二、热力学函数与关系

1. 勒让德变换 $x\mathrm{d}y = \mathrm{d}(xy) - y\mathrm{d}x$

2. 麦克斯韦关系

基本微分方程	麦克斯韦关系
$\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$	$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$
$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p$	$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$
$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V$	$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$
$\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$	$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

3. 焦耳—汤姆孙效应

气体从高压通过多孔塞流到低压的过程称为**节流过程**。

对于等温压缩的办法无法液化的气体可以利用焦耳—汤姆孙效应的制冷效应使之液化。

当实际气体的最大反转温度高于室温时，可以从室温开始直接用焦耳—汤姆孙效应制冷，否则需要先进行预冷，将温度降至致冷区后再用焦耳—汤姆孙效应制冷。

4. 绝热去磁降温

通过对顺磁固体实施绝热去磁过程可以获得低温。

在绝热条件下，温度随磁场减小而降低。

5. 黑体辐射

在一个绝热空腔内包含所有频率的电磁波，每种频率的电磁波的振幅与相位是无规则的，在空间的分布是均匀且各向同性的，这种空腔内与腔壁处于热平衡的辐射场称为**黑体辐射**或者**热辐射**。

$$p = u/3 \qquad u = \sigma T^4 \qquad S = \frac{4}{3}\sigma T^3 V$$

黑体辐射的光子数不守恒。

6. 理想气体

内能：$U(T) = \int C_v(T) dT + U_0$ 　熵：$S = \int C_p \frac{\mathrm{d}T}{T} - nR\ln p + S_0'$

7. 范德瓦耳斯气体

内能：$u(T,v) = \int c_v \mathrm{d}T - \frac{a}{v} + u_0$ 　熵：$s(T,v) = \int c_v \frac{\mathrm{d}T}{T} + R\ln(v-b) + s_0$

8. 基本热力学函数的确定

所有的热力学函数中，**物态方程**、**内能**和**熵**是最基本的三个热力学函数，分别由热零、一、二定律引入，只要知道这三个基本热力学函数，均匀系的全部平衡性质就完全确定了，其他热力学函数都可以由这三个导出。

9. 特性函数

独立变量	特性函数	相应的热力学基本方程
(S,V)	$U(S,V)$	$\mathrm{d}U=T\mathrm{d}S-p\mathrm{d}V$
(S,p)	$H(S,p)$	$\mathrm{d}H=T\mathrm{d}S+V\mathrm{d}p$
(T,V)	$F(T,V)$	$\mathrm{d}F=-S\mathrm{d}T-p\mathrm{d}V$
(T,p)	$G(T,p)$	$\mathrm{d}G=-S\mathrm{d}T+V\mathrm{d}p$

10. 粒子数可变系统

定义单位摩尔的化学势 $\mu \equiv \frac{G}{n} = u - Ts + pv$

热力学基本微分方程扩展为 $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}n$

其他表达形式

$$\mathrm{d}H = T\mathrm{d}S + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}n$$

$$\mathrm{d}F = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V + \mu\mathrm{d}n$$

$$\mathrm{dG} = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p + \mu\mathrm{d}n$$

化学势的等价表达形式 $\mu = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial H}{\partial n}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p}$

定义巨势 $\Psi \equiv F - \mu n = U - TS - \mu n = F - G$

相应的基本微分方程为 $\mathrm{d}\Psi = -S\mathrm{d}T - p\mathrm{d}V - n\mathrm{d}\mu$

10. 吉布斯—杜安关系

热力学关系 $U = TS - pV + \mu n$ 说明强度量T，p，和 μ 不能独立变化。

微分形式 $S\mathrm{d}T - V\mathrm{d}p + n\mathrm{d}\mu = 0$

由此可得 $G(T, p, N) = U - TS + pV = \mu(T, p)n$

$$\Psi(\mu, V, T) = U - TS - \mu n = -pV$$