反热二.

⇒ $\sum_i \frac{Q_i}{T_i} \le 0$ 等号只在可逆时取得（可逆时可取得 $Q_i \to -Q_i$）.

从而我们有了新的态函数——熵 (entropy). 对于可逆过程 $S - S_0 = \int_{(P_0)}^{(P)} \frac{dQ}{T} = \int_{(P_0)}^{(P)} \frac{du - dw}{T}$, $Tds = dQ = du - dw$.

Theorem 3. 熵增加原理. 当系统由一个平衡态经绝热过程到达另一平衡态时，其熵不减少. 若可逆 ⇒ 不变，否则上升.

[proof]. 设系统在任一微过程中吸 dQ，温度 T. 对应的可逆准静态吸热 $(dQ)_{rp}$ ⇒ $\frac{dQ}{T} - \frac{(dQ)_{rp}}{T} \le 0$. 而 $(dQ)_{rp} = Tds$ ⇒ $dQ \le Tds$ ⇒ $ds \ge 0$.

* 热力学基本微分方程，结合热一、二律可给出：$du = dQ + dW = Tds + \sum_i Y_i dy_i$

下面做几个注解：

1). 对于可逆，$ds = \frac{dQ}{T}$

不可逆，$ds \geq \frac{dQ}{T}$ 而S为态函数 ⇒ 实际上不同的只是dQ.

2). 由于 $\bar{d}Q = du - \bar{d}W$ ⇒ 实际上 $\bar{d}W$ 依赖于过程.

对于不可逆过程，由于过程中系统可能根本不处于平衡态，故 $\bar{d}W$ 可能无法描写.