

热统期中复习

赵鑫

2024.04.17

第一章

- 1. 热平衡与物态方程，元功
- 2. 热力学第一定律（能量守恒，做功与吸放热）
- 3. 热力学第二定律（熵的引入）
- 4. 理想气体，热机，卡诺循环

热平衡，物态方程，元功

一般体系

$$f(Y_i, y_i, T) = 0$$

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

P, V, T 体系

$$PV = NRT$$

$$\left(P + \frac{aN^2}{V^2}\right)(V - Nb) = NRT$$

$$\delta W = -PdV$$

磁介质

$$M = \frac{C}{T}H$$

$$\delta W = \mu_0 \mathcal{H} d\mathcal{M}$$

$$\delta W = -\mu_0 \mathcal{M} d\mathcal{H}$$

注意这里的元功表达式定义是外部对系统做功

其他典型体系的元功方程见曹烈兆2.3节；习题2.18-2.22

热力学第一， 第二定律

$$dU = \delta Q + \delta W \quad \text{态函数熵的引入} \quad dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

$$\text{熵增加原理} \quad dS = d_e S + d_i S \quad d_e S = \frac{\delta Q}{T} \quad d_i S \geq 0$$

$$\text{热力学基本关系} \quad dU = T d_e S + \delta W$$

熵变的计算：

1. 初末态相减
2. 构造可逆过程进行积分

注意 $\delta Q, \delta W$ 与路径相关， dU, dS 与路径无关， S, U 是态函数

熵变计算：曹烈兆3.7节；习题1.16-1.19

理想气体，卡诺循环，热机

理想气体的性质

$$PV = NRT$$

$$U = U(T)$$

$$C_P - C_V = NR$$

$$S_m = \int \frac{C_{V,m}}{T} dT + R \ln V_m + S_{m0}$$

$$S_m = \int \frac{C_{P,m}}{T} dT - R \ln P + S_{m0}$$

卡诺循环

两个等温过程(T不变)+两个绝热过程(S不变)

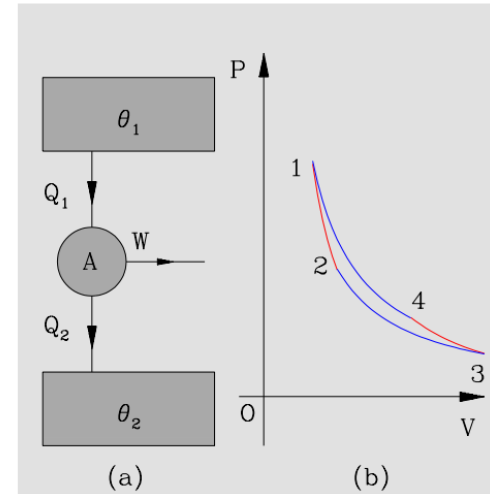


图 1.1: (a) 一个 Carnot 热机的示意图，它工作于两个恒温热源之间；(b) 卡诺循环在 PV 图上的表示，它由两条等温线（蓝色）和两条绝热线（红色）围成。

例题1

Stirling 热机使用回热器 (regenerator) 临时存放热, 其工作循环包括如下四个过程。

- 等温膨胀: 气体和温度为 T_1 的高温热源接触, 体积从 V_1 膨胀到 V_2 ;
- 等容降温: 保持体积 V_2 不变, 气体向回热器释放热量 Q_r 温度降低到 T_2 ;
- 等温压缩: 气体和温度为 T_2 的低温热源接触, 体积从 V_2 压缩到 V_1 ;
- 等容升温: 保持体积 V 不变, 从回热器回收热, 温度升高到 T_1 。

以 N 摩尔理想气体为工作物质, 其热容 C_V 是不依赖于温度的常数。

1. 求每个过程系统对外做功和吸热大小。
2. 计算理想的 Stirling 热机的效率。
3. 如果回热器的效率是 η_R , 即每个循环系统从回热器回收热量最大值为 $\eta_R Q_r$, 剩余部分需要从高温热源吸热来补充, 求这种热机的效率。

例题2

开启暖气后，一个体积为 V 的房间的温度从 T_i 升高到 T_f 。室内空气的压强保持在一个大气压。把空气当成理想气体。温度为 T ，在一个大气压下，其摩尔等压热容为 $c_p(T)$ 。

1. 求暖气开启前后室内空气的熵改变。
2. 求暖气开启前后室内空气的内能改变。
3. 求在此过程中室内空气吸取的最低热量。

第二章

- 1. 麦克斯韦关系, 特性函数
- 2. 热力学函数的计算
- 3. 常见过程与常见体系

基本热力学关系，麦克斯韦关系，特性函数

$$dU = TdS - PdV \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V \quad U(S, V)$$

$$H = U + PV \quad dH = TdS + VdP \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad H(S, P)$$

$$F = U - TS \quad dF = -SdT - PdV \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad F(T, V)$$

$$G = F + PV \quad dG = -SdT + VdP \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad G(P, T)$$

麦氏关系的主要应用点在将复杂难测的偏导关系转换成物态方程的偏导关系
不同体系的元功定义不同，相应热力学关系，麦氏关系，特性函数也会不同

特殊元功的热力学关系应用：汪志诚书2.5节；习题2.13，2.14

热力学函数的计算

$$T, V \quad U(T, V) = \int \left\{ C_V dT + \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \right] dV \right\} + U_0$$

$$S(T, V) = \int \left[\frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dV \right] + S_0$$

$$T, P \quad H(T, P) = \int \left\{ C_P dT + \left[V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] dP \right\} + H_0$$

$$S(T, P) = \int \left[\frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP \right] + S_0$$

$$x, y \quad f(x, y) = \int \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy \right] + f_0$$

选定好两个基本变量后，剩余的就是偏导关系的构造和麦氏关系的灵活应用

常见过程的数学描述， 常见体系

等温过程 $\left(\frac{\partial a}{\partial b}\right)_T$

理想气体 $PV = NRT$

等容过程 $\left(\frac{\partial a}{\partial b}\right)_V$

等压过程 $\left(\frac{\partial a}{\partial b}\right)_P$

黑体辐射 $P = \frac{1}{3}u(T)$

节流过程 $\left(\frac{\partial a}{\partial b}\right)_H$

磁介质 $M = \frac{C}{T}H$

绝热过程 $\left(\frac{\partial a}{\partial b}\right)_S$

绝热自由膨胀过程 $\left(\frac{\partial a}{\partial b}\right)_U$

在某个过程中，特定物理量对另一物理量的响应用偏导数表达

节流和绝热膨胀过程见汪志诚书2.3节；曹烈兆书4.6，4.7节；习题2.3，2.5-2.7

热辐射与磁介质见汪志诚2.6, 2.7节；曹烈兆书4.12节；习题2.15-2.17，2.19-2.22

例题3

低温下，某顺磁盐的Gibbs 函数为

$$G(T, H) = -CNT^3 - Nk_B T \ln 2 \cosh \frac{\mu H}{k_B T}$$

其中 N 为粒子数， T 为温度， H 为磁场强度， C ， μ 和 k_B 分别为常数，粒子磁矩和Boltzmann 常数。

1. 求 C_H 和 C_M 。
 2. 保持温度为 T ，等温地把磁场从0 变为 H ，系统向环境释放的热量 ΔQ 。
 3. 绝热地把磁场变为零，求系统最低的可能温度。
-

例题4

常温常压下的固体体积 V 随温度 T 和压强 p 的变化很小，可以用如下线性关系近似： $V(T, P) = V_0(1 + \alpha_0 T - \kappa_0 p)$ ，其中 V_0 ， α_0 和 κ_0 分别是 $T = 0$ 和 $p = 0$ 下的体积，等压膨胀系数和等温压力系数。等容热容 C_v 为 $3NR$ ，其中 N 是摩尔数， R 是理想气体常数。

1. 求温度和压强分别为 T 和 p 时，该固体的内压 $\pi_T = (\partial U / \partial V)_T$ ，其中 U 是内能。
2. 求温度为 T ，体积为 V 时的内能 U 和熵 S 。
3. 求特性函数 $U = U(S, V)$ 。

第三章

- 1. 单元开系的热力学方程
- 2. 单元复相系的平衡条件，稳定条件
- 3. 相变，克拉珀龙方程，朗道二级相变理论

粒子数可变体系的热力学方程

$$\begin{aligned}dU &= d(Nu_m) = Ndu_m + u_mdN \\&= N(Tds_m - Pdv_m) + u_mdN \\&= T(dS - s_mdN) - P(dV - v_mdN) + u_mdN \\&= TdS - PdV + (u_m - Ts_m + pv_m)dN \\&= TdS - PdV + \mu dN\end{aligned}$$

$$du_m = Tds_m - Pdv_m$$

$$dS = d(Ns_m) = Nds_m + s_mdN$$

$$dV = d(Nv_m) = Ndv_m + v_mdN$$

$$dH = TdS + VdP + \mu dN$$

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN$$

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN$$

$$\mu = u_m - Ts_m + Pv_m = G_m$$

$$G = NG_m$$

只有对单元系，上述化学势的定义才成立

习题3.6, 3.7

热动平衡条件，稳定条件

$$\delta S = 0 \quad \delta^2 S < 0$$

$$\delta U = 0, \delta V = 0, \delta N = 0$$

$$\delta S - \frac{1}{T}\delta U - \frac{P}{T}\delta V + \mu\delta N = 0$$

$$\delta^2 S - \frac{1}{T}\delta^2 U - \frac{P}{T}\delta^2 V + \mu\delta^2 N < 0$$

$$\delta F = 0 \quad \delta^2 F > 0$$

$$\delta V = 0, \delta N = 0$$

$$\delta F - P\delta V - \mu\delta N = 0$$

$$\delta^2 F - P\delta^2 V - \mu\delta^2 N = 0$$

平衡条件

$$T^\alpha = T, P^\alpha = P, \mu^\alpha = \mu$$

稳定条件

$$\delta P^\alpha \delta v_m^\alpha - \delta T^\alpha \delta s_m^\alpha \leq 0$$

以上的 T, P, μ 是拉格朗日乘子法的系数，自由能判据的前提是 T 相同已经达到

更多判据见汪志诚书3.1节，习题3.1；热动平衡习题3.3-3.5 3.8

有分界面的情况：汪志诚书3.6节，习题3.17，3.18

相变， 克拉珀龙方程， 朗道二级相变理论

$$\mu_1(T, P) = \mu_2(T, P)$$

一级相变

二级相变

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P \neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P \quad \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T \neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T$$
$$s_{m1} \neq s_{m2} \quad v_{m1} \neq v_{m2}$$

$$\left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial T^2}\right)_P \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial T^2}\right)_P \quad \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial P^2}\right)_T \neq \left(\frac{\partial^2 \mu_2}{\partial P^2}\right)_T$$

克拉珀龙方程

$$G(T, P, \epsilon_{op}) = G(T, P, 0) + \alpha \epsilon_{op}^2 + \frac{1}{2} \beta \epsilon_{op}^4$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{s_{m2} - s_{m1}}{v_{m2} - v_{m1}} = \frac{L}{T(v_{m2} - v_{m1})}$$

$$\begin{aligned} \epsilon_{op} &= 0 & T &\geq T_c \\ \epsilon_{op} &\neq 0 & T &< T_c \end{aligned}$$

朗道相变理论假设两相的热力学势有统一的形式，可以展开为序参量的级数

常见相变的介绍：曹烈兆书6.2；克拉珀龙方程的应用：习题3.10-3.13
朗道二级相变理论：汪志诚书3.9，曹烈兆书6.4，习题3.19-3.21

例题5

某超导材料处于正常态时磁矩 M 很小，可以当成零。在低温、小磁场时，体系处于超导态，由于 Meissner 效应，磁感应强度 $B = \mu_0(H + M)$ 为零，其中 H 是外加磁场。当磁场变大超过临界磁场 H_c 后，超导态被破坏，系统回到正常态。【提示：磁系统对外做功的元功表达式为 $-\mu_0 H dM$ 。】

1. 外磁场从零变成 H ，求正常态和超导态的 Gibbs 自由能 $G_N(T, H)$ 和 $G_S(T, H)$ 的变化量。
2. 利用热力学第三定律，求 $T = 0$ 附近的临界磁场随温度的变化关系。
3. 外磁场为零时，超导相变为二阶相变。利用朗道理论，在超导转变温度附近两态的 Gibbs 自由能差为 $G_N(T, 0) - G_S(T, 0) = a(T_c - T)^2$ ，其中 $a > 0$ 为常数， T_c 是 $H = 0$ 时的相变温度。求 T_c 附近临界磁场强度 H_c 随温度的关系。

例题6

磁系统的元功（系统对外做功）为 $dW = -HdM$ ， H 为磁场， M 为磁矩。

1. 证明在稳定的磁系统中， $C_M \geq 0$ 。
2. 在临界点附近 ($T \simeq T_c$, $H \simeq 0$)，系统的热力学量具有奇异性， $\chi_T(T, H = 0) = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T = C|T - T_c|^{-\gamma}$, $M(T, H = 0) = M_0|T - T_c|^\beta$ ，其中 C 和 D 为常数， β 和 γ 为临界指数，求 $T \simeq T_c$, $H = 0$ 时 $C_H - C_M$ 。
3. 在临界点附近， $C_H(T, H = 0) = A|T - T_c|^{-\alpha}$ ， A 为常数， α 是另一个临界指数。假设这些临界指数均大于零，利用系统的稳定条件，证明 Rushbrook 关系： $\alpha + 2\beta + \gamma \geq 2$ 。

第四章

- 1. 多元复相系的热力学方程
- 2. 多元系的复相平衡
- 3. 混合理想气体，溶液

多元复相系的基本热力学方程

$$G(T, P, N_i) = \sum_i N_i \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j} = \sum_i N_i \mu_i \quad \mathrm{d}G = \sum_i N_i \mathrm{d}\mu_i + \sum_i \mu_i \mathrm{d}N_i$$

$$\begin{aligned} \mathrm{d}G &= \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, N_i} \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, N_i} \mathrm{d}P + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j} \mathrm{d}N_i \\ &= -S \mathrm{d}T + V \mathrm{d}P + \sum_i \mu_i \mathrm{d}N_i \end{aligned}$$

$$\mathrm{d}U = T \mathrm{d}S - P \mathrm{d}V + \sum_i \mu_i \mathrm{d}N_i \quad -S \mathrm{d}T + V \mathrm{d}P = \sum_i N_i \mathrm{d}\mu_i$$

$$\mathrm{d}H = T \mathrm{d}S + V \mathrm{d}P + \sum_i \mu_i \mathrm{d}N_i$$

$$\mathrm{d}F = -S \mathrm{d}T - P \mathrm{d}V + \sum_i \mu_i \mathrm{d}N_i$$

在单元系中， μ 的定义回到第三章中的形式

习题4.1, 4.2

复相平衡条件，溶液，混合理想气体

理想溶液

$$\delta G = 0 \quad \delta N_i = 0$$

$$G = \sum_i N_i \mu_i = \sum_i N_i [g_i(T, P) + RT \ln x_i]$$

$$\delta G - \sum_i \mu_i \delta N_i = 0$$

混合理想气体

$$\mu_i^\alpha = \mu_i$$

$$\begin{aligned} S &= \sum_i N_i \left[\int \frac{C_{Pm}^i}{T} dT - R \ln(Px_i) + S_{m0}^i \right] \\ &= \sum_i N_i \left[\int \frac{C_{Pm}^i}{T} dT - R \ln(P) + S_{m0}^i \right] - R \sum_i N_i \ln x_i \end{aligned}$$

例题7

温度为 100°C 时，水的饱和蒸汽压为一个大气压。水变为蒸汽的潜热 $L = 4 \times 10^4 \text{J/mol}$ ， L 随温度变化可以忽略。假设水蒸汽为理想气体，并且水的摩尔体积远远小于水蒸汽的摩尔体积。

1. 求温度为 T 时水的饱和蒸汽压为 $p^*(T)$ 。
2. 把空气当成理想混合气体，在温度为 T ，压强为 p 时，空气中水蒸汽的化学势为 $\mu_v(T, p, x) = \mu_v^0(T, p) + RT \ln x$ ，其中 x 是空气中水蒸汽的摩尔百分比。求能够凝结成水的压强和温度的关系。【提示：因为水摩尔体积很小，水的化学势 $\mu_w(T, p) \simeq \mu_w(T, p^*(T))$ 。】

例题8

4.6 如图 4.6 所示,开口玻璃管底端有半透膜将管中糖水的水溶液与容器内的水隔开. 半透膜只让水透过,不让糖透过. 实验发现,糖水溶液的液面比容器内水的液面上升一个高度 h ,表明糖水溶液的压强 p 与水的压强 p_0 之差为 $p-p_0=\rho gh$. 这一压强差称为渗透压. 试证明,糖水与水达到平衡时有

$$g_1(T, p) + RT \ln(1-x) = g_1(T, p_0)$$

其中 g_1 为纯水的摩尔吉布斯函数, x 是糖水中糖的摩尔分数, $x =$

$$\frac{n_2}{n_1+n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} \ll 1. \text{ 试据此证明}$$

$$p-p_0 = \frac{n_2 RT}{V}$$

其中 V 是糖水溶液的体积.

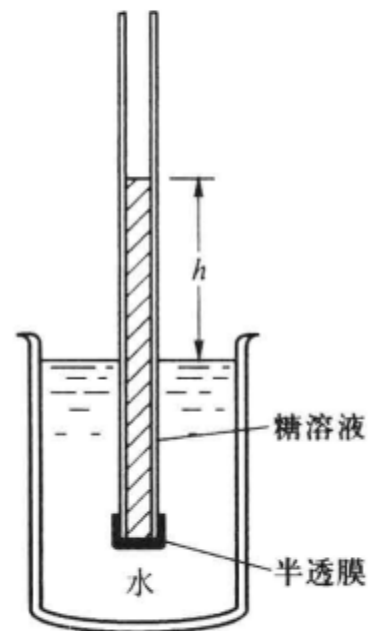


图 4.6

祝大家考试顺利！
