

物理化学

Physical Chemistry



北京化工大学 化学学院

白守礼 (教授)



Introduction

Chapter 1 The properties of gases

Chapter 2 The first law of thermodynamics

Chapter 3 The second law of thermodynamics

Chapter 4 The thermodynamics of mixtures

Chapter 5 Chemical equilibrium

Chapter 6 Phase equilibrium

物理化学 I



第三章热力学第二定律 The second law of thermodynamics

§ 3-! 本章基本要求

§ 3-1 熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数

§ 3-2 热力学第二定律文字表述

§ 3-3 热力学第二定律数学表达式

§ 3-4 热力学判据

§ 3-5 热力学第二定律对理想气体的应用

§ 3-6 热力学第二定律对一般固、液体的应用

§ 3-7 热力学第二定律对相变化的应用

§ 3-8 热力学基本方程与热力学证明方法

§ 3-9 热力学第二定律对真实气体的应用

§ 3-\$ 本章小结

序

总目录

第三章热力学第二定律



序 Preface

热力学第一定律已经解决了的问题：

1. 能量在质的方面有多种形式；
2. 不同形式的能量可以相互转化；
3. 转化时符合能量守恒定律。

热力学第一定律没有解决的问题：

1. 没有指出能量转化的方向；
2. 没有指出能量转化的限度。

第三章

第三章热力学第二定律

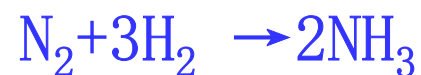


序 Preface

例：

Preface

- $\text{H}_2 + 0.5\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$
- $\text{C}(\text{石墨}) \longrightarrow \text{C}(\text{金刚石})$
- 合成氨为什么加压



- 轮船从海水中吸收能量航行

第三章

第三章热力学第二定律



本章基本要求

- 理解自发过程，**掌握可逆过程**，掌握卡诺循环和卡诺定理
- 掌握热力学第二定律的文字表述和数学表达式
- 掌握熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数定义，掌握熵增原理、熵判据、亥姆霍兹函数判据、吉布斯函数判据
- 掌握物质纯 pVT 变化、相变化中熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数的计算及热力学第二定律的应用
- 掌握热力学基本方程和麦克斯韦关系式，理解推导热力学公式的演绎方法

第三章

第三章热力学第二定律



§ 3-1 熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数 Entropy、Helmholz function、Gibbs function

一、卡诺循环

二、熵导出

三、熵变计算

四、亥姆霍兹函数

五、吉布斯函数

第三章

§ 3-1 熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数

一、卡诺循环 Carnot cycle

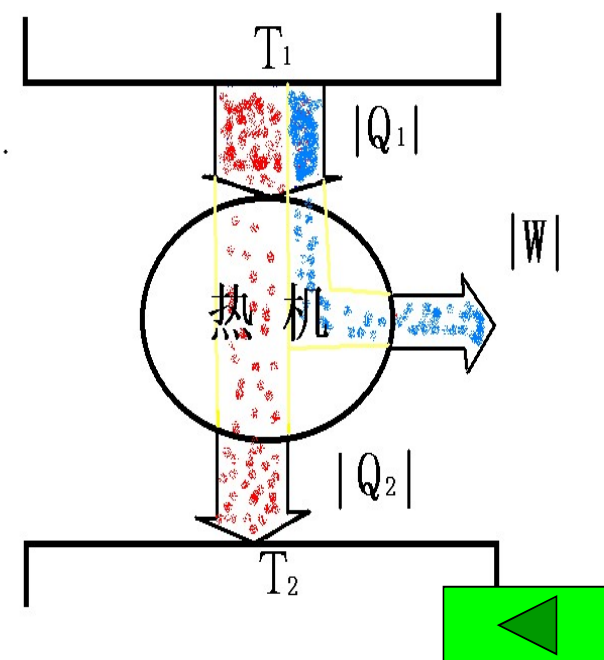
1. 热机：通过工作介质从高温热源吸热做功，然后向低温热源放热本身复原，如此循环操作，不断将热转化为功的机器。

2. 热机效率

热机从高温 T_1 热源吸热 Q_1 转化为功 $-W$ 的分数是热机效率，用 η 表示。

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$$

$-W$ 是系统（在一个循环过程中）对外作的功， Q_1 是从高温热源吸热，热机除对外作的功还将部分热 Q_2 传给低温热源。



§ 3-1 熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数



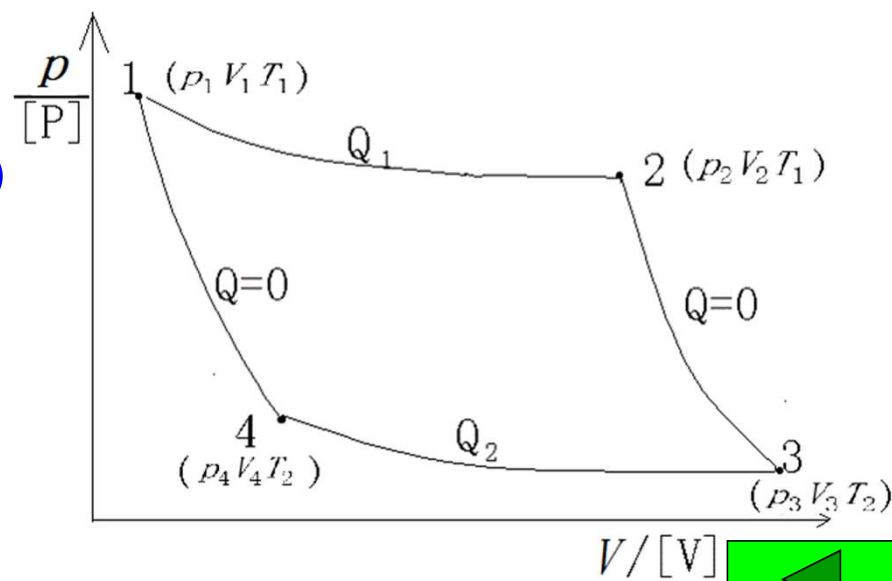
一、卡诺循环 Carnot cycle

3. 卡诺热机循环

卡诺为研究热机效率设计了四个可逆步骤组成的循环称为循环卡诺循环：

卡诺循环四个步骤：（理想气体为介质）

1. 恒温可逆膨胀 $(p_1 V_1 T_1) \rightarrow (p_2 V_2 T_1)$
2. 绝热可逆膨胀 $(p_2 V_2 T_1) \rightarrow (p_3 V_3 T_2)$
3. 恒温可逆压缩 $(p_3 V_3 T_2) \rightarrow (p_4 V_4 T_2)$
4. 绝热可逆压缩 $(p_4 V_4 T_2) \rightarrow (p_1 V_1 T_1)$



§ 3-1 熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数

一、卡诺循环 Carnot cycle

4. 卡诺热机效率

- 因为是循环过程

所以 $\Delta U = 0$, $-W = Q = Q_1 + Q_2$

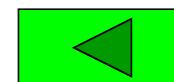
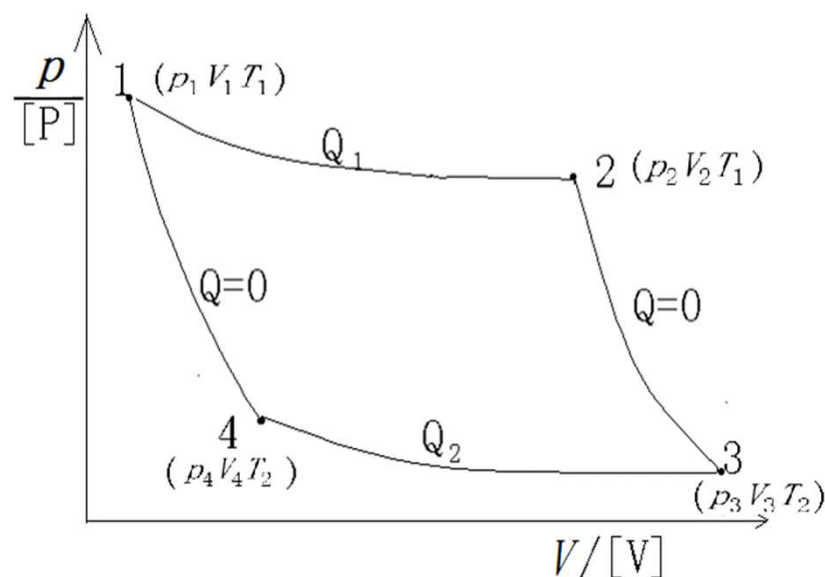
- 理想气体为工作介质:

恒温可逆膨胀 $(p_1 V_1 T_1) \rightarrow (p_2 V_2 T_1)$

$$Q_1 = -W(1 \rightarrow 2) = nR T_1 \ln(V_2 / V_1)$$

恒温可逆压缩 $(p_3 V_3 T_2) \rightarrow (p_4 V_4 T_2)$

$$Q_2 = -W(3 \rightarrow 4) = nR T_2 \ln(V_4 / V_3)$$



§ 3-1 熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数

一、卡诺循环 Carnot cycle

第2, 4步为绝热过程, 理气绝热可逆过程方程:

由 $T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}$ 得 $T_1/T_2 = (V_3/V_2)^{\gamma-1}$, 由 $T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1}$ 得 $T_1/T_2 = (V_4/V_1)^{\gamma-1}$

$$\therefore \frac{V_3}{V_2} = \frac{V_4}{V_1}, \quad \therefore \frac{V_1}{V_2} = \frac{V_4}{V_3}$$

$$Q_2 = nR T_2 \ln \frac{V_4}{V_3} = nR T_2 \ln \frac{V_1}{V_2} = -nR T_2 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\eta_c = \frac{-W}{Q_1} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 + \frac{-nR T_2 \ln (V_2/V_1)}{nR T_1 \ln (V_2/V_1)} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$



§ 3-1 熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数

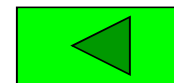
一、卡诺循环 Carnot cycle

热机效率： $\eta = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$ ，卡诺热机效率： $\eta_c = 1 + \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

对卡诺循环有： $\frac{Q_2}{Q_1} = -\frac{T_2}{T_1}$ ， $\frac{Q_2}{T_2} = -\frac{Q_1}{T_1}$ ， $\therefore \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$

卡诺循环： $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$

微小卡诺循环： $\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0$





§ 3-1 熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数

例题

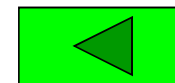
例：用一可逆热泵，使一建筑维持在 22°C ，室外温度为 3°C ，每天热损失 10^9J/day 。

(1) 若机械摩擦使热泵效率减半，求热泵功率。

(2) 若用电炉直接加热，求功率。

解 (1) 热泵是一个反向工作的热机 $W(\text{理}) = Q_1 \eta = Q_1 \left(1 - \frac{T_2}{T_1}\right)$

$$W(\text{理}) = 10^9 \frac{295 - 276}{295} \text{J/day} = 6.44 \times 10^7 \text{J/day}$$





§ 3-1 熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数

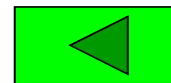
例题

$$W(\text{理}) = 6.44 \times 10^7 \text{ J/day} = \frac{6.44 \times 10^7 \times 10^{-3}}{24 \times 3600} \text{ kw} = 0.7454 \text{ kw}$$

$$W(\text{实}) = \frac{W(\text{理})}{50\%} = \frac{0.7454}{0.5} \text{ kw} = 1.491 \text{ kw}$$

$$(2) \quad W(\text{电炉}) = \frac{10^9 \times 10^{-3}}{24 \times 3600} \text{ kw} = 11.57 \text{ kw}$$

● 用热泵加热比电炉省电，因为可以从低温热源吸热，加上热泵作的功才是传给高温热源的热，就是损失的热。

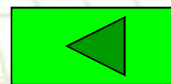
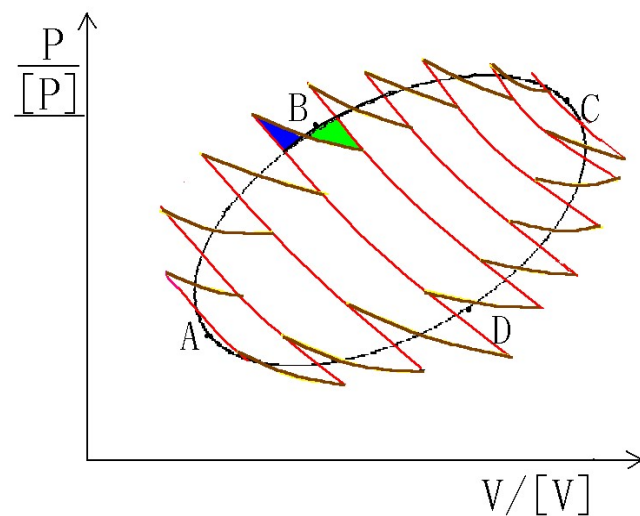


§ 3-1 熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数

二、熵导出

1. 熵导出：

对任意可逆循环 $\widehat{ABCD}A$ （光滑曲线）
作许多绝热可逆（红色）线分割，
再作等温可逆（棕色）线与相邻的两
绝热可逆线相交，
使许多小卡诺循环组成的面积与原 A
 \widehat{BCDA} 所围面积相等。（见右图）



§ 3-1 熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数

二、熵导出

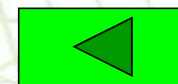
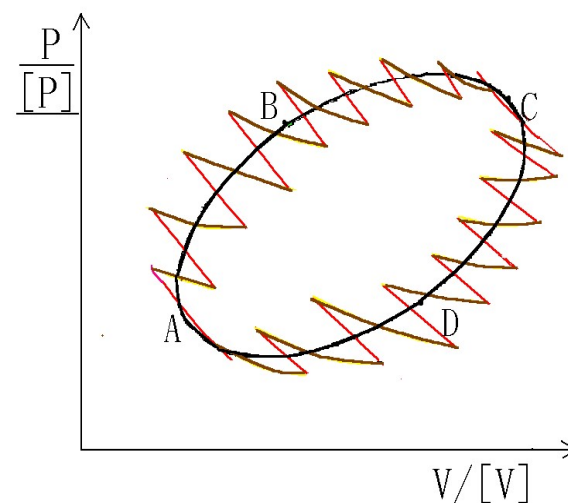
对每个小卡诺循环 $\delta Q_{i1}/T_1 + \delta Q_{i2}/T_2 = 0$

所以 $\sum \delta Q_{i1}/T_1 + \delta Q_{i2}/T_2 = 0$

图中绝热线ab部分是两个相邻小卡诺循环公用线效果正好抵消。

(见右图)

则折线 \widehat{ABCD} 可代替原可逆循环 \widehat{ABCDA} 。



§ 3-1 熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数

二、熵导出

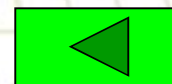
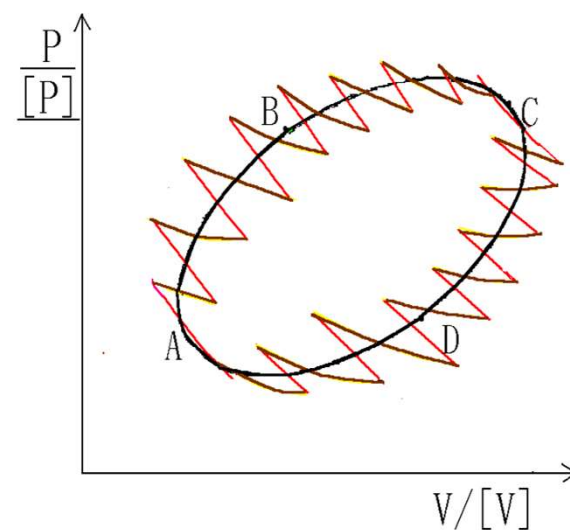
$$\text{对 } \sum \delta Q_{i1} / T_1 + \delta Q_{i2} / T_2 = 0$$

$$\text{有 } \sum \delta Q_r / T = 0$$

当取小卡诺循环无限多时折线与光滑曲线重合。

$$\text{所以 } \oint \delta Q_r / T = 0$$

沿闭合曲线环积分为零





§ 3-1 熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数

二、熵导出

$\oint \delta Q_r / T = 0$ ，沿闭合曲线环积分为零

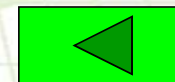
则：所积变量为状态函数

故： $\delta Q_r / T$ 为某状态函数的全微分。

2. 熵的定义

定义： $dS = \delta Q_r / T$ （可逆过程的热温商）

命名这状态函数 S 为：熵





§ 3-1 熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数

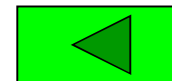
二、熵导出

3. 熵的特性:

- 熵是状态函数，广延性质
- 单位： $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$
- 熵的物理意义：是无序度的函数

状态函数说明它具有状态函数的所有特性。

广延性质说明具有加和性。





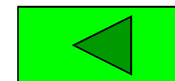
§ 3-1 熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数

三、熵变计算

1. 系统熵变的计算

由定义式： $dS = \delta Q_r / T$ 两边积分：

$$\Delta {}_1^2 S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T}$$



§ 3-1 熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数



三、熵变计算

2. 环境熵变的计算:

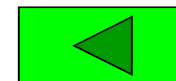
$$\Delta_1^2 S(\text{环}) = \int_1^2 \frac{\delta Q_r(\text{环})}{T(\text{环})}$$

但在通常情况下，环境很大，与系统交换的热可视为可逆热且环境恒温。如：大气、海洋等……

则： $Q_r(\text{环}) = Q(\text{环}) = -Q(\text{系})$

对恒温大环境：

$$\Delta_1^2 S(\text{环}) = \frac{-Q(\text{系})}{T(\text{环})}$$



§ 3-1 熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数



四、亥姆霍兹函数

亥姆霍兹函数

定义: $A = U - TS$ 称为亥姆霍兹函数(自由能)

单位: J 或 kJ

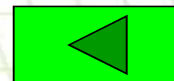
特点: 状态函数, 广延性质。

状态函数说明它具有状态函数的所有特性。

广延性质说明具有加和性。

亥姆霍兹函数是人为定义的函数本身没有明确的物理意义。

亥姆霍兹函数无法得到绝对值, 只能计算变化过程的改变量。



§ 3-1 熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数



五、吉布斯函数

吉布斯函数

定义: $G = H - TS = U + pV - TS$ 称为吉布斯函数(自由焓)

单位: J 或 kJ

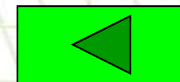
特点: 状态函数, 广延性质。

状态函数说明它具有状态函数的所有特性。

广延性质说明具有加和性。

吉布斯函数是人为定义的函数本身没有明确的物理意义。

吉布斯函数无法得到绝对值, 只能计算变化过程的改变量。



第三章热力学第二定律



§ 3-2热力学第二定律文字表述

一、自发过程的共同特征

二、热力学第二定律文字表述

三、热力学第二定律两种表述等效证明

第三章

§ 3-2热力学第二定律文字表述



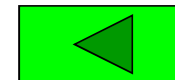
一、自发过程的共同特征

1. 自发过程定义:

系统不需要外功(不是热)，就能自动进行的变化过程。

在指定条件下，即使只是原则上能够进行的过程。

例。 。 。 。 。 。 。

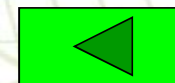


§ 3-2 热力学第二定律文字表述



一、自发过程的共同特征

自发过程	自发方向	推动力	限度
热传导	$T_1 \rightarrow T_2, T_1 > T_2$	ΔT	$\Delta T \rightarrow 0$
流体流动	$p_1 \rightarrow p_2, p_1 > p_2$	Δp	$\Delta p \rightarrow 0$
重物下落	$h_1 \rightarrow h_2, h_1 > h_2$	Δh	$\Delta h \rightarrow 0$
容质扩散	$C_1 \rightarrow C_2, C_1 > C_2$	ΔC	$\Delta C \rightarrow 0$
电流流动	$E_1 \rightarrow E_2, E_1 > E_2$	ΔE	$\Delta E \rightarrow 0$
相变化	?	$\Delta ?$	$\Delta ? \rightarrow 0$
化学变化	?	$\Delta ?$	$\Delta ? \rightarrow 0$



§ 3-2热力学第二定律文字表述



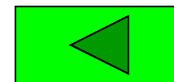
一、自发过程的共同特征

2. 自发过程一致特点:

- 隔离系统内具有某种推动力; $\Delta T, \Delta p, \Delta C, \dots$
- 过程的方向是使推动力减小;
- 过程限度是推动力 $\rightarrow 0$
- 是热力学不可逆过程; (其逆过程不可能使系统和环境都复原)
- 具有作功能力。 (自发过程是使作功能力减小)

3. 自发过程的共同特征:热力学不可逆过程。

自发过程有共同特征,所以只要知道一种过程的自发方向就可以判断任何自发方向过程的方向



§ 3-2热力学第二定律文字表述



二、热力学第二定律文字表述

1. 克劳修斯说法:

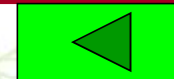
热不能自动从低温物体传给高温物体。

2. 开尔文说法:

不能从单一热源吸热做功而无其它变化，或第二类永动机不能实现。第二类永动机：只从单一热源吸热就能不断做功的机器。

热力学第二定律的两种表述是等效的。一种正确另一种也正确，违反一种必然违反另一种。

热力学第二定律有两种说法，是因为同时得到公认，可以相互证明。



§ 3-2 热力学第二定律文字表述

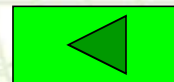
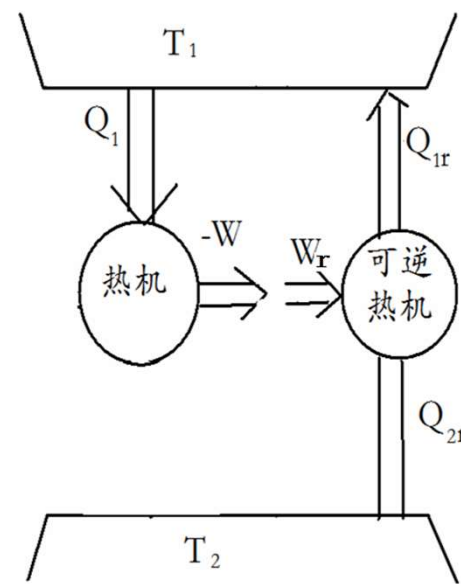


三、热力学第二定律两种表述等效证明

克劳修斯说法证明开尔文说法：

假设开尔文说法可以违反。

则可以设计一个热机从高温热源吸热全部转化为功, 将此功转给另一个逆向可逆热机, 该逆向热机从低温热源吸收部分热, 将得到的功和吸收的热一起传给高温热源。



§ 3-2热力学第二定律文字表述



三、热力学第二定律两种表述等效证明

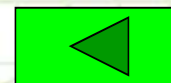
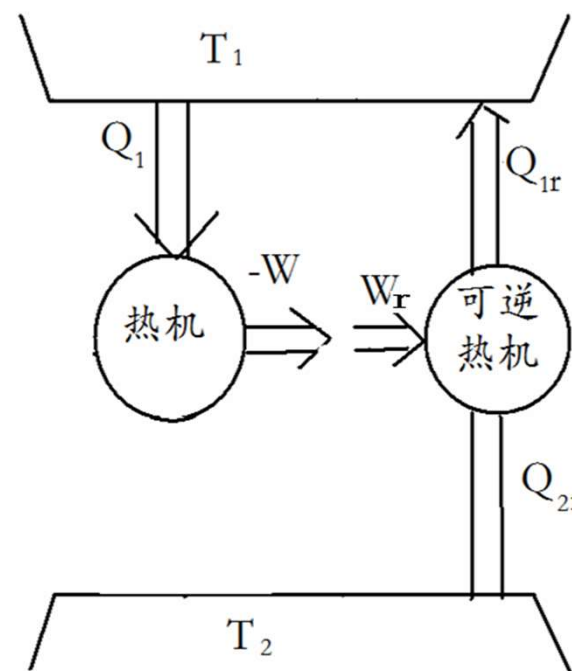
总效果：两个热机总的功为零，逆向热机从低温热源吸的热，传给了高温热源。

$$W_r = -W = Q_1 \quad W + W_r = 0$$

$$Q_{1r} = W_r + Q_{2r} = Q_1 + Q_{2r}$$

相当于有 Q_{2r} 的热自动由低温热源传给了高温热源，这也违反了克劳修斯说法。

所以假设错误，开尔文说法不可以违反。



§ 3-2 热力学第二定律文字表述



三、热力学第二定律两种表述等效证明

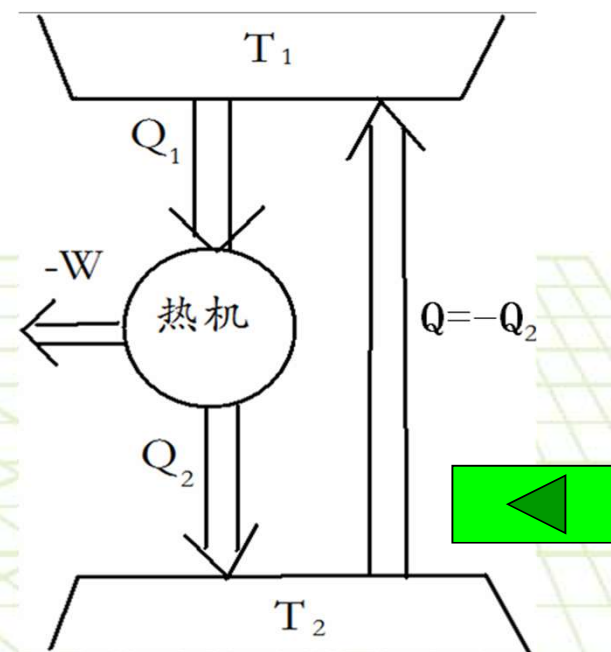
开尔文说法证明克劳修斯说法：

假设克劳修斯说法可以违反

可以设计一个热机从高温热源吸热做功向低温热源放热，由于克劳修斯说法可以违反，则放给低温热源的热能自动回到高温热源，低温热源复原没变化。

总效果：相当于热机只从单一高温热源吸 $Q_1 - Q_2$ 的热做功，这也违反了开尔文说法。

所以假设错误，克劳修斯说法不可以违反。



第三章热力学第二定律



§ 3-3热力学第二定律数学表达式

一、卡诺定理及推论

二、由卡诺定理及推论得到的结论

三、热力学第二定律数学表达式

第三章

§ 3-3热力学第二定律数学表达式



一、卡诺定理及推论

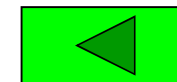
1. 卡诺定理及推论:

卡诺定理：在 T_1 和 T_2 两热源之间工作的所有热机中可逆热机（卡诺热机）效率最大。

卡诺定理推论：在 T_1 和 T_2 两热源之间工作的所有可逆热机效率相等相等。

$$\eta \leq \eta_r \quad \begin{matrix} \text{不 可 逆} \\ \text{可 逆} \end{matrix}$$

显然： $\eta_r = \eta_c$



§ 3-3 热力学第二定律数学表达式



一、卡诺定理及推论

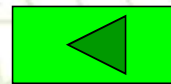
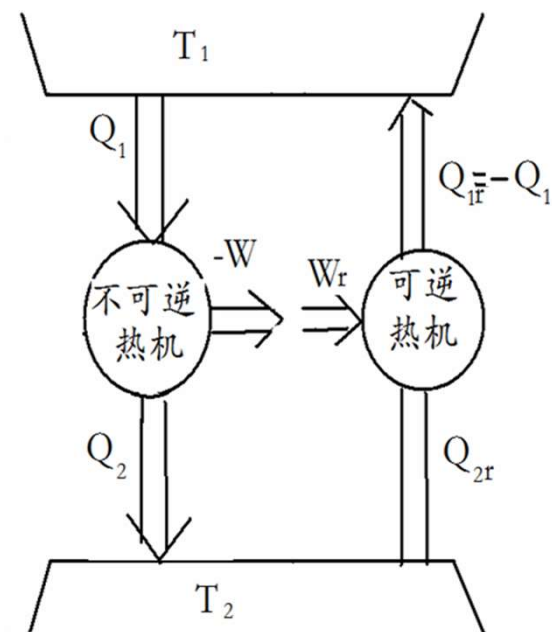
2. 卡诺定理证明

假设不可逆热机效率 $\eta_{ir} > \eta_r$

若使 $-Q_{1r} = Q_1$ 则: $Q_1 + Q_{1r} = 0$

$$\eta_{ir} = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} > \eta_r = \frac{W_r}{-Q_{1r}} = \frac{-Q_{1r} - Q_{2r}}{-Q_{1r}}$$

$$-W > W_r \quad W + W_r < 0$$



§ 3-3 热力学第二定律数学表达式



一、卡诺定理及推论

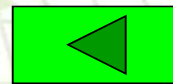
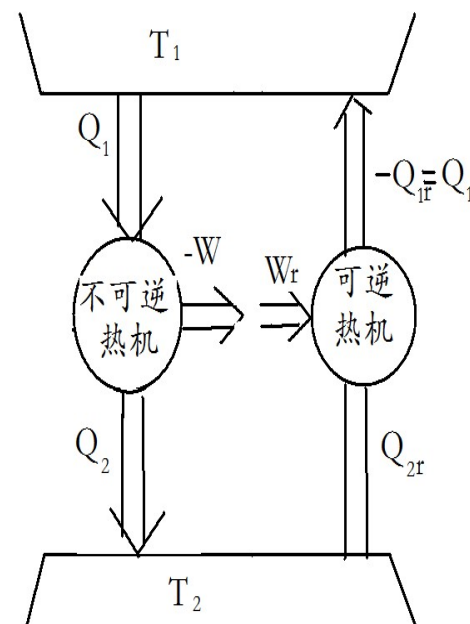
卡诺定理证明

$$\eta_{ir} = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} > \eta_r = \frac{W_r}{-Q_{1r}} = \frac{-Q_{1r} - Q_{2r}}{-Q_{1r}}$$

$$Q_1 + Q_2 > -Q_{1r} - Q_{2r} \quad Q_1 = -Q_{1r}$$

$$Q_2 > -Q_2 \quad Q_2 + Q_{2r} > 0$$

总效果：相当于只从单一低温热源吸热 $Q_2 + Q_{2r}$ ，转化为功 $-(W + W_r)$ ，违反开尔文说法



§ 3-3 热力学第二定律数学表达式



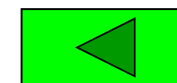
二、由卡诺定理及推论得到的结论

卡诺定理及推论： $\eta \leq \eta_r$ $\begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$ ，即 $1 + \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$ $\begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$

$$\frac{Q_2}{Q_1} \leq -\frac{T_2}{T_1}, \because \begin{matrix} T_2 > 0 \\ Q_1 > 0 \end{matrix} \therefore \frac{Q_2}{T_2} \leq -\frac{Q_1}{T_1} \therefore \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_1}{T_1} \leq 0 \quad \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$$

$$\text{对热机循环: } \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$$

$$\text{微小热机循环: } \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} \leq 0 \quad \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$$



§ 3-3 热力学第二定律数学表达式



三、热力学第二定律的数学表达式

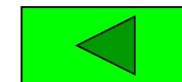
克劳修斯不等式：（证明过程略）

$$\text{由：} \frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} \leq 0 \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix} \text{ 可得：} dS \geq \frac{\delta Q}{T(\text{环})}$$

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T(\text{环})} \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$$

$$\Delta {}_1^2 S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T(\text{环})} \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$$

也就是热力学第二定律数学表达式 (T 为热源温度)



第三章热力学第二定律



§ 3-4热力学判据

一、熵判据

二、亥姆霍兹函数判据

三、吉布斯函数判据

四、 ΔA 、 ΔG 、 ΔH 的意义

第三章

§ 3-4 热力学判据

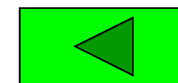


一、熵判据

1. 克劳修斯不等式（也就是热力学第二定律数学表达式）

$$\Delta_1^2 S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T(\text{环})} \quad \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array}$$

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T(\text{环})} \quad \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array}$$



§ 3-4 热力学判据



一、熵判据

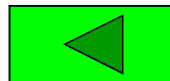
2. 熵增原理

$$\Delta_1^2 S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T(\text{环})} \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}, \quad dS \geq \frac{\delta Q}{T(\text{环})} \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$$

绝热过程 $Q = 0$, 则:

$$\Delta S \geq 0 \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}, \quad \text{微小变化: } dS \geq 0 \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$$

上式只适用于绝热过程 (当然隔离系统一定是绝热的)



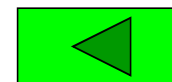
§ 3-4 热力学判据



一、熵判据

熵增原理文字表述：

- 上一页的不等式表明：系统发生一个绝热过程，若是绝热可逆过程则熵不变，若是绝热不可逆过程则熵增大，系统发生一个绝热过程，熵不可能减小。
- 这就是熵增原理。



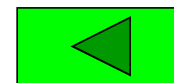
§ 3-4 热力学判据



一、熵判据

3. 隔离系统熵判据

- 由于隔离系统进行的任何过程必然是绝热的。所以隔离系统一切可能发生的过程，均向着熵增大的方向进行，直至熵达到该条件下的极大值。任何可能的过程均不会使隔离系统的熵减小。
- 隔离系统可能发生（不可逆）的过程就是自发过程，隔离系统的可逆过程就是平衡。所以判断隔离系统是否可逆，就是判断是否自发。



§ 3-4 热力学判据



一、熵判据

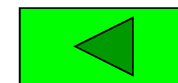
隔离系统熵判据

对隔离系统：

$$\Delta S (\text{隔离}) \geq 0 \quad \begin{array}{l} \text{不可逆, 自发} \\ \text{可逆, 平衡} \end{array}$$

$$\text{微小变化: } dS (\text{隔离}) \geq 0 \quad \begin{array}{l} \text{不可逆, 自发} \\ \text{可逆, 平衡} \end{array}$$

熵判据适用于判断是否自发只能用于隔离系统



§ 3-4 热力学判据



一、熵判据

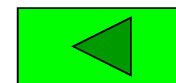
隔离系统熵判据

- 系统和环境合在一起可以看成一个大隔离系统

$$\Delta S(\text{大隔离}) = \Delta S(\text{系}) + \Delta S(\text{环}) \geq 0 \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$$

对大隔离系可以判断自发与平衡，对原系统只能判断是否可逆。

该判据要求要算出系统和环境的熵变。



§ 3-4热力学判据

例题

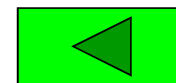
例：●某理想气体经一个不可逆循环过程，问 $\Delta S(\text{系})$ 、 $\Delta S(\text{环})$ 和 $\Delta S(\text{总})$ 是大于0、小于0还是等于0。

解： $\Delta S(\text{系})=0$ ， $\Delta S(\text{总})>0$ ， $\Delta S(\text{环})>0$

系统经过一个循环，环境并没有经过一个循环

● -10°C 、 101.325kPa 过冷水结成同温度下冰，则该过程中 ΔS 是大于0、小于0还是等于0。

解： $\Delta S<0$ ，冰比水的无序度小，这不是绝热。



§ 3-4 热力学判据



二、亥姆霍兹函数判据

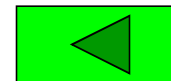
1. 恒温过程判据:

由热力学第二定律数学表达式（克劳修斯不等式）

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T(\text{环})} \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}, \text{得: } T(\text{环}) dS \geq \delta Q \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$$

由热力学第一定律，封闭系统: $dU = \delta Q + \delta W$ 得: $\delta Q = dU - \delta W$

$$T(\text{环}) dS \geq dU - \delta W \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}, \text{即: } dU - T(\text{环}) dS \leq \delta W \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$$



§ 3-4 热力学判据



二、亥姆霍兹函数判据

$$dU - T(\text{环}) dS \leq \delta W \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$$

恒温过程: $T(\text{环}) = T = \text{常数}$, $T(\text{环}) dS = d(TS)$

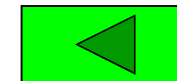
$$\therefore dU - T(\text{环}) dS = dU - d(TS) = d(U - TS) = dA$$

恒温过程判据:

$$\bigcirc T \quad dA \leq \delta W \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$$

$$\text{积分式: } \Delta A \leq W \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$$

该判据适用条件: 封闭系统、恒温过程。



§ 3-4 热力学判据



二、亥姆霍兹函数判据

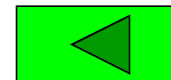
2. 恒温、 $W' = 0$ 过程判据:

恒温时: $dA \leq \delta W$ 不可逆
可逆

当 $W' = 0$ 时, $\delta W = \delta W(\text{体})$

$dA \leq \delta W(\text{体})$ 不可逆
可逆, $\Delta A \leq W(\text{体})$ 不可逆
可逆

该判据适用条件: 封闭系统、恒温 $W' = 0$ 过程。



§ 3-4 热力学判据



二、亥姆霍兹函数判据

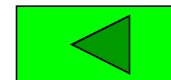
3. 恒温、恒容过程判据:

恒温时: $dA \leq \delta W$ $\begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$

恒容则没有体积功: $\delta W = \delta W'$

$$dA \leq \delta W' \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}, \Delta A \leq W' \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$$

该判据适用条件: 封闭系统、恒温、恒容过程。



§ 3-4 热力学判据



二、亥姆霍兹函数判据

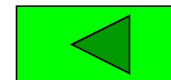
4. 恒温、恒容且 $W' = 0$ 过程判据:

恒温时: $dA \leq \delta W$
 不可逆
 可逆

恒容、 $W' = 0$ 则: $\delta W = 0$, (无体积功、也无非体积功)

$dA \leq 0$
 不可逆, 自发
 可逆, 平衡
 , $\Delta A \leq 0$
 不可逆, 自发
 可逆, 平衡

该判据适用条件: 封闭系统、恒温、恒容且 $W' = 0$ 过程。



§ 3-4 热力学判据



三、吉布斯函数判据

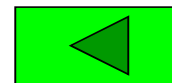
1. 恒温、恒压过程判据:

封闭系统恒温过程: $dA \leq \delta W$ 不可逆
可逆

$$\delta W = \delta W(\text{体}) + \delta W' = -p(\text{环})dV + \delta W'$$

$$\text{恒压过程: } \delta W = -pdV + \delta W' = -d(pV) + \delta W'$$

$$dA \leq \delta W = -d(pV) + \delta W' \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}, \text{ 即: } d(A + pV) \leq \delta W' \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$$



§ 3-4 热力学判据



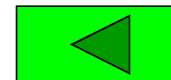
三、吉布斯函数判据

1. 恒温、恒压过程判据:

$$d(A + pV) \leq \delta W' \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array} \quad G = A + pV$$

$$dG \leq \delta W' \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array} \quad \Delta G \leq W' \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array}$$

该判据适用条件：封闭系统、恒温、恒压过程。



§ 3-4 热力学判据



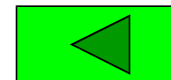
三、吉布斯函数判据

2. 恒温、恒压且 $W' = 0$ 过程判据:

对 $dG \leq \delta W'$ $\begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$, 当 $W' = 0$ 时: $dG \leq 0$ $\begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$

$dG \leq 0$ $\begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$, 自发 , 平衡 , $\Delta G \leq 0$ $\begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$, 自发 , 平衡

该判据适用条件: 封闭系统、恒温、恒压且 $W' = 0$ 过程。



§ 3-4热力学判据



四、 ΔA 、 ΔG 、 ΔH 的物理意义

1. ΔA 的物理意义

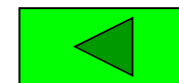
A 是人为定义的函数，本身没有物理意义

特定过程 ΔA 有物理意义

恒温时： $\Delta A = W_r$

恒温、恒容时： $\Delta A = W_r'$

●系统恒温对外做功过程恒温可逆对外做的功最大。系统恒温接受功过程恒温可逆所需要的功最小。



§ 3-4 热力学判据



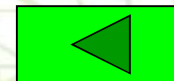
四、 ΔA 、 ΔG 、 ΔH 的物理意义

2. ΔG 的物理意义

G 是人为定义的函数，本身没有物理意义

特定过程 ΔG 有物理意义

恒温、恒压时： $\Delta G = W'_r$



§ 3-4 热力学判据



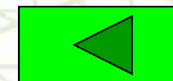
四、 ΔA 、 ΔG 、 ΔH 的物理意义

3. ΔH 的物理意义

H 也是人为定义的函数，本身没有物理意义

特定过程 ΔH 有物理意义

恒压、 $W' = 0$ 时： $\Delta H = Q$



第三章热力学第二定律



§ 3-5 The second law in action: The ideal gases

一、理想气体 ΔS 的计算

二、理想气体混合过程熵变计算

三、理想气体 ΔA 、 ΔG 的计算

四、综合例题

第三章

§ 3-5 热力学第二定律对理想气体应用



一、理想气体 ΔS 的计算

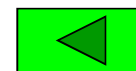
1. 理想气体纯 pVT 变化任意过程

对理想气体可逆纯 pVT 变化: $dU = \delta Q_r + \delta W_r = \delta Q_r - pdV$

$$\therefore \delta Q_r = dU + pdV = nC_{V,m}dT + (nRT/V)dV$$

态1 ($p_1V_1T_1$) —— 态2 ($p_2V_2T_2$)

$$\Delta_1^2 S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} = \int_1^2 \frac{nC_{V,m}dT + (nRT/V)dV}{T}$$



§ 3-5 热力学第二定律对理想气体应用



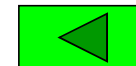
一、理想气体 ΔS 的计算

1. 理想气体纯 pVT 变化任意过程

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{V, m}}{T} dT + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

当 $C_{V, m}$ 为常数时：
$$\Delta S = n C_{V, m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

在公式推导过程中加入了可逆的条件，但 ΔS 是状态函数的改变量，与途径无关。



§ 3-5 热力学第二定律对理想气体应用



一、理想气体 ΔS 的计算

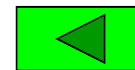
1. 理想气体纯 pVT 变化任意过程

将 $pV=nRT$ 及 $C_{p,m}=C_{v,m}+R$ 代入前面的公式，则：

$$\Delta_1^2 S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{p,m}}{T} dT - nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\text{当 } C_{p,m} \text{ 为常数时 : } \Delta_1^2 S = n C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\text{还可推出 : } \Delta_1^2 S = n C_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1} + n C_{v,m} \ln \frac{p_2}{p_1}$$



§ 3-5 热力学第二定律对理想气体应用



一、理想气体 ΔS 的计算

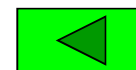
1. 理想气体纯 pVT 变化任意过程

对理想气体当 $C_{V, m}$ 或 $C_{p, m}$ 为常数时：

$$\Delta_1^2 S = nC_{V, m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta_1^2 S = nC_{p, m} \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\Delta_1^2 S = nC_{p, m} \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{V, m} \ln \frac{p_2}{p_1}$$



§ 3-5 热力学第二定律对理想气体应用



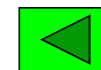
一、理想气体 ΔS 的计算

2. 理想气体恒温过程

用定义式推导, 恒温可逆过程:

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_r}{T} = \frac{Q_r}{T} = \frac{nRT \ln(V_2 / V_1)}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (\text{理想气体、恒温})$$



§ 3-5 热力学第二定律对理想气体应用



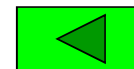
一、理想气体 ΔS 的计算

2. 理想气体恒温过程

对 $\Delta_1^2 S = n C_{V, m} \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1}$ 恒温时

对 $\Delta_1^2 S = n C_{p, m} \ln \frac{T_2}{T_1} - n R \ln \frac{p_2}{p_1}$ 恒温时

$$\Delta S = n R \ln \frac{V_2}{V_1} = - n R \ln \frac{p_2}{p_1}$$



§ 3-5 热力学第二定律对理想气体应用



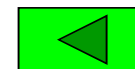
一、理想气体 ΔS 的计算

3. 理想气体恒容过程

用定义式推导, 恒容过程: $\delta Q_V = dU = nC_{V,m}dT$

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_V}{T} = \int \frac{dU}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m}dT}{T} = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_{V,m} \ln \frac{p_2}{p_1} \quad (\text{理想气体, 恒容})$$



§ 3-5 热力学第二定律对理想气体应用



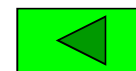
一、理想气体 ΔS 的计算

3. 理想气体恒容过程

$$\text{对 } \Delta_1^2 S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}, \quad V_2 = V_1 \text{ 时}$$

$$\text{对 } \Delta_1^2 S = nC_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{V,m} \ln \frac{p_2}{p_1}, \quad V_2 = V_1 \text{ 时}$$

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = nC_{V,m} \ln \frac{p_2}{p_1}$$



§ 3-5 热力学第二定律对理想气体应用



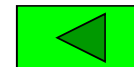
一、理想气体 ΔS 的计算

4. 理想气体恒压过程

用定义式推导, 恒压过程: $\delta Q_p = dH = n C_{p,m} dT$

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_p}{T} = \int \frac{dH}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{p,m} dT}{T} = n C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = n C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = n C_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{理想气体, 恒压})$$



§ 3-5 热力学第二定律对理想气体应用



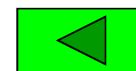
一、理想气体 ΔS 的计算

4. 理想气体恒压过程

$$\text{对 } \Delta_1^2 S = n C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1}, p_2 = p_1 \text{ 时:}$$

$$\text{对 } \Delta_1^2 S = n C_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1} + n C_{V,m} \ln \frac{p_2}{p_1}, p_2 = p_1 \text{ 时:}$$

$$\Delta S = n C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = n C_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1}$$



§ 3-5 热力学第二定律对理想气体应用



一、理想气体 ΔS 的计算

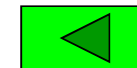
5. 理想气体绝热可逆过程: $\Delta S = 0$

所以绝热可逆过程的过程方程可以写成

$$\Delta S_m = C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} = 0, \text{ 与 } T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_2^{\gamma-1} \text{ 一致}$$

$$\Delta S_m = C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} = 0, \text{ 与 } T_1^{\gamma} p_1^{1-\gamma} = T_2^{\gamma} p_2^{1-\gamma} \text{ 一致}$$

$$\Delta S_m = C_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1} + C_{V,m} \ln \frac{p_2}{p_1} = 0, \text{ 与 } p_1 V_1^{\gamma} = p_2 V_2^{\gamma} \text{ 一致}$$



§ 3-5 热力学第二定律对理想气体应用



一、理想气体 ΔS 的计算

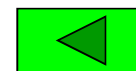
6. 理想气体绝热恒外压过程: $\Delta S \neq 0$

用热力学第一定律学的方法计算始终态参数

$$\begin{cases} -p(\text{环})(V_2 - V_1) = nC_{V,m}(T_2 - T_1) \\ p_1 V_1 = nR T_1 \\ p_2 V_2 = nR T_2 \end{cases}$$

三个方程连立可求 T_2 、 T_1

再代入 ΔS 的三个计算式之一



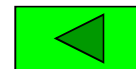
§ 3-5 热力学第二定律对理想气体应用



理想气体 ΔS 的计算例题

例：某容器，其中有 $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{Ar}(\text{g})$ 的混合气体，温度为298K，压力为404kPa，经绝热可逆膨胀到273K，303kPa，试确定该混合气体的组成（用摩尔分数表示）。

已知：混合气体可视为理想气体混合物。 $\text{N}_2(\text{g})$ 的 $C_{v,m}=2.5R$ ， $\text{Ar}(\text{g})$ 的 $C_{v,m}=1.5R$ 。容器的热容可忽略不计。



§ 3-5 热力学第二定律对理想气体应用



理想气体 ΔS 的计算例题

解：经绝热可逆过程 $\Delta S = 0$

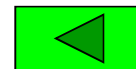
$$\Delta S = n\bar{C}_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1} = 0 \quad \bar{C}_{p,m} \ln \frac{273}{298} - R \ln \frac{303}{404} = 0$$

$$\bar{C}_{p,m} = 3.283R$$

$$\bar{C}_{p,m} = y(\text{N}_2)C_{p,m}(\text{N}_2) + [1 - y(\text{N}_2)]C_{p,m}(\text{Ar})$$

$$3.283R = y(\text{N}_2)(2.5 + 1)R + [(1 - y(\text{N}_2))(1.5 + 1)R]$$

$$y(\text{N}_2) = 0.783 \quad y(\text{Ar}) = 1 - 0.783 = 0.217$$



§ 3-5 热力学第二定律对理想气体应用



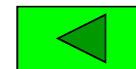
一、理想气体 ΔS 的计算

注意：混合理想气体中存在

$$\bar{C}_{p,m} = \sum_B y_B C_{p,m}(B)$$

$$\bar{C}_{V,m} = \sum_B y_B C_{V,m}(B)$$

$$\bar{\gamma} \neq \sum_B y_B \gamma_B$$



§ 3-5 热力学第二定律对理想气体应用

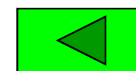


理想气体 ΔS 的计算例题

例：1mol、298K、1013.25kPa理想气体，用348K的恒温热源，在506.625kPa恒定外压下加热至与外界平衡，判断该过程是否可以进行。

求 ΔS 、 $\Delta S(\text{环})$ 、 $\Delta S(\text{隔})$ 。

(已知 $C_{V,m}=20.79\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)



§ 3-5 热力学第二定律对理想气体应用



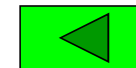
理想气体 ΔS 的计算例题

解:

$$\begin{array}{ccc} \boxed{\begin{array}{l} T_1=298\text{K} \\ p_1=1013.25\text{kPa} \\ n=1\text{mol} \end{array}} & \xrightarrow[\begin{array}{l} p(\text{环})=506.625\text{kPa} \\ T(\text{环})=348\text{K} \end{array}]{\quad} & \boxed{\begin{array}{l} T_2=348\text{K} \\ p_2=506.625\text{kPa} \\ n=1\text{mol} \end{array}} \end{array}$$

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln(T_2/T_1) + nR \ln(V_2/V_1)$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= (1 \times 20.79 \ln \frac{348}{298} + 1 \times 8.314 \ln \frac{348 \times 1013.25}{298 \times 506.625}) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 10.277 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$



§ 3-5 热力学第二定律对理想气体应用



理想气体 ΔS 的计算例题

$$\Delta S(\text{环}) = -Q / T(\text{环}), \text{要先求 } Q, Q = \Delta U - W$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 1 \times 20.79(348 - 298)\text{J} = 1040\text{J}$$

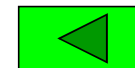
$$W = -p(\text{环})(V_2 - V_1) = -p_2(nR \frac{T_2}{p_2} - nR \frac{T_1}{p_1}) = -1 \times 8.314(348 - \frac{298 \times 506.625}{1013.25})\text{J} = -1654\text{J}$$

$$Q = \Delta U - W = 1040\text{J} - (-1654\text{J}) = 2694\text{J}$$

$$\Delta S(\text{环}) = -Q / T(\text{环}) = (-2694/348)\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = -7.741\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S(\text{隔}) = \Delta S + \Delta S(\text{环}) = (10.277 - 7.741)\text{J}\cdot\text{K}^{-1} = 2.536\text{J}\cdot\text{K}^{-1} > 0$$

\therefore 隔离系统自发过程

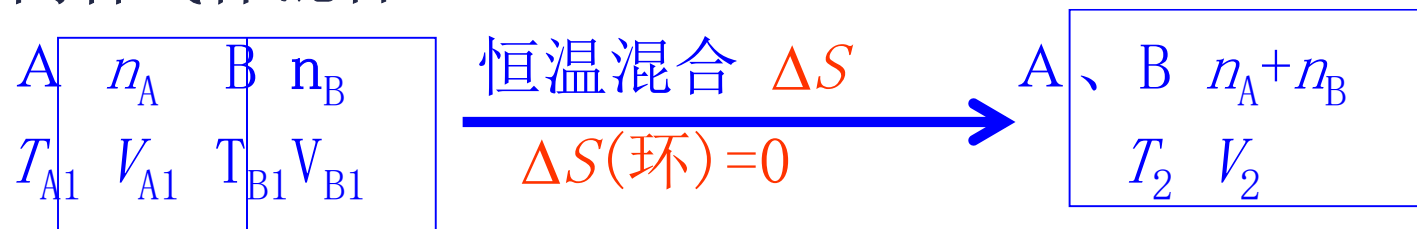


§ 3-5 热力学第二定律对理想气体应用



二、理想气体混合过程 ΔS 的计算

1. 不同种气体混合

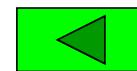


$$\Delta S_B = n C_{V,m}(B) \ln(T_2/T_{B1}) + nR \ln(V_2/V_{B1})$$

$$\Delta S(\text{混合}) = \sum_B \Delta S_B = \sum_B \left[n C_{V,m}(B) \ln(T_2/T_{B1}) + nR \ln(V_2/V_{B1}) \right]$$

不同种气体混合,每种气体都可以充满终态体积

不同种气体混合熵变用温度和体积的公式求每个物质熵变再求和

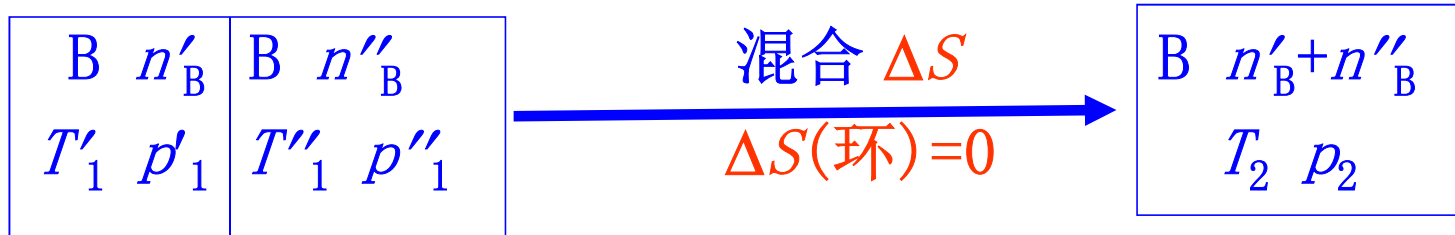


§ 3-5 热力学第二定律对理想气体应用



二、理想气体混合过程 ΔS 的计算

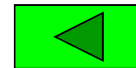
2. 同种气体混合(由不同始态到达相同终态)



$$\Delta S'_B = n'_B C_{p,m} \ln(T_2/T'_{B1}) + n'_B R \ln(p_2/p'_{B1})$$

$$\Delta S(\text{混}) = \sum \Delta S'_B = \sum \left[n'_B C_{p,m} \ln(T_2/T'_{B1}) - n'_B R \ln(p_2/p'_{B1}) \right]$$

同种气体混合,每部分气体不是都可以充满终态体积



同种气体混合熵变用温度和压力的公式求每部分气体的熵变再求和

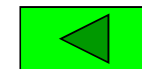
§ 3-5 热力学第二定律对理想气体应用



二、理想气体混合过程 ΔS 的计算

例：一坚固的绝热箱内(如图所示)
中间有一隔板，左边放入1mol、
200kPa、320K的 $\text{N}_2(\text{g})$ ， $C_{v,m}=2.5R$ ；
右边放入1mol、100kPa、360K的
 $\text{Ar}(\text{g})$ ， $C_{v,m}=2.5R$ 。
求抽去隔板后的终态温度及过程的 ΔS 。

1mol $\text{N}_2(\text{g})$ 200kPa 320K	1mol $\text{Ar}(\text{g})$ 100kPa 360K
--	---



§ 3-5 热力学第二定律对理想气体应用



二、理想气体混合过程 ΔS 的计算

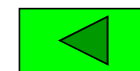
解:

$$V_{\text{左}} = \frac{n(\text{N}_2) R T_1(\text{N}_2)}{p_1(\text{N}_2)} = \frac{1 \times 8.314 \times 320}{200} \text{ m}^3 = 13.30 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$V_{\text{右}} = \frac{n(\text{Ar}) R T_1(\text{Ar})}{p_1(\text{Ar})} = \frac{1 \times 8.314 \times 360}{100} \text{ m}^3 = 29.93 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$V = V_{\text{左}} + V_{\text{右}} = 43.23 \times 10^{-3} \text{ m}^3$$

混合过程: $\Delta V = 0, Q = 0, W = 0, \therefore \Delta U = 0$



$$\Delta U = n(\text{N}_2) C_{V,m}(\text{N}_2) [T_2 - T_1(\text{N}_2)] + n(\text{Ar}) C_{V,m}(\text{Ar}) [T_2 - T_1(\text{Ar})] = 0$$

§ 3-5 热力学第二定律对理想气体应用



二、理想气体混合过程 ΔS 的计算

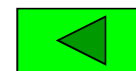
$$1 \times \frac{5}{2} R (T_2 - 320 \text{ K}) + 1 \times \frac{3}{2} R (T_2 - 360 \text{ K}) = 0$$

$$T_2 = 335 \text{ K}$$

$$p_2 = \frac{nRT_2}{V} = \frac{2 \times 8.314 \times 335}{43.23 \times 10^{-3}} \text{ Pa} = 128.85 \times 10^3 \text{ Pa} = 128.85 \text{ kPa}$$

不同种气体混合：用 T , V 的公式

$$\Delta S = \Delta S(N_2) + \Delta S(Ar)$$



§ 3-5 热力学第二定律对理想气体应用

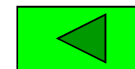


二、理想气体混合过程 ΔS 的计算

$$\begin{aligned}\Delta S(\text{N}_2) &= n(\text{N}_2)C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1(\text{N}_2)} + n(\text{N}_2)R \ln \frac{V}{V_{\text{左}}} \\ &= \left[1 \times \frac{5}{2} \times 8.314 \ln \frac{335}{320} + 1 \times 8314 \ln \frac{43.23 \times 10^{-3}}{13.30 \times 10^{-3}} \right] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 10.75 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S(\text{Ar}) &= n(\text{Ar})C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1(\text{Ar})} + n(\text{Ar})R \ln \frac{V}{V_{\text{右}}} \\ &= \left[1 \times \frac{3}{2} \times 8.314 \ln \frac{335}{360} + 1 \times 8314 \ln \frac{43.23 \times 10^{-3}}{29.93 \times 10^{-3}} \right] \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 2.16 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta S = \Delta S(\text{Ar}) + \Delta S(\text{N}_2) = 12.91 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$



§ 3-5 热力学第二定律对理想气体应用



三、理想气体 ΔA 、 ΔG 的计算

1. 一般情况利用定义式

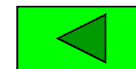
$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = \Delta U - (T_2S_2 - T_1S_1)$$
$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_2S_2 - T_1S_1) \quad \text{其中: } S_2 = S_1 + \Delta S$$

2. 恒温过程:

$$\Delta A = \Delta G = -T\Delta S = -nRT \ln(V_2 / V_1) = nRT \ln(p_2 / p_1)$$

3. 恒温混合过程:

$$\Delta A = \Delta G = -T\Delta S$$



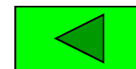
§ 3-5 热力学第二定律对理想气体应用



理想气体 ΔA 、 ΔG 的计算例题

例：5mol 某理想气体由298K、100kPa经一个绝热可逆和一个恒容过程变化至终态为596K，300kPa，求整个过程的 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 。

(已知298K、100kPa时 $S_m(298K)=191.6 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ，
 $C_{p,m}=29.12 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)



§ 3-5 热力学第二定律对理想气体应用



理想气体 ΔA 、 ΔG 的计算例题

解:

$$\begin{array}{l} T_1 = 298\text{K} \\ p_1 = 100\text{kPa} \\ n = 5\text{mol} \end{array}$$



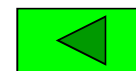
$$\begin{array}{l} T_2 = 596\text{K} \\ p_2 = 300\text{kPa} \\ n = 5\text{mol} \end{array}$$

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 5(29.12 - 8.314)(596 - 298)\text{J} = 31000\text{J} = 31.00\text{KJ}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 5 \times 29.12(596 - 298)\text{J} = 433900\text{J} = 43.39\text{KJ}$$

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln(T_2 / T_1) - nR \ln(p_2 / p_1)$$

$$= [5 \times 29.12 \ln(596 / 298) - 5 \times 8.314 \ln(300 / 100)] \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$



§ 3-5热力学第二定律对理想气体应用



理想气体 ΔA 、 ΔG 的计算例题

$$S_1 = nS_m = 5 \times 191.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 958.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$S_2 = S_1 + \Delta S = 958.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} - 45.67 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 912.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta(TS) &= T_2 S_2 - T_1 S_1 = (596 \times 912.3 - 298 \times 958) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 2.582 \times 10^5 \text{ J} = 258.2 \text{ KJ} \end{aligned}$$

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = (31.00 - 258.2) \text{ KJ} = -227.2 \text{ KJ}$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = (43.39 - 258.2) \text{ KJ} = -214.8 \text{ KJ}$$

第三章热力学第二定律



§ 3-6 The second law in action: The general liquid and solid

对一般固、液体，当忽略压力影响，忽略体积及体积变化时：

$$C_{p,m} = C_{V,m} \quad \delta Q_r \approx \delta Q \approx n C_{p,m} dT \quad \Delta S \approx \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{p,m}}{T} dT$$

当 $C_{p,m}$ 为常数时： $\Delta S = n C_{p,m} \ln(T_2 / T_1)$ ，或 $\Delta S = n C_{V,m} \ln(T_2 / T_1)$

若 $C_{p,m}$ 为常数，恒温时： $\Delta S = 0$

恒压时： $\Delta S = n C_{p,m} \ln(T_2 / T_1)$

恒容时： $\Delta S = n C_{V,m} \ln(T_2 / T_1)$

对固体传热过程：先利用 $Q=0$ 计算终态温度，分别计算两个物体的熵变，再求和。

第三章

第三章热力学第二定律



§ 3-7 The second law in action: The phase transition

一、单组份可逆相变 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 的计算

二、单组份不可逆相变 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 的计算

三、单组份不可逆相变计算例题

第三章

§ 3-7 热力学第二定律对相变化应用



一、单组份可逆相变 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 的计算

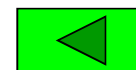
单组份系统可逆相变是恒温、恒压、可逆过程

所以: $Q_r = \Delta H = n\Delta_{\text{相变}}H_m(T)$

$$\Delta S = \frac{Q_r}{T} = \frac{n\Delta_{\text{相变}}H_m(T)}{T}$$

$$\Delta G = 0$$

$$\Delta A = \Delta G - p\Delta V = -p\Delta V$$

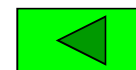


§ 3-7 热力学第二定律对相变化应用



二、单组份不可逆相变 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 的计算

- 不可逆相变 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 的计算无法导出直接公式，要用设计过程的方法。
- 设计一个过程多步的有计算公式的过程。
- 该过程由纯 pVT 变化和可逆相变组成。

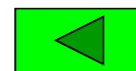


§ 3-7 热力学第二定律对相变化应用



三、单组份不可逆相变计算例题

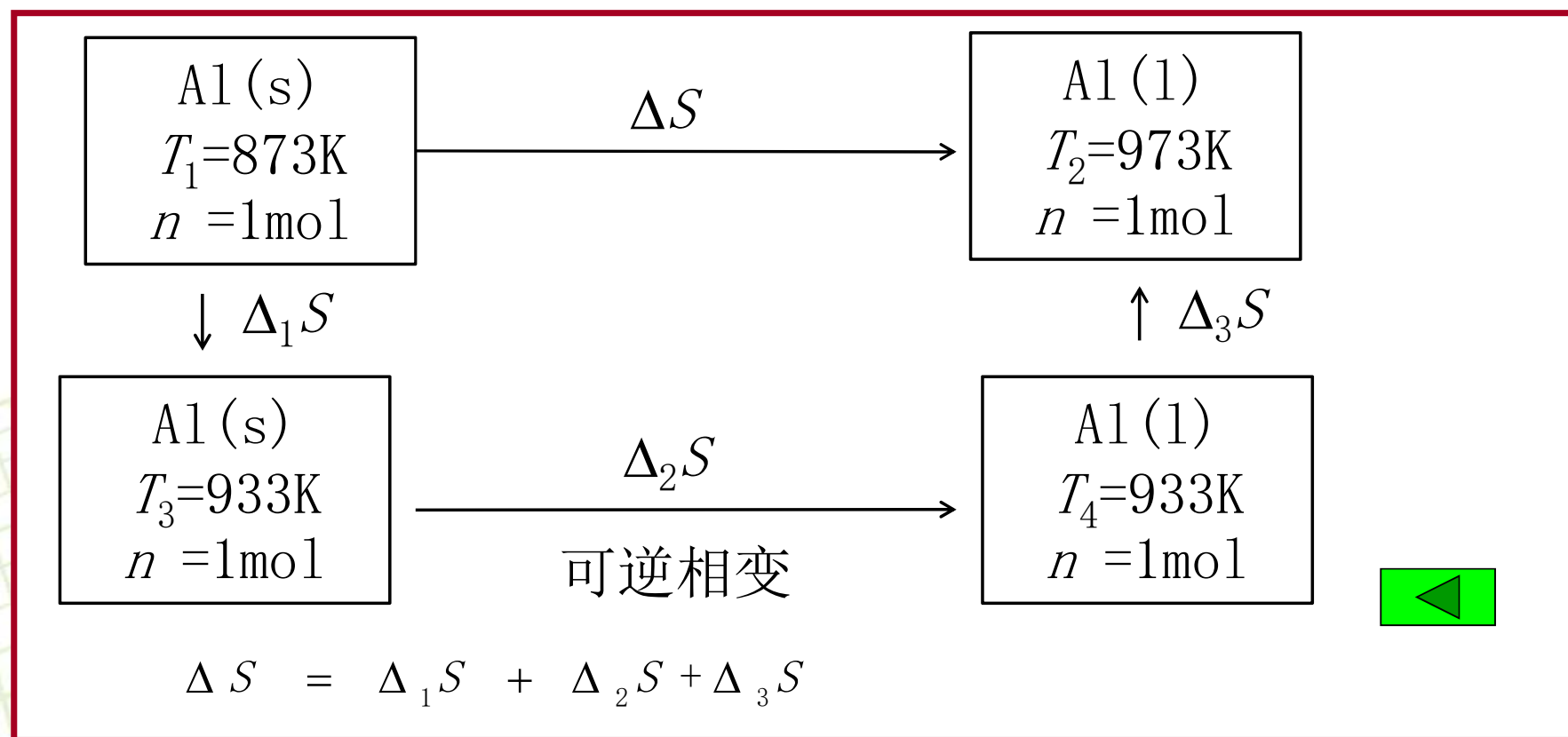
例：已知金属铝的熔点 T_f 为 933K，熔化热 $\Delta_{\text{fus}} H_m$ 为 $10619 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，若其固态和液态时的摩尔恒压热容 $C_{p, m}(s)$ 和 $C_{p, m}(l)$ 分别为 $32.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $34.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。有 1mol 铝从 873K 加热到 973K 时，求其熵变 ΔS 。



§ 3-7 热力学第二定律对相变化应用



三、单组份不可逆相变计算例题



§ 3-7 热力学第二定律对相变化应用



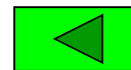
三、单组份不可逆相变计算例题

$$\Delta_1 S = nC_{p,m}(s) \ln \frac{T_3}{T_1} = 1 \times 32.8 \ln \frac{933}{873} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 2.18 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_2 S = \frac{n\Delta_{\text{fus}} H_m}{T_3} = \frac{1 \times 10619}{933} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 11.38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_3 S = nC_{p,m}(l) \ln \frac{T_2}{T_4} = 1 \times 34.3 \ln \frac{973}{933} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 1.44 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta_1 S + \Delta_2 S + \Delta_3 S = (2.18 + 11.38 + 1.44) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 15.00 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$



§ 3-7 热力学第二定律对相变化应用



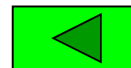
三、单组份不可逆相变计算例题

例：1mol、 -10°C 、101.325kPa的过冷水在、 -10°C 、101.325kPa条件下结为冰, 求此过程系统的 ΔS 、 ΔG 、环境的 $\Delta S(\text{环})$ 及整个隔离系统的 $\Delta S(\text{隔离})$ 。

已知冰在 0°C 时的熔化焓为 $\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m}}(273.15\text{K})=6020\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$,

冰的摩尔热容为 $C_{p,\text{m}}(\text{s})=37.6\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$,

水的摩尔热容为 $C_{p,\text{m}}(\text{l})=75.3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。



§ 3-7 热力学第二定律对相变化应用



三、单组份不可逆相变计算例题

$\text{H}_2\text{O}(l) 1\text{mol}$
 101.325kPa
 $T = 263.15\text{K}$

$\Delta S, \Delta H$

$\text{H}_2\text{O}(s) 1\text{mol}$
 101.325kPa
 $T = 263.15\text{K}$

$\downarrow \Delta_1 S, \Delta_1 H$

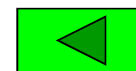
$\uparrow \Delta_3 S, \Delta_3 H$

$\text{H}_2\text{O}(l) 1\text{mol}$
 101.325kPa
 $T_1 = 273.15\text{K}$

$\Delta_2 S, \Delta_2 H$

可逆相变

$\text{H}_2\text{O}(s) 1\text{mol}$
 101.325kPa
 $T_1 = 273.15\text{K}$



$$\Delta S = \Delta_1 S + \Delta_2 S + \Delta_3 S \quad \Delta H = \Delta_1 H + \Delta_2 H + \Delta_3 H$$

§ 3-7 热力学第二定律对相变化应用



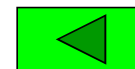
三、单组份不可逆相变计算例题

$$\Delta_1 S = nC_{p,m}(l) \ln \frac{T_1}{T} = 1 \times 75.3 \ln \frac{273.15}{263.15} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 2.81 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_2 S = \frac{n(-\Delta_{\text{fus}} H_m)}{T_1} = \frac{-1 \times 6020}{273.15} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -22.04 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_3 S = nC_{p,m}(s) \ln \frac{T}{T_1} = 1 \times 37.6 \ln \frac{263}{273} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -1.40 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta_1 S + \Delta_2 S + \Delta_3 S = (2.81 - 22.04 - 1.40) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -20.63 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$



§ 3-7 热力学第二定律对相变化应用



三、单组份不可逆相变计算例题

$$\Delta_1 H = nC_{p,m}(l)(T_1 - T) = 1 \times 75.3(273.15 - 263.15)\text{J} = 753\text{J}$$

$$\Delta_2 H = nC_{p,m}(s)(T - T_1) = 1 \times 37.6(263.15 - 273.15)\text{J} = -376\text{J}$$

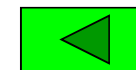
$$Q_p = \Delta H = \Delta_1 H + \Delta_2 H + \Delta_3 H = (753 - 376 - 6020)\text{J} \cdot \text{K}^{-1} = -5643\text{J}$$

$$\Delta S(\text{环}) = -Q / T(\text{环}) = -(-5643 / 263.15)\text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 21.44\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S(\text{隔离}) = \Delta S + \Delta S(\text{系}) = 0.81\text{J} \cdot \text{K}^{-1} > 0, \therefore \text{原系统不可逆, 隔离系统自发}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = [-5643 - 263.15(-20.63)]\text{J} = -214.2\text{J}$$

$$\text{恒温、恒压、} W' = 0, \quad \Delta G < 0 \quad \therefore \text{自发}$$

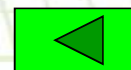


§ 3-7 热力学第二定律对相变化应用



三、单组份不可逆相变计算例题

已知：100℃水的蒸发热 $40.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。计算：
1mol、100℃、101.325kPa的水，恒温100℃向真空
蒸发至100℃，101.325kPa水蒸气过程的 Q ， W ， ΔU ，
 ΔH ， ΔS ， ΔG 。



§ 3-7 热力学第二定律对相变化应用



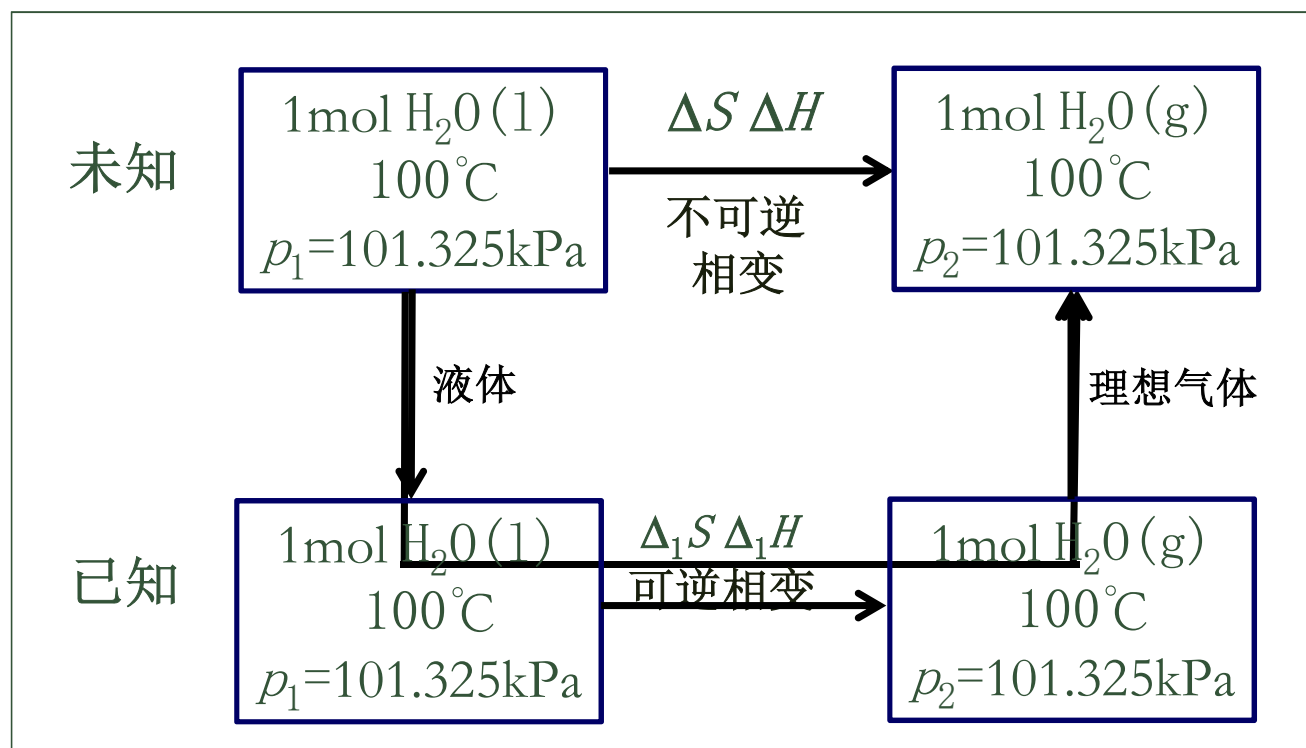
分析

三、单组份不可逆相变计算例题

两个过程：

① 100°C 、 101.325kPa 的水向真空蒸发至 100°C ， 101.325kPa 水蒸气

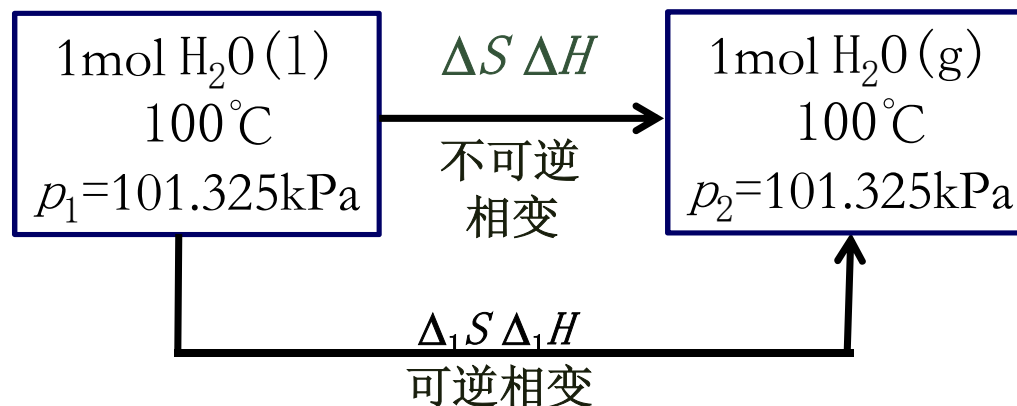
② 100°C 水的蒸发热：有一个可逆过程



§ 3-7 热力学第二定律对相变化应用



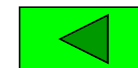
三、单组份不可逆相变计算例题



$$\Delta H = \Delta_1 H = n \Delta_{\text{vap}} H_m, \quad \Delta S = \Delta_1 S = \Delta_1 H / T$$

$$\Delta G = \Delta_1 G = 0, \quad \Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - nRT$$

原过程： $W = 0, Q = \Delta U$



§ 3-7 热力学第二定律对相变化应用



三、单组份不可逆相变计算例题

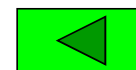
例：

已知：-5℃固态苯的饱和蒸气压为2.28kPa，

1mol、-5℃过冷液态苯在 $p = 101.325\text{kPa}$ 下凝固时 $\Delta S_m = -35.46\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，放热 $9860\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

求：-5℃液态苯的饱和蒸气压。

（设苯蒸气为理想气体。）



§ 3-7 热力学第二定律对相变化应用

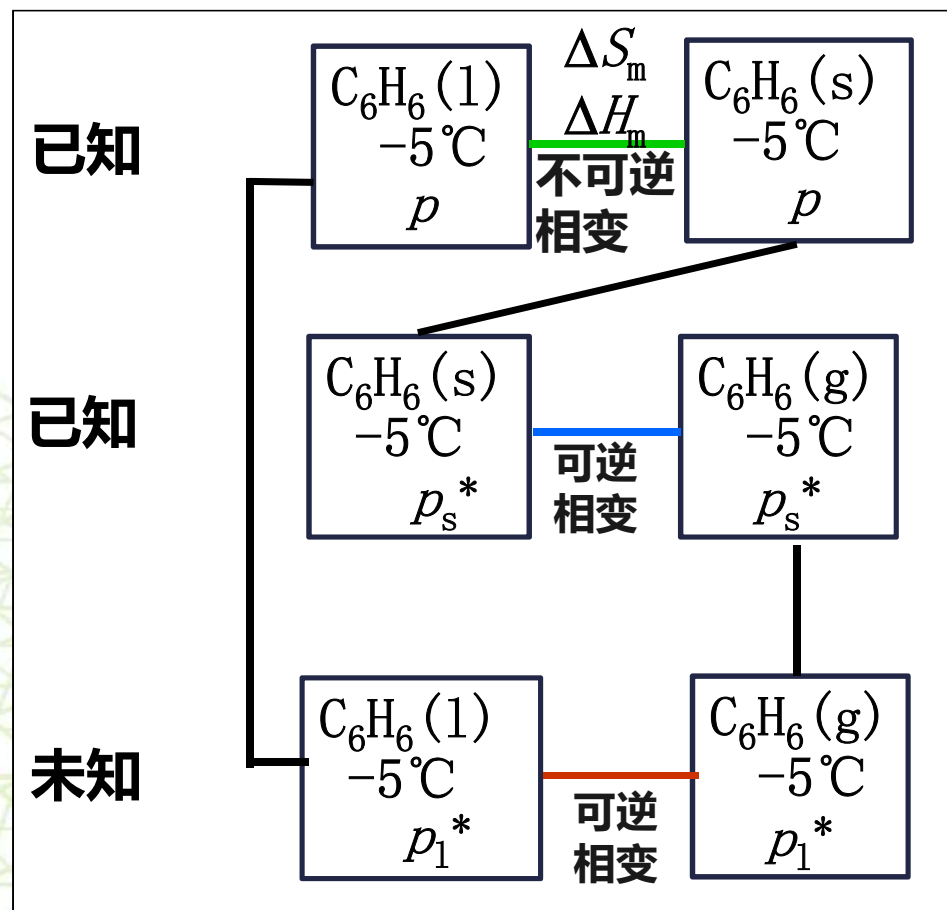
不可逆相变计算例题

● 例题分析:

① -5°C 过冷液态苯在 101.325 kPa 下凝固时 $\Delta S_{\text{m}} = -35.46\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 放热 $9860\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$

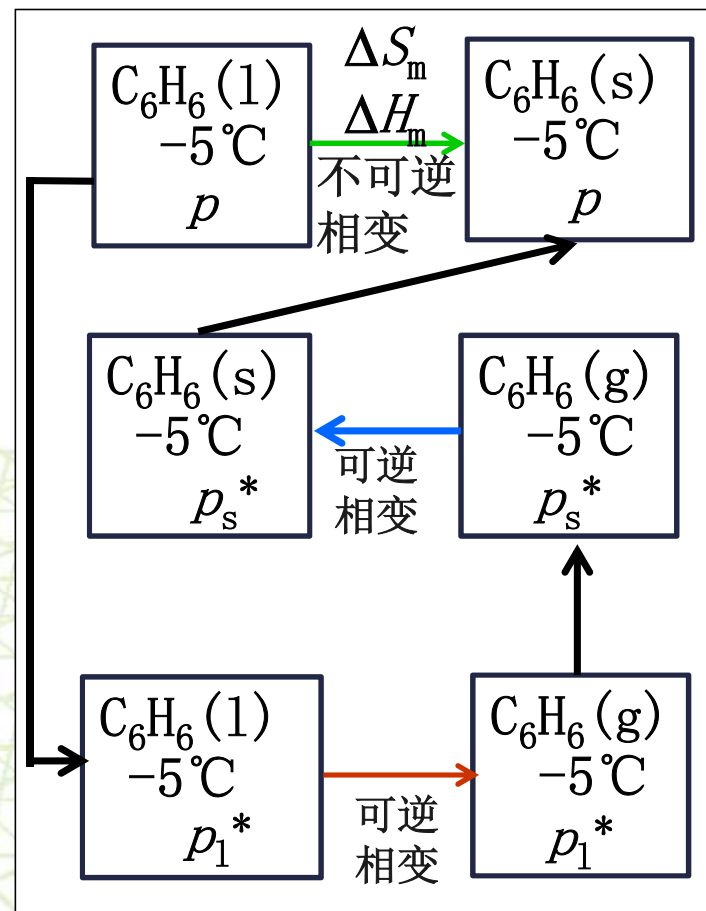
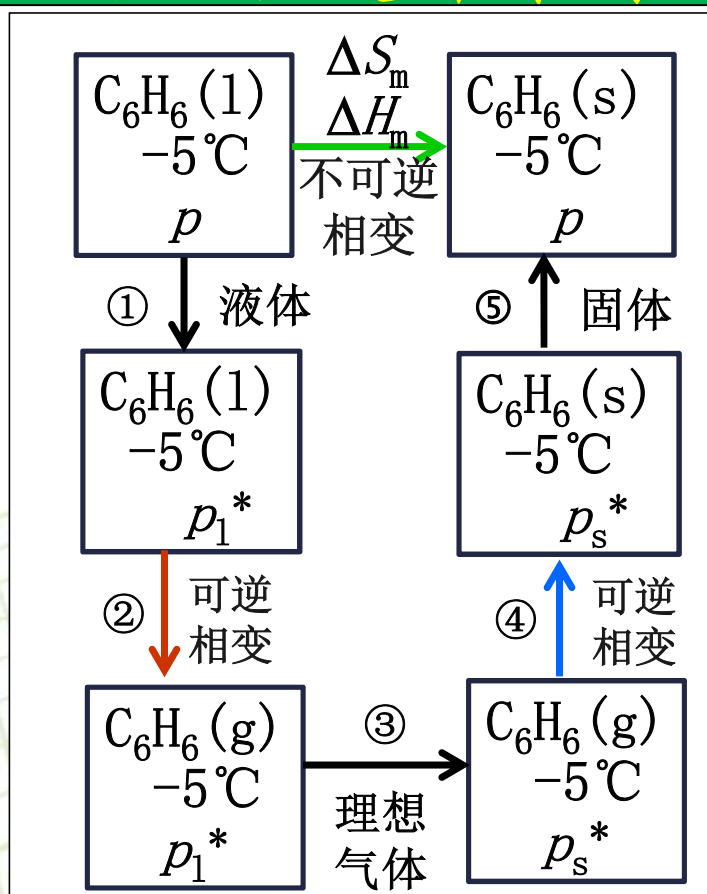
② -5°C 固态苯的饱和蒸气压为 2.28 kPa 。

③ 求 -5°C 液态苯的饱和蒸气压。



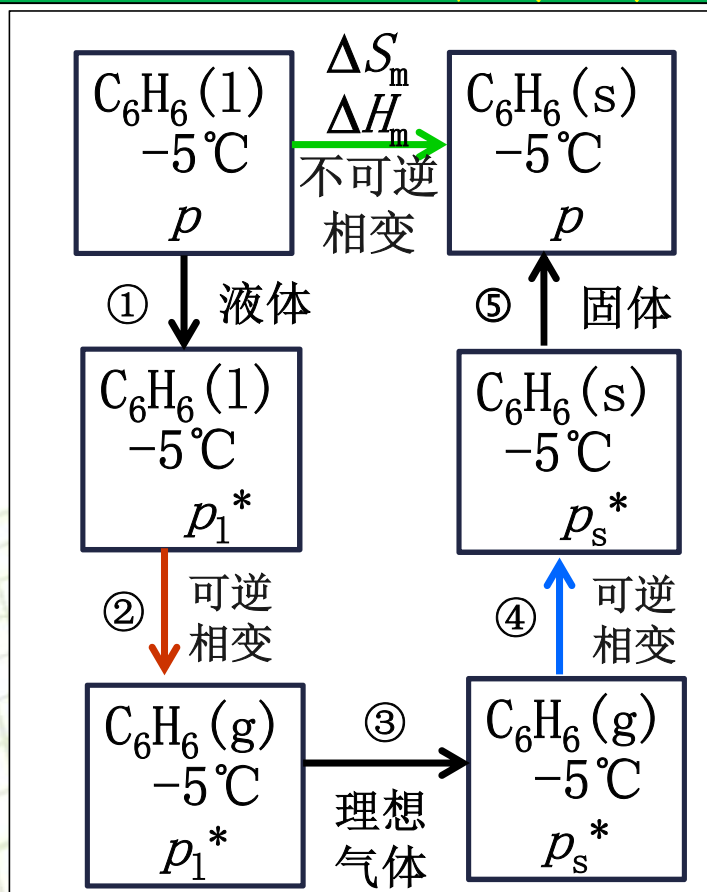
§ 3-7 热力学第二定律对相变化应用

不可逆相变计算例题



§ 3-7 热力学第二定律对相变化应用

不可逆相变计算例题



$$Q_m = \Delta H_m = \Delta_1 H_m + \Delta_2 H_m + \Delta_3 H_m + \Delta_4 H_m + \Delta_5 H_m$$

$$\Delta S_m = \Delta_1 S_m + \Delta_2 S_m + \Delta_3 S_m + \Delta_4 S_m + \Delta_5 S_m$$

$$\textcircled{1} \quad \Delta_1 H_m \approx 0, \Delta_1 S_m \approx 0$$

$$\textcircled{5} \quad \Delta_5 H_m \approx 0, \Delta_5 S_m \approx 0$$

$$\textcircled{2} \quad \Delta_2 S_m = \frac{\Delta_2 H_m}{T}, \quad \textcircled{4} \quad \Delta_4 S_m = \frac{\Delta_4 H_m}{T}$$

$$\textcircled{3} \quad \Delta_3 H_m = 0, \quad \Delta_3 S_m = -R \ln(p_s^* / p_1^*)$$

$$Q_m = \Delta H_m = \Delta_2 H_m + \Delta_4 H_m$$

$$\Delta S_m = \frac{Q_m}{T} - R \ln(p_s^* / p_1^*)$$

$$-35.46 = -9860 / 268 + 8.315 \ln(p_1^* / 2.28 \text{ kPa})$$

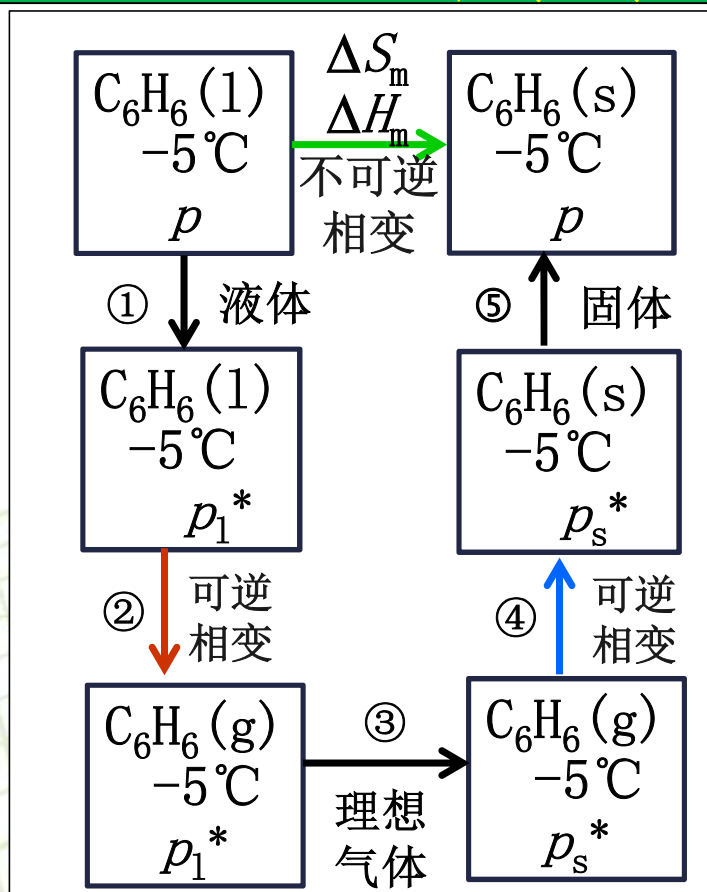
$$p_1^* = 2.67 \text{ kPa}$$



§ 3-7 热力学第二定律对相变化应用



不可逆相变计算例题



方法二:

$$\Delta G_m = \Delta_1 G_m + \Delta_2 G_m + \Delta_3 G_m + \Delta_4 G_m + \Delta_5 G_m$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m + T \Delta S = Q_m + T \Delta S$$

液、固体: ① $\Delta_1 G_m = \int V_m(1) dp \approx 0$, ⑤ $\Delta_5 G_m \approx 0$

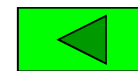
可逆相变: ② $\Delta_2 G_m = 0$, ④ $\Delta_4 G_m = 0$

$$\textcircled{3} \Delta_3 G_m = -T_3 \Delta_3 S_m = RT \ln(p_s^* / p_1^*)$$

$$\Delta G_m = \Delta_3 G_m = RT \ln(p_s^* / p_1^*) = Q_m + T \Delta S$$

$$8.314 \times 268 \ln(2.28 \text{ kPa} / p_1^*) = -9860 + 268(-35.46)$$

$$p_1^* = 2.67 \text{ kPa}$$



第三章热力学第二定律



§ 3-8热力学基本方程与热力学证明方法

一、热力学基本方程

二、麦克斯韦关系式

三、热力学基本方程其它导出式

四、其它常用基本公式

五、证明热力学公式的一般方法

六、热力学证明应用例题

第三章

§ 3-8热力学基本方程与热力学证明方法



一、热力学基本方程

热力学基本方程导出（“热一”和“热二”的结合）

由热力学第一定律：封闭系统 $dU = \delta Q + \delta W$

对可逆、 $W' = 0$ 的过程： $dU = \delta Q_r + \delta W_r(\text{体}) = \delta Q_r - p dV$

由热力学第二定律： $dS = \delta Q_r / T$, $\delta Q_r = T dS$

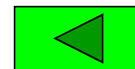
热力学第一定律与热力学第二定律结合： $dU = T dS - p dV$

$dU = T dS - p dV$, 适用于封闭系统可逆、 $W' = 0$ 的过程。

U 是状态函数，纯 pVT 变化过程全微分只有一种形式

（此公式适用于封闭系统纯 pVT 变化任意过程）

推导中限定条件就是公式的适用条件，但缩小范围可以去除部分条件。



§ 3-8 热力学基本方程与热力学证明方法



一、热力学基本方程

“热一”和“热二”的结合得到：

$$dU = TdS - pdV \quad (1)$$

$H = U + pV$, $dH = dU + pdV + Vdp$, 带入(1)得到: $dH = TdS + Vdp \quad (2)$

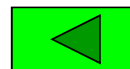
$A = U - TS$, $dA = dU - TdS - SdT$, 带入(1)得到: $dA = -SdT - pdV \quad (3)$

$G = A + pV$, $dG = dA + pdV + Vdp$, 带入(3)得到: $dG = -SdT + Vdp \quad (4)$

这四个公式被称为热力学基本方程

适用条件：①封闭系统、可逆、 $W' = 0$ 的过程，

或②封闭系统纯 pVT 变化任意过程。



§ 3-8 热力学基本方程与热力学证明方法



二、麦克斯韦关系式

高等数学公式：若 $dz = Ndx + Mdy$ 为全微分，则：
$$\left(\frac{\partial N}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial M}{\partial x}\right)_y$$

由 $dU = TdS - pdV$ 得：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

由 $dA = -SdT - pdV$ 得：

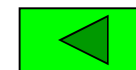
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

由 $dH = TdS + Vdp$ 得：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p$$

由 $dG = -SdT + Vdp$ 得：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$



§ 3-8 热力学基本方程与热力学证明方法



三、热力学基本方程的其它导出式

由 $dU = TdS - pdV$ 得: $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p$

由 $dH = TdS + Vdp$ 得: $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$

由 $dA = -SdT - pdV$ 得: $\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p$

由 $dG = -SdT + Vdp$ 得: $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$

§ 3-8热力学基本方程与热力学证明方法



四、其它常用基本公式

1. 热容定义:

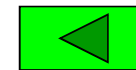
$$nC_{V,m} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad \because dU = TdS - pdV \therefore \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

$$nC_{p,m} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad \because dH = TdS + Vdp \therefore \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

2. 常用数学公式

设: $z = f(x, y)$, 则: $dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$, $0 = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = - \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x, \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y = -1$$



§ 3-8 热力学基本方程与热力学证明方法



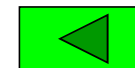
四、其它常用基本公式

2. 常用数学公式

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1, \text{ 或 } \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}$$

$$\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x^{-1}$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_y \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_y$$



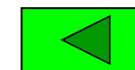
§ 3-8 热力学基本方程与热力学证明方法



五、热力学证明常用方法

1. 一般热力学证明顺序

- ①先将含有 U 、 H 、 A 、 G 等的导数式转化为只含 p 、 V 、 T 、 S 、 C_V 、 C_p 的等式
- ②再将含有 S 转化为只含 p 、 V 、 T 、 C_V 、 C_p 的等式
- ③整理、化简。



§ 3-8热力学基本方程与热力学证明方法



五、热力学证明常用方法

2. 一般转换 U 、 H 、 A 、 G 常用方法。

①用热力学基本方程

例如 U : $dU = TdS - pdV$, 则有: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$

例如 H : $dH = TdS + Vdp$, 则有: $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V$

②用热容定义: $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V = nC_{V,m}$, $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p = nC_{p,m}$

§ 3-8热力学基本方程与热力学证明方法



五、热力学证明常用方法

③用 H 、 A 、 G 定义相互转化:

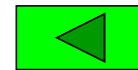
例如: $H = U + pV$, 则:
$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

④利用数学关系式替换角标转化

(一般 U 、 A 设成 TV 的函数, H 、 G 设成 Tp 的函数。)

例如: $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$ 转化成 $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, 设 $U = f(T, V)$, 则:
$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

$$\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$



§ 3-8 热力学基本方程与热力学证明方法



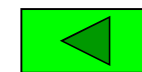
五、热力学证明常用方法

3. 消去 S 有三种情况：

① S 与 T 上角关系用麦克斯韦关系式：
$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

② S 与 T 上下关系用热容定义：
$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{nC_{V,m}}{T}, \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{nC_{p,m}}{T}$$

③ 没有 T 加中间变量 T ：
$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V, \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$$



§ 3-8 热力学基本方程与热力学证明方法



六、热力学证明应用例题

1. 导出 $C_{V,m}$ 为常数时理想气体熵变计算公式

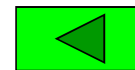
$$\Delta S = n C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1}$$

设: $S = f(T, V)$, 则: $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$ $\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{n C_{V,m}}{T}$ $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$

理想气体: $p = \frac{nRT}{V}$, $\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{nR}{V}$ $\therefore dS = \frac{n C_{V,m}}{T} dT + \frac{nR}{V} dV$

两边积分: $\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{V,m}}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR}{V} dV$

$$\Delta S = n C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + n R \ln \frac{V_2}{V_1}$$



§ 3-8 热力学基本方程与热力学证明方法



六、热力学证明应用例题

2. 导出 $C_{V,m}$ 为常数时理想气体熵变计算公式

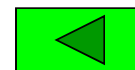
$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{p_2}{p_1} + nC_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1}$$

设: $S = f(p, V)$, 则: $dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p dV$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{nC_{V,m}}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{nC_{p,m}}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p$$

$$pV = nRT, \quad T = \frac{pV}{nR}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \frac{V}{nR}, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_p = \frac{p}{nR}$$

$$\therefore dS = \frac{nC_{V,m}}{T} \frac{V}{nR} dp + \frac{nC_{p,m}}{T} \frac{p}{nR} dV = \frac{nC_{V,m}}{p} dp + \frac{nC_{p,m}}{V} dV$$



§ 3-8 热力学基本方程与热力学证明方法

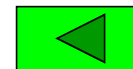


六、热力学证明应用例题

2. 对 $dS = \frac{nC_{V,m}}{p} dp + \frac{nC_{p,m}}{V} dV$, 两边积分 :

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nC_{V,m}}{p} dp + \int_{V_1}^{V_2} \frac{nC_{p,m}}{V} dV$$

$$\therefore \Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{p_2}{p_1} + nC_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1}$$



第三章热力学第二定律



§ 3-9 The second law in action: Real gases

一、真实气体 ΔU 计算

二、真实气体 ΔH 计算

三、真实气体 ΔS 计算

四、真实气体计算例题

第三章

§ 3-9 热力学第二定律对真实气体的应用



一、真实气体 ΔU 计算

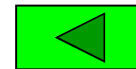
设: $U = f(T, V)$, 则: $dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = nC_{V,m}$$

$$dU = TdS - pdV \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$dU = nC_{V,m}dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]dV$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}dT + \int_{V_1}^{V_2} [T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p]dV$$



§ 3-9 热力学第二定律对真实气体的应用



二、真实气体 ΔH 计算

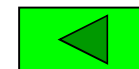
设: $H = f(T, p)$, 则: $dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = nC_{p,m}$$

$$dH = TdS + Vdp \quad \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$dH = nC_{p,m}dT + \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dp$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}dT + \int_{V_1}^{V_2} \left[V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] dp$$



§ 3-9 热力学第二定律对真实气体的应用



三、真实气体 ΔS 计算

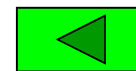
$$\text{设: } S = f(T, V), \text{ 则: } dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV = \frac{nC_{V,m}}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$
$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{nC_{V,m}}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad \therefore dS = \frac{nC_{V,m}}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m}}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

$$\text{设: } S = f(T, p) \text{ 还可以得到: } \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}}{T} dT - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

$$\text{设: } S = f(p, V) \text{ 还可以得到: } \Delta S = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nC_{V,m}}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \int_{V_1}^{V_2} \frac{nC_{p,m}}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV$$

$$\Delta A、\Delta G \text{ 用定义式计算: } \Delta A = \Delta U - \Delta(TS), \Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$$



§ 3-9 热力学第二定律对真实气体的应用

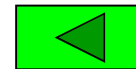


四、真实气体计算例题

例：若某气体状态方程为 $pV_m = RT + \alpha p$ 其中 α 为常数。

1. 判断该气体向绝热真空膨胀时 T 、 U 、 H 、 S 、 A 、 G 变大、变小还是不变。
2. 求该气体节流膨胀 ΔT 的表达式。
3. 求该气体绝热可逆膨胀时的过程方程。
4. 求该气体恒温可逆膨胀时 W_r 的表达式。

(设 $C_{V,m}$ 、 $C_{p,m}$ 为常数)



§ 3-9 热力学第二定律对真实气体的应用



四、真实气体计算例题

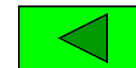
解：1. 绝热真空膨胀时： $Q = 0$ ， $W = 0$ ， $\Delta U = 0$ 。 $\therefore U$ 不变

$$T: \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = - \frac{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V}, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = nC_{V,m} \quad \therefore \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{-1}{nC_{V,m}} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$$

$$dU = TdS - pdV, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

$$p = \frac{RT}{V_m - \alpha} \quad \therefore \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V_m - \alpha} \quad \therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \frac{R}{V_m - \alpha} - p = 0$$

$$\therefore \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = 0 \quad \therefore T \text{ 不变}$$



§ 3-9 热力学第二定律对真实气体的应用



四、真实气体计算例题

解：1. 绝热真空膨胀时： $pV_m = RT + \alpha p$

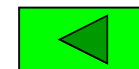
H : 可以用 $(\frac{\partial H}{\partial p})_U$ 或 $(\frac{\partial H}{\partial p})_T$ 判断，显然 $(\frac{\partial H}{\partial p})_T$ 更容易。但还有更容易的方法。

$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = p_2V_2 - p_1V_1 = n\alpha(p_2 - p_1) < 0, \therefore H \text{ 变小。}$$

S : 可以用 $(\frac{\partial S}{\partial p})_T$ 判断。直接判断更容易。绝热、自发， $\Delta S > 0, \therefore S$ 变大

$$A : \Delta A = \Delta U - \Delta(TS) = -T\Delta S < 0, \therefore A \text{ 变小}$$

$$G : \Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - T\Delta S < 0, \therefore G \text{ 变小}$$



§ 3-9 热力学第二定律对真实气体的应用



四、真实气体计算例题

解：2. 节流膨胀时： $\Delta H = 0$

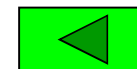
$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = n C_{p,m}, \quad \therefore \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = - \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \bigg/ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = \frac{-1}{n C_{p,m}} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$$

$$dH = TdS + Vdp, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad \therefore \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$V = \frac{nRT}{p} + n\alpha \quad \therefore \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p} \quad \therefore \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \frac{nR}{p} = n\alpha$$

$$\therefore \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{-n\alpha}{nC_{p,m}} = \frac{-\alpha}{C_{p,m}} \quad \therefore \quad \Delta T = \int_{T_1}^{T_2} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H dp = \frac{-\alpha}{C_{p,m}} (p_2 - p_1) > 0$$

$$\therefore \Delta T > 0$$



§ 3-9 热力学第二定律对真实气体的应用



四、真实气体计算例题

解：3. 绝热可逆膨胀时： $\Delta S = 0$

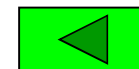
$$\text{设： } S = f(T, V), \text{ 得到： } dS = \frac{nC_{V,m}}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV = 0$$

$$p = \frac{nRT}{V - n\alpha} \therefore \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V - n\alpha} \quad \frac{nC_{V,m}}{T} dT + \frac{nR}{V - n\alpha} dV = 0$$

$$nC_{V,m} d \ln T + nR d(V - n\alpha) = 0, \therefore d \ln [T(V - n\alpha)^{R/C_{V,m}}] = 0$$

绝热可逆膨胀时该气体过程方程为： $T(V - n\alpha)^{R/C_{V,m}} = \text{常数}$

绝热可逆膨胀时 V 变大 $\therefore \Delta T < 0$



§ 3-9 热力学第二定律对真实气体的应用

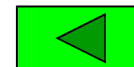


四、真实气体计算例题

4. 恒温可逆膨胀时:

$$W_r = \int_{V_1}^{V_2} -p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nR T}{V - n\alpha} dV$$

$$W_r = -nR T \ln \frac{V_2 - n\alpha}{V_1 - n\alpha}$$



第三章热力学第二定律



本章小结与学习指导 Learning instruction

- 本章介绍了热力学第二定律的文字表述和数学表达式；讨论了熵变、亥姆霍兹函数变、吉布斯函数变的计算及其在判断热力学过程方向和限度的作用；重点研究了热力学第二定律在纯 pVT 变化和纯组分相变化过程中的应用；继续深入讨论可逆过程特征。

第三章

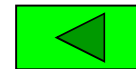
第三章热力学第二定律



本章小结与学习

1. 热力学第二定律

- 本章从自发过程的共同特征讨论了热力学第二定律的通用性。克劳修斯说法和开尔文说法是热力学第二定律的经典表述，用它能证明卡诺定理。
- 由卡诺热机效率、卡诺定理及其推论引出了状态函数熵，建立了热力学第二定律数学表达式，即克劳修斯不等式。该式直接能判断过程是否可逆。



第三章热力学第二定律



本章小结与学习

2. 熵、亥姆霍兹函数和吉布斯函数

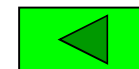
- 熵是最基本的热力学函数之一，是系统混乱度的函数。
- 亥姆霍兹函数和吉布斯函数是人为定义的、没有明确的物理意义，完全是为了应用上的方便。
- 它们的定义式分别为：

$$dS = \delta Q_r / T, \quad A = U - TS, \quad G = H - TS = A + pV = U + pV - TS$$

都是状态函数广延性质，具有状态函数所有特征。

- 在特定条件下，它们的变化量与热和功的关系为：

$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T}, \quad \Delta_T A = W_r, \quad \Delta_{T,p} G = W_r'$$



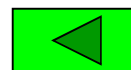
第三章热力学第二定律

本章小结与学习



3. 自发过程与可逆过程

- 自然界中一切宏观自发过程均为热力学不可逆过程。在没有外界影响的条件下，不可逆过程总是向着平衡态方向进行。
- 在无限接近平衡态下系统发生的变化过程为可逆过程。判断过程方向和限度，与确定过程是否可逆是一致的。
- 有了可逆过程的概念，才能讨论过程的最大功和热机最大效率问题，才能计算系统的熵变。
- 隔离系统发生的过程都是自发过程是不可逆的，隔离系统的可逆过程就是平衡状态



第三章热力学第二定律



本章小结与学习

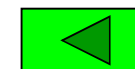
4. 本章有关计算

(1) 计算 ΔS 、 ΔA 及 ΔG 的通式

$$\Delta S = \int_1^2 \delta Q_r / T, \quad \Delta A = \Delta U - \Delta(T_2 S_2 - T_1 S_1), \quad \Delta G = \Delta H - \Delta(T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

(2) 理想气体纯 pVT 变化过程 ΔS 计算

$$\Delta_1^2 S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m}}{T} dT + nR \ln \frac{V_2}{V_1}, \text{ 当 } C_{V,m} \text{ 为常数时 : } \Delta_1^2 S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$
$$\Delta_1^2 S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1}, \quad \Delta_1^2 S = nC_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{V,m} \ln \frac{p_2}{p_1}$$



第三章热力学第二定律



本章小结与学习

(3) 理想气体绝热可逆过程方程为: $\Delta S = 0$

$$\Delta S_m = C_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{V_2}{V_1} = 0$$

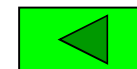
$$\Delta S_m = C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{p_2}{p_1} = 0$$

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

(4) 理想气体恒温过程

$$\Delta U = \Delta H = 0, \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\Delta A = \Delta G = -T \Delta S = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$



第三章热力学第二定律



本章小结与学习

(5) 理想气体混合过程

- 不同种气体:

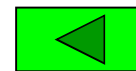
$$\Delta S (\text{混合}) = \sum_B \Delta S_B = \sum_B \left[n C_{V,m} (B) \ln (T_2 / T_{B1}) + n R \ln (V_2 / V_{B1}) \right]$$

- 同种气体 (由不同始态到达相同终态):

$$\Delta S (\text{混}) = \sum \Delta S'_B = \sum \left[n'_B C_{p,m} \ln (T_2 / T'_{B1}) - n' R \ln (p_2 / p'_{B1}) \right]$$

(6) 凝聚相纯 pTV 变化过程:

忽略压力影响、忽略体积和体积影响: $\Delta S \approx \int_{T_1}^{T_2} \frac{n C_{p,m}}{T} dT$



恒温过程: $\Delta S \approx 0, \Delta A = \int_{V_1}^{V_2} -p dV \approx 0, \Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V dp \approx 0$

第三章热力学第二定律



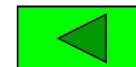
本章小结与学习

(7) 可逆相变过程:

$$\Delta S = n \Delta_{\text{相变}} H_{\text{m}}(T) / T, \quad \Delta G = 0, \quad \Delta A = -p \Delta V$$

(8) 不可逆相变过程

- 不可逆相变过程 ΔS 、 ΔA 、 ΔG 的计算, 要用设计过程的方法。
- 设计一个过程多步、有计算公式的过程, 该过程一般由纯 pVT 变化和可逆相变组成。



第三章热力学第二定律



本章小结与学习

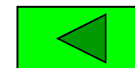
(9) 真实气体纯 pVT 变化过程 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 计算:

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} dT + \int_{V_1}^{V_2} [T(\frac{\partial p}{\partial T})_V - p] dV$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} dT + \int_{V_1}^{V_2} [V - T(\frac{\partial V}{\partial T})_p] dp$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m}}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} (\frac{\partial p}{\partial T})_V dV$$

ΔA 、 ΔG 的计算可用通式。



第三章热力学第二定律



本章小结与学习指导

5. 系统变化过程的方向和限度的判据

(1) 克劳修斯不等式:

$$\Delta_1^2 S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T(\text{环})} \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}, \text{微小变化过程: } dS \geq \frac{\delta Q}{T(\text{环})} \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$$

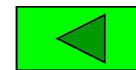
(2) 熵判据:

① 封闭系统绝热过程

$$\Delta_1^2 S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T(\text{环})} \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}, \text{微小过程: } dS \geq \frac{\delta Q}{T(\text{环})} \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$$

② 隔离系统

$$\Delta_1^2 S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T(\text{环})} \begin{matrix} \text{不可逆} & \text{自发} \\ \text{可逆} & \text{平衡} \end{matrix}, \text{微小过程: } dS \geq \frac{\delta Q}{T(\text{环})} \begin{matrix} \text{不可逆} & \text{自发} \\ \text{可逆} & \text{平衡} \end{matrix}$$



第三章热力学第二定律



本章小结与学习指导

(3) 亥姆霍兹函数判据:

① 封闭系统、恒温过程

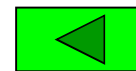
$$\Delta A \leq W \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}, \text{微小过程: } dA \leq \delta W \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$$

② 封闭系统、恒温恒容过程

$$\Delta A \leq W' \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}, \text{微小过程: } dA \leq \delta W' \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$$

③ 封闭系统、恒温恒容且 $W' = 0$ 过程

$$\Delta A \leq 0 \begin{matrix} \text{不可逆 自发} \\ \text{可逆 平衡} \end{matrix}, \text{微小过程: } dA \leq 0 \begin{matrix} \text{不可逆 自发} \\ \text{可逆 平衡} \end{matrix}$$



第三章热力学第二定律



本章小结与学习指导

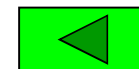
(4) 吉布斯函数判据:

对恒温、恒压过程:

$$\Delta G \leq W' \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}, \text{微小过程: } dG \leq \delta W' \begin{matrix} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{matrix}$$

对恒温、恒压且 $W'=0$ 过程:

$$\Delta G \leq 0 \begin{matrix} \text{不可逆 自发} \\ \text{可逆 平衡} \end{matrix}, \text{微小过程: } dG \leq 0 \begin{matrix} \text{不可逆 自发} \\ \text{可逆 平衡} \end{matrix}$$



第三章热力学第二定律



本章小结与学习指导

6. 热力学基本方程与热力学证明方法

(1) 热力学基本方程式

① 热力学基本方程式

$$dU = TdS - pdV, \quad dH = TdS + Vdp, \quad dA = -SdT - pdV, \quad dG = -SdT + Vdp$$

封闭系统、可逆、 $W' = 0$ 的过程，或封闭系统纯 pVT 变化任意过程。

② 麦克斯韦关系式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

第三章热力学第二定律



本章小结与学习指导

③热力学基本方程的其它导出式

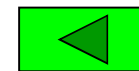
$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -p, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = V$$

$$\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T = -p, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

(2) 热力学推导其它常用公式

①热容定义 $nC_{V,m} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$, $nC_{p,m} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$

②数学公式 设: $z = f(x, y)$, 则: $dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy$



第三章热力学第二定律



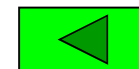
本章小结与学习指导

②数学公式

循环公式: $\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1$, 或 $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\frac{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y}$

倒数公式: $\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x^{-1}$

加中间变量: $\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial T}\right)_y \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_y$



物理化学 I



第三章先讲到这里
下次课再见!

作业:



第三章