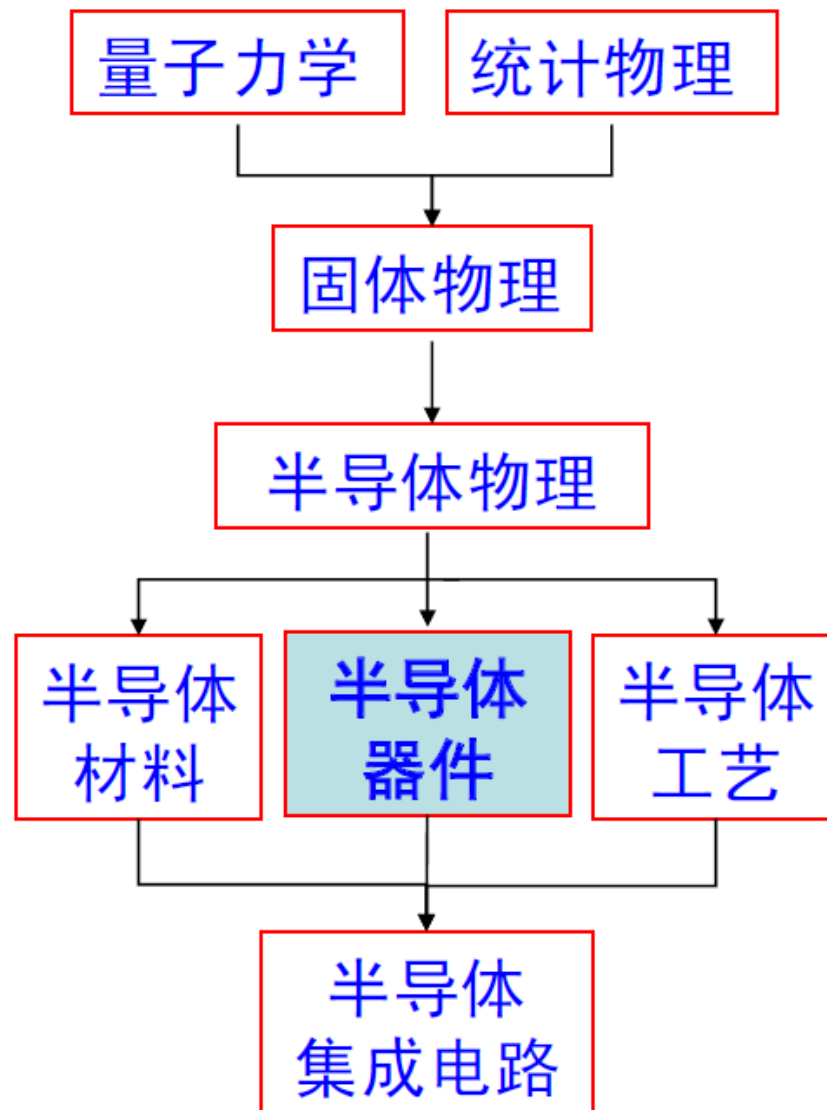


# 热力学与统计物理

## 课程简介

- 课程性质：专业基础必修课
- 学分：2
- 时间：周三（3，4）周五（3，4）
- 教室：3教313 （网络）
- 课程考核：平时20%（考勤+作业），期末80%

# 本课程介绍



# 参 考 书 目

1. 王竹溪, 热力学简程, 人民教育出版社.
2. 王竹溪, 统计物理学导论, 人民教育出版社.
3. 汪志诚, 热力学. 统计物理, 高等教育出版社.
4. 苏汝铿, 统计物理学, 复旦大学出版社.
5. A. Г. 萨莫洛维奇, 热力学与统计物理学.  
人民教育出版社.
6. F. Mandl, 统计物理学, John Wiley & Sons; 中译本: 人民教育出版社.
7. W. 顾莱纳, L. 奈斯, H. 斯托克著, 热力学与统计力学, Sphnger-Verlag New York; 中译本: 北京大学出版社

# 热力学与统计物理学

## 在宏观理论方面 特点

- ①完全不考虑微观结构。
- ②物理量可以直接测量。
- ③全部理论支柱是热力学定律。
- ④可靠和普遍的，不能揭示热现象的本质

## 在微观理论方面 特点

- ①以物质由微观粒子组成为出发点，运动规律作出一定的假设
- ②目的是根据微观粒子的运动来解释物质的宏观性质，不是预言微观粒子的个体行动，而在于它的集体表现。
- ③物理量一般不能直接测量
- ④用统计方法，宏观量-----统计平均值 能揭示热现象的本质<sup>4</sup>

# 热力学与统计物理学

## 热力学

关于热运动的**宏观**理论

①根据热力学的三个定律及演绎、推论、解释各种物质在平衡态的性质， 是以实验（直接观测）为基础的。

## 统计物理学

关于热运动的**微观**理论

①统计物理学从物质是由大量的分子和原子组成这一事实出发，把宏观性质作为微观量的统计平均值，来解释热现象，解释物质的宏观性质。

# 热力学与统计物理学

## 热力学

关于热现象的宏观理论

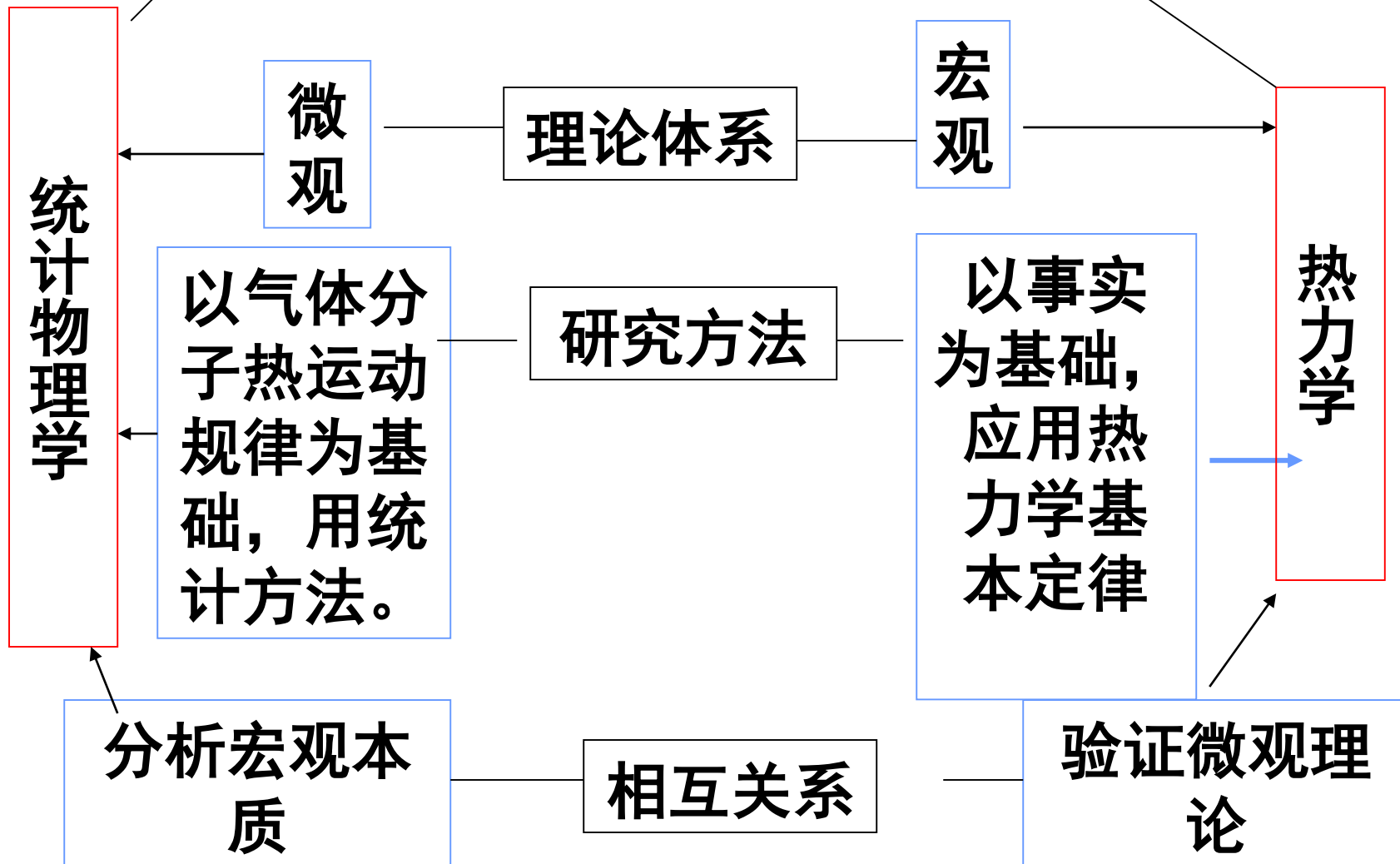
②采取宏观描述方法，根据实验确定的**基本规律**，运用逻辑推理(运用数学) 来研究热力学系统的规律

## 统计物理学

关于热现象的微观理论

②采取微观描述方法，从物质的微观结构出发，运用**统计方法**来研究热力学系统的规律

# 研究物质热现象、热运动的学科



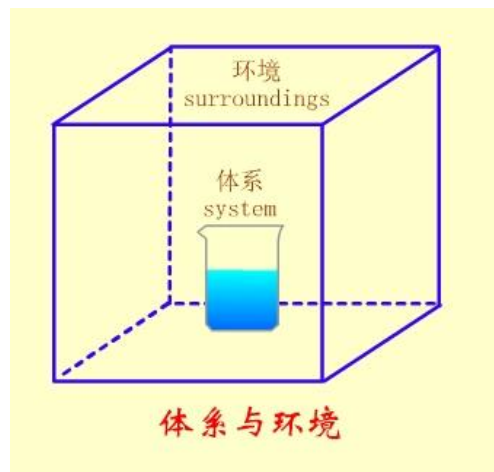
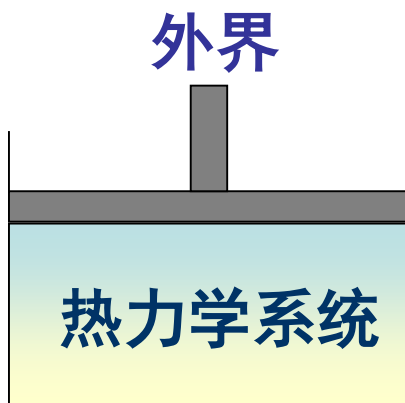
# 第一章 热力学的基本规律

## § 1.1 热力学系统的平衡状态及其描述

### 一、系统和外界

系统：由大量微观粒子（分子和其他粒子）组成研究的对象。

外界：与热力学系统相互作用的周围环境。



热力学系统与外界之间  
通过**做功**，**热传递**和**粒子交换**而相互联系。

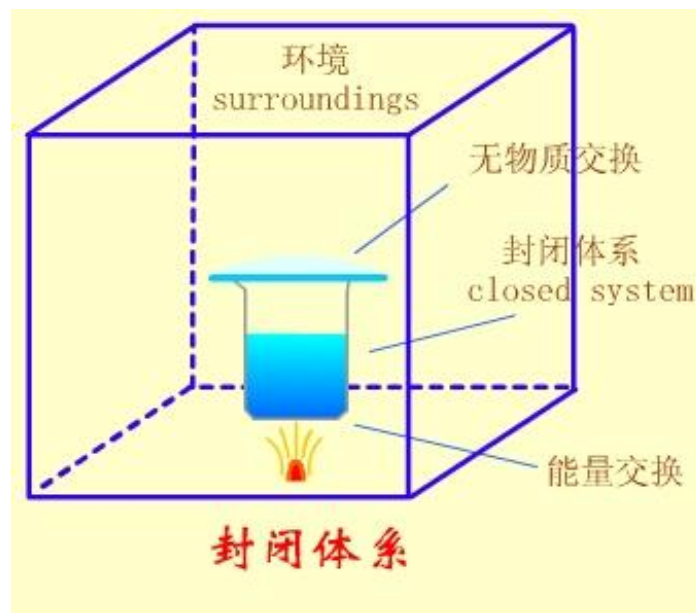
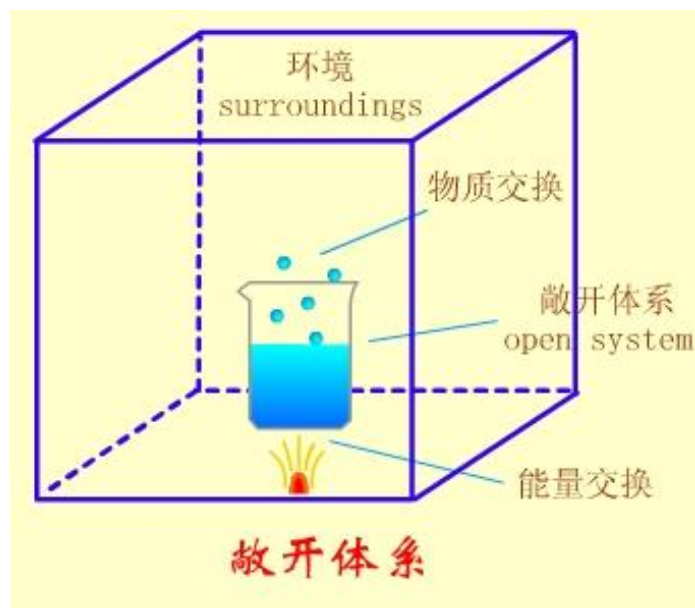


# 1. 系统分类

## 按热力学系统与外界关系分类

### 1) 开放体系（开系）

体系与环境之间既有物质交换，又有能量交换。

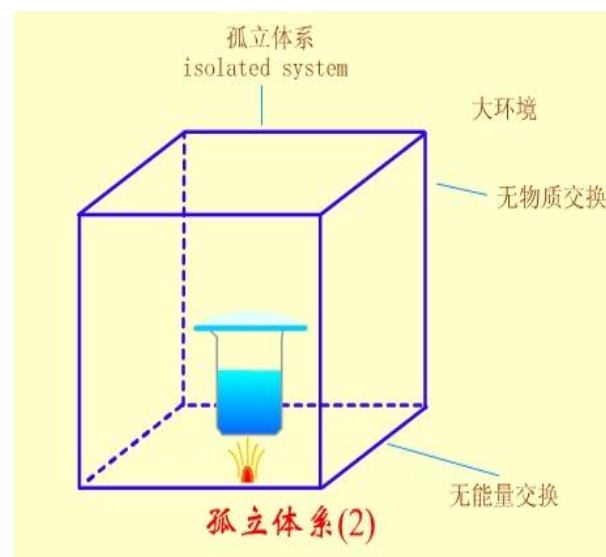
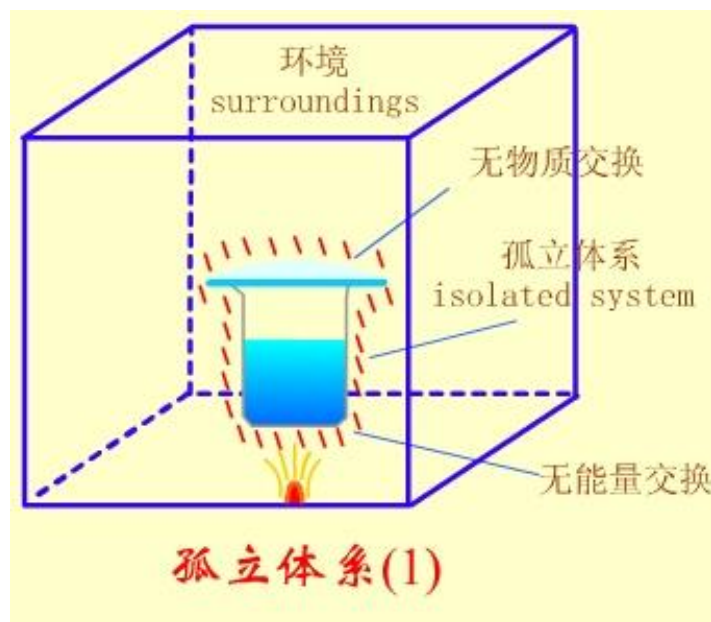


### 2) 封闭体系（闭系）

体系与环境之间无物质交换，但有能量交换。

### 3) 孤立体系（孤立系）

体系与环境之间既无物质交换，又无能量交换，故又称为隔离体系。有时把封闭体系和体系影响所及的环境一起作为孤立体系来考虑。



注意：①理想的 极限的 概念

②在热力学和统计物理学基本原理表达中有特殊位置

## 2、界面

**绝热壁与透热壁：**理想的绝热壁不允许任何热量以任何方式（传导、对流、辐射）通过。

与**绝热壁相反**，允许热量传递，金属是良热导体，金属壁可以作为理想的**透热壁**。

**孤立壁：**孤立系统的界面，阻止系统与环境之间的一切相互作用的发生，指功和热，那么功，

**刚性壁：**系统和环境不能交换机械功，壁是刚性的，刚性壁不允许发生位移，不能发生任何形状或体积的变化。

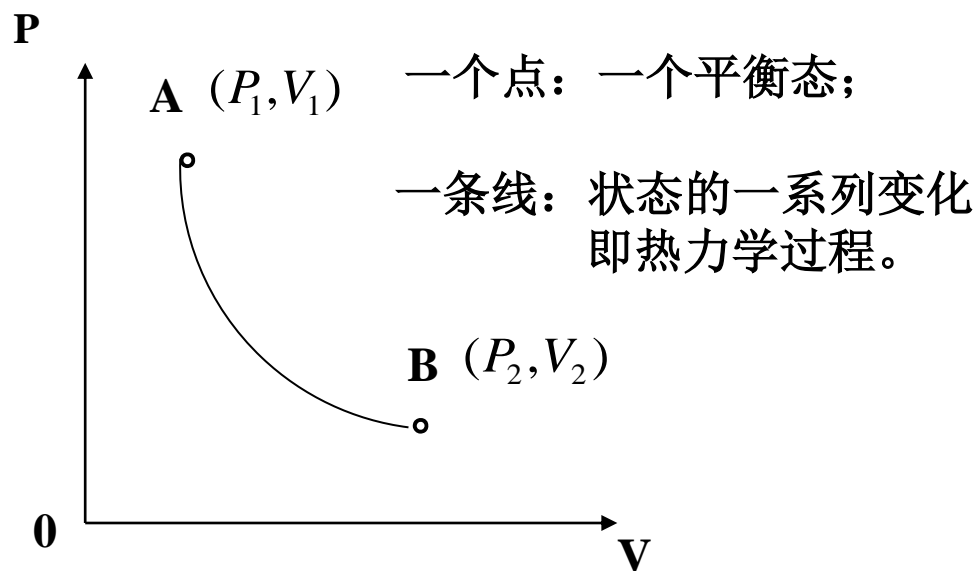
## 根据物质的物理化学性质划分系统：

- ①组元：一种能单独稳定存在的化学均匀物质
- ②单元系：系统仅由一种化学组分组成称为单元系。
- ③多元系：有两个以上组元组成的系统。
- ④单相系：只有一个相的系统。
- ⑤复相系：有两个以上的相，几个相共存的系统。

## 二、热力学平衡态

热力学系统不受外界影响的条件下，宏观性质不随时间变化的状态，这样的状态称为热力学平衡态，简称平衡态。

### 平衡态的特点

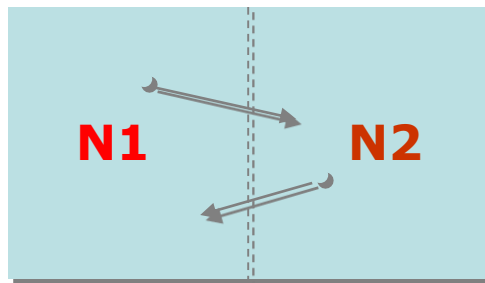


- ①系统的宏观性质处处一致，均匀系。
- ②宏观物理量不随时间变化平衡态下系统的宏观量具有确定的值；
- ③热力学平衡是一种动态平衡。（不是一切都静止的状态）

## 动态平衡

处在平衡态的大量分子仍在作热运动，而且因为碰撞，每个分子的速度经常在变，但是系统的宏观量不随时间改变

粒子数是宏观量



## 涨落

平衡态时的粒子数只不过是大量分子的时间平均值，任一时刻粒子数与平均值的差值称作涨落

## 三、状态参量

1. 状态参量：描述热力学系统平衡态的宏观性质的物理量。

①几何参量 如：体积、面积

②力学参量 如：压强、表面张力

③化学参量 如：化学组分的质量和摩尔数

④电磁参量 如：电动势

⑤温度  $T$

### 三、状态参量

①**宏观量** 从整体上描述系统的状态量，一般可以直接测量。

按是与否与系统本身的质量有关，可分为强度量和广延量

◆**广延量** 它的数值与体系的物质的量成正比，如体积、质量、内能等----可以累加。

广延量是状态变化的**被动因素**。

◆**强度量**：与体系的质量无关，它的数值取决于体系自身的特点，如压强、温度等----不可累加。  
强度量是引起系统状态变化的**主动因素**。



②**微观量**：描述系统内微观粒子的物理量。

如分子的质量 $m$ 、直径 $d$ 、速度 $v$ 、动量 $p$ 、能量 $\varepsilon$ 等。

微观粒子的热运动与系统的各种宏观热现象之间存在着内在的联系。**宏观量等于微观量的统计平均值。**

## 把参量可以从系统的性质和外界关系划分

外参量：由外界环境决定的参量，如气体的体积由器壁的位置决定。

内参量：由系统内部大量粒子特征及运动状况决定的参量，如温度、压强由分子热运动决定的。

## 2、状态方程

**态函数：**当选定一组独立的状态参量后，描述系统状态的其它宏观量就可以表示为独立状态参量的函数，这些函数同系统的状态是一一对应的。如气体的**内能、熵**等。

**状态方程：**描述各独立状态参量与温度的函数关系。如：

$$T = T(P, V) \quad \text{或} \quad f(P, V, T) = 0$$

**理想气体状态方程**

$$PV = n R T \quad n = \frac{m}{M} \text{--- 摩尔数 (mol)}$$

$$R = 8.31 \text{ J/(mol K)} \quad \text{--- 气体普适常量}$$

## 范氏方程

$$(P + an^2/V^2)(V - nb) = nRT$$

一般的加在系统上的外界条件，除了  $T$ 、 $V$  外还有其它外力场等外参量  $X_1$ 、 $X_2$ ..... $X_n$ ，其状态方程为：

$$f(T, P, V, X_1, X_2, \dots, X_n) = 0$$

### 注意：

- ①只有均匀系才有物态方程，
- ②非均匀系可以分为若干均匀系，每一个均匀部分，都有自己的物态方程，整个非均匀性系，没有一个单一的物态方。
- ③适用气体、液体、各向同性的固体。

## § 1.4 功

### 一、热力学过程

**热力学过程：**当系统的状态随时间变化时，我们就说系统在经历一个**热力学过程**，简称**过程**。

**系统从一个平衡态 向 另一个平衡态过渡的过程：**

$$1(p_1, V_1, T_1, E_1) \rightarrow \dots \rightarrow 2(p_2, V_2, T_2, E_2)$$



# 1、准静态过程



**准静态过程：** 系统的每一状态都**无限接近于平衡态**的过程。

或者说是由一系列平衡态组成的过程。

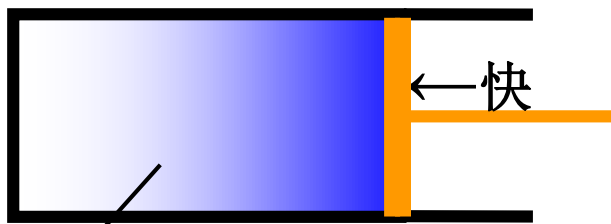
**非静态过程：** 在热力学过程的发生时，系统往往由一个平衡状态经过一系列状态变化后到达另一平衡态。如果中间状态为非平衡态，则此过程称**非静态过程**。

**弛豫时间：** 为从平衡态破坏到新平衡态建立所需的时间称为弛豫时间。

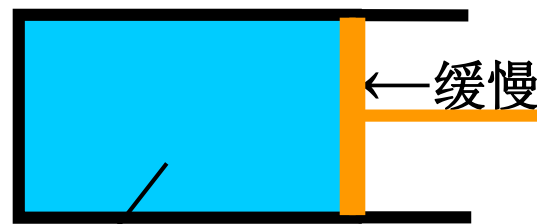
# 准静态过程

系统的热力学过程进行得无限缓慢，以致于每一个中间状态都可视为平衡态

$$1(p_1, V_1, T_1, U_1) \rightarrow \dots (p_i, V_i, T_i, U_i) \dots \rightarrow 2(p_2, V_2, T_2, U_2)$$



非平衡态  
非准静态过程



接近平衡态  
准静态过程

准静态过程只有在进行的“无限缓慢”的条件下才可能实现。

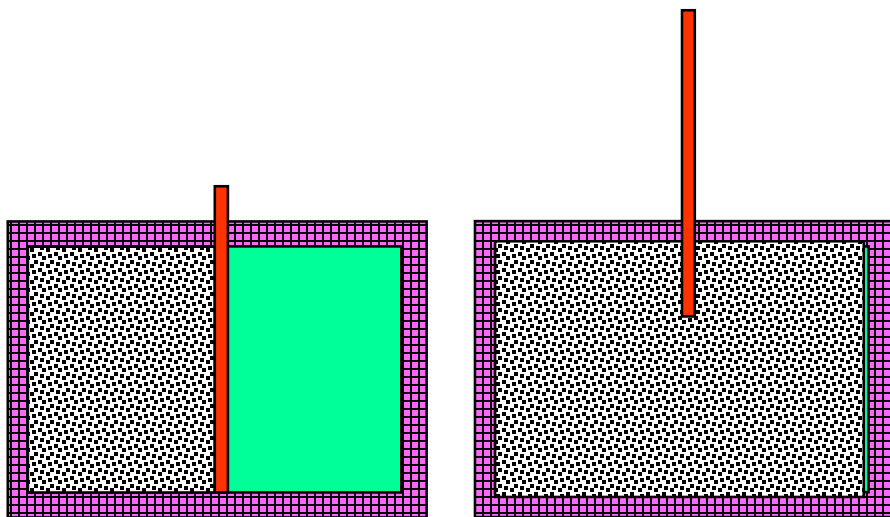
## 2、可逆与不可逆过程

**可逆过程：**如果系统在经历了一个过程后，能够使系统和外界回到原来的状态，而不引起任何变化，这个过程叫可逆过程。如

- 准静态无摩擦过程为可逆过程
- 单摆运动：

**不可逆过程：**如果系统在经历了一个过程后,无论用任何方法，都不可能使系统和外界回到原来的状态，而不引起任何变化，这个过程叫不可逆过程。

在不引起其他变化的条件下，不能使逆过程重复正过程的每一状态，或者虽能重复但必然会引起其他变化。



实际发生的热力学过程都是不可逆的，热力学过程的一个重要特征是具有方向性。

**1)**气体的绝热自由膨胀，**2)**热传导，**3)**功热转换



## 👉 不可逆缘由

- 功热转换：存在摩擦耗散
- 热传导：热学不平衡
- 气体自由膨胀：力学不平衡
- 生命过程：复杂的不平衡过程

可逆过程形成条件： 准静态过程 + 无摩擦、无耗损、  
无不可逆因素存在

### 结论

- 1) 一切自发过程都是不可逆过程。
- 2) 准静态过程（无限缓慢） + 无摩擦的过程是可逆过程。
- 3) 一切实际过程都是不可逆过程。

### 3、过程中态参量的变化

系统中的任何状态参量都是系统独立参量的单值函数，故在可逆过程中，状态参量的微小变化可用微分表示，多元函数的微分是全微分。状态方程为：

$$P = f_1(V, T); \quad V = f_2(P, T) \text{ 或 } T = f_3(P, V)$$

故存在如下微分式：

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \quad (1)$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT \quad (2)$$

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV \quad (3)$$

$(\frac{\partial V}{\partial p})_T dp$  表示维持T不变，体积相对于压强的变化率；

$(\frac{\partial V}{\partial T})_p dT$  表示维持P不变，体积相对温度的变化率。

定义：等温压缩系数（或等温压缩率）

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

**物理意义：**当维持温度不变时，单位体积随压强的变化率与原体积之比；负值表示随压强的增加，体积减少。

定义：体膨胀系数

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

物理意义，当压强维持不变时，单位体积随温度变化率与原体积之比。

同理，压强系数

$$\beta = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v$$

物理意义：当维持体积不变时，温度升高1K时所引起物体压强的变化率与原压强之比。

这三个函数称为热性函数，存在如下关系：

$$\alpha = \kappa_T \beta p$$

证明：将（2）式代入（1）式

$$dp = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dT$$

整理得：

$$\left[\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - 1\right] \underline{dp} + \left[\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v\right] \underline{dT} = 0$$

式中 $\mathbf{P}$ ， $\mathbf{T}$ 为相互独立的变量，对变量 $\mathbf{dT}$ ， $\mathbf{dP}$ 取任何值上式都成立。

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T - 1 = 0 \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v = 0 \quad (4)$$

将三个系数的定义式代入(4)式得

$$\alpha = \kappa_T \beta p$$

将 (4)式改写 得到:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_v = -1 \quad (\text{循环公式})$$

这种关系对于任意三个互为状态参量都成立，故一般形式为:

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

## 二、功

### 1、功的表示与计算

功定义为力与力的方向上位移的乘积。表示为

$$\int F dS \cos \theta$$

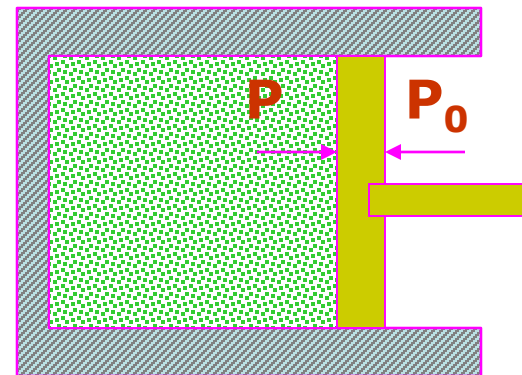
在可逆过程中，系统对外界所作的功

$$dW = Y dx$$

其中 $Y$ 是广义力， $dx$ 是广义位移

可逆过程  $dW = P_0 dV = P dV$  ( $P_0 \approx P$ )

约定：体积膨胀时 $dV$ 为正，系统对外界做功为正，  
体积收缩，系统对外界做功为负。



$dW$

元功（无穷小过程的功），只是微分式，

不可逆过程，有摩擦时， $P$ 比 $P_0$ 大一定值

$$\delta W = P_0 dV < PdV \quad (P > P_0)$$

合并  $\delta W \leq PdV$

考虑到除体积变功外，还有其他形式的功

$$\delta W \leq PdV + \sum Y_i dX_i$$

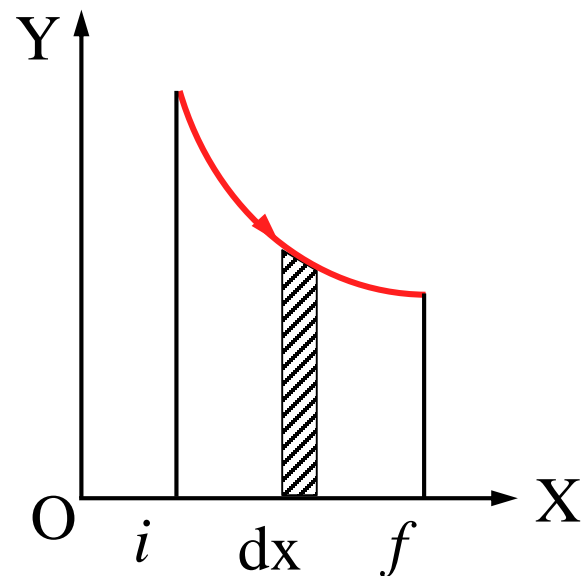
可逆过程的功用图来表示，阴影部分面积表示元功：

$$\delta W = Ydx$$

从i态到f态总功

$$W = \int_i^f Ydx$$

体积变功  $W = \int_{V_1}^{V_2} PdV$



$\delta W$

元功（无穷小过程的功），只是微分式，

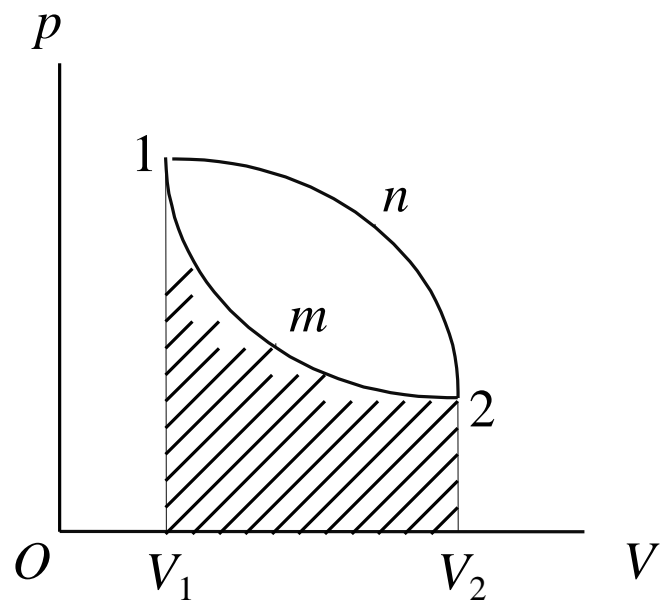


## 注意

1) 这个公式一般适用于过程为可逆情形（无摩擦、准静态过程）

2) 所讨论的功，是把系统作为一个整体，系统反抗外界作用力并发生位移情况下的功，无论系统对外界作功，还是外界对系统作功，都是外功；而系统的一部分对另一部分作功称为内功，内功不在热力学讨论范围之内。

- 求功关键：已知过程，即已知  $p \sim V$  曲线或  $p = p(V)$ 。
- $W$  为  $p \sim V$  曲线下的面积。
- $W$  与过程有关：  $W_m \neq W_n$  。



知道 **P** 和 **V** 的具体关系，**W** 可以由积分求得。

## 2、功与路径有关

(1) 功是由于系统发生整体宏观位移而被传递或转化的能量。

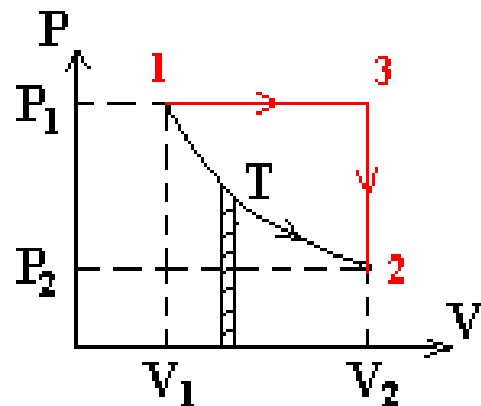
(2) 功是过程量

它的积分不仅与始末状态有关， $W = \int_{V_1}^{V_2} P dV$   
还与经历什么过程有关。

例.  $n$  摩尔理想气体从状态1→状态2，设经历等温过程。  
求气体对外所作的功是多少？

【解】 ( $P = nRT / V$ )

$$\begin{aligned} W_T &= \int_{V_1}^{V_2} P dV = \int_{V_1}^{V_2} (n RT / V) dV \\ &= n RT \ln(V_2 / V_1) \end{aligned}$$

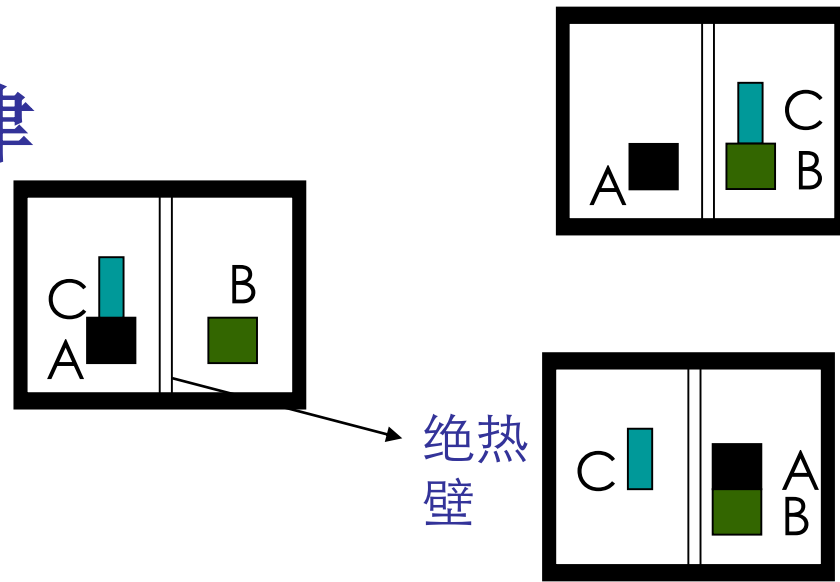


讨论

比较  $W_T$ 、 $W_p$  谁最大，谁最小？

# § 1.5 热力学第一定律

## 一、热力学第零定律



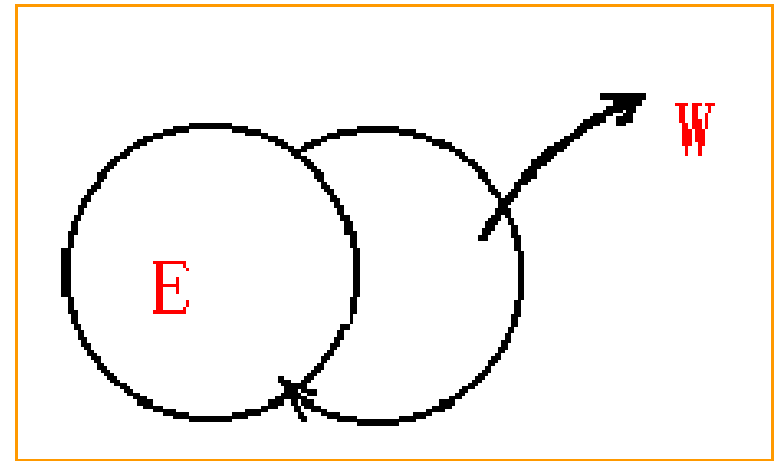
**结论：** 分别与第三个系统互成热平衡的两个系统，彼此间也必然处于同一平衡态——热力学第零定律。

- 互为热平衡的物体之间必存在一个相同的特征，即它们的温度是相同的。

## 二、热力学第一定律

**热机：** 如果一个循环结果是，外界向系统输入净热，  
而系统对外输出净功

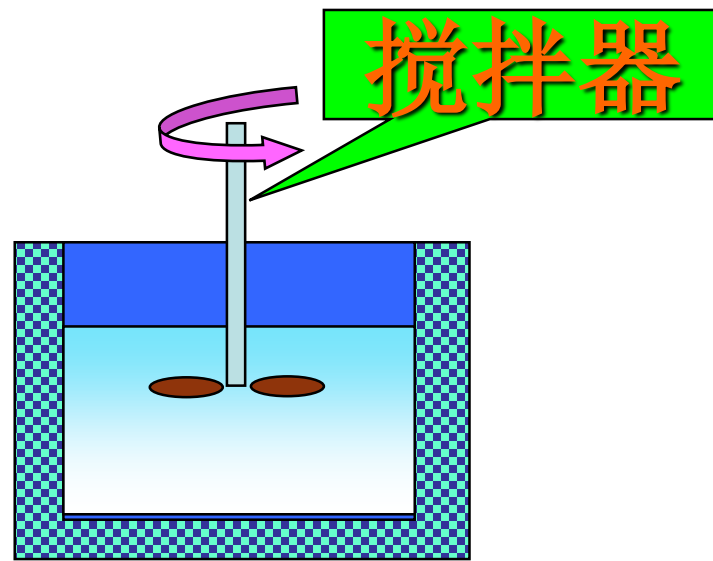
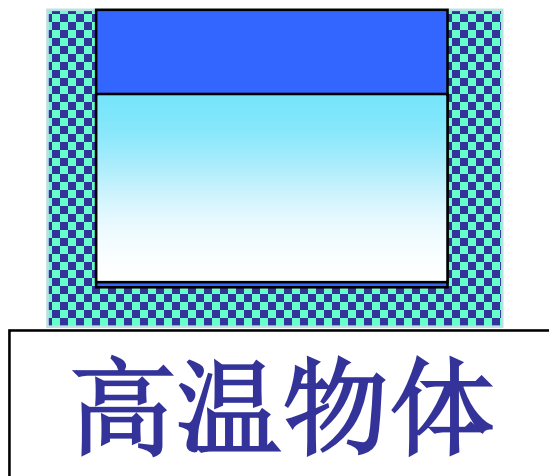
$$\Delta U = 0; \quad Q = 0; \quad W > 0$$



**第一类永动机：** 系统不断经历状态变化后回到初态，既不消耗系统的内能,又不需要外界向它传递热量，即不消耗任何能量而能不断地对外做功。

## 二、热力学第一定律

加热方法



做功和热量传递具有相同的效果，它们都是能量变化的量度

$$1\text{卡} = 4.186\text{ J}$$

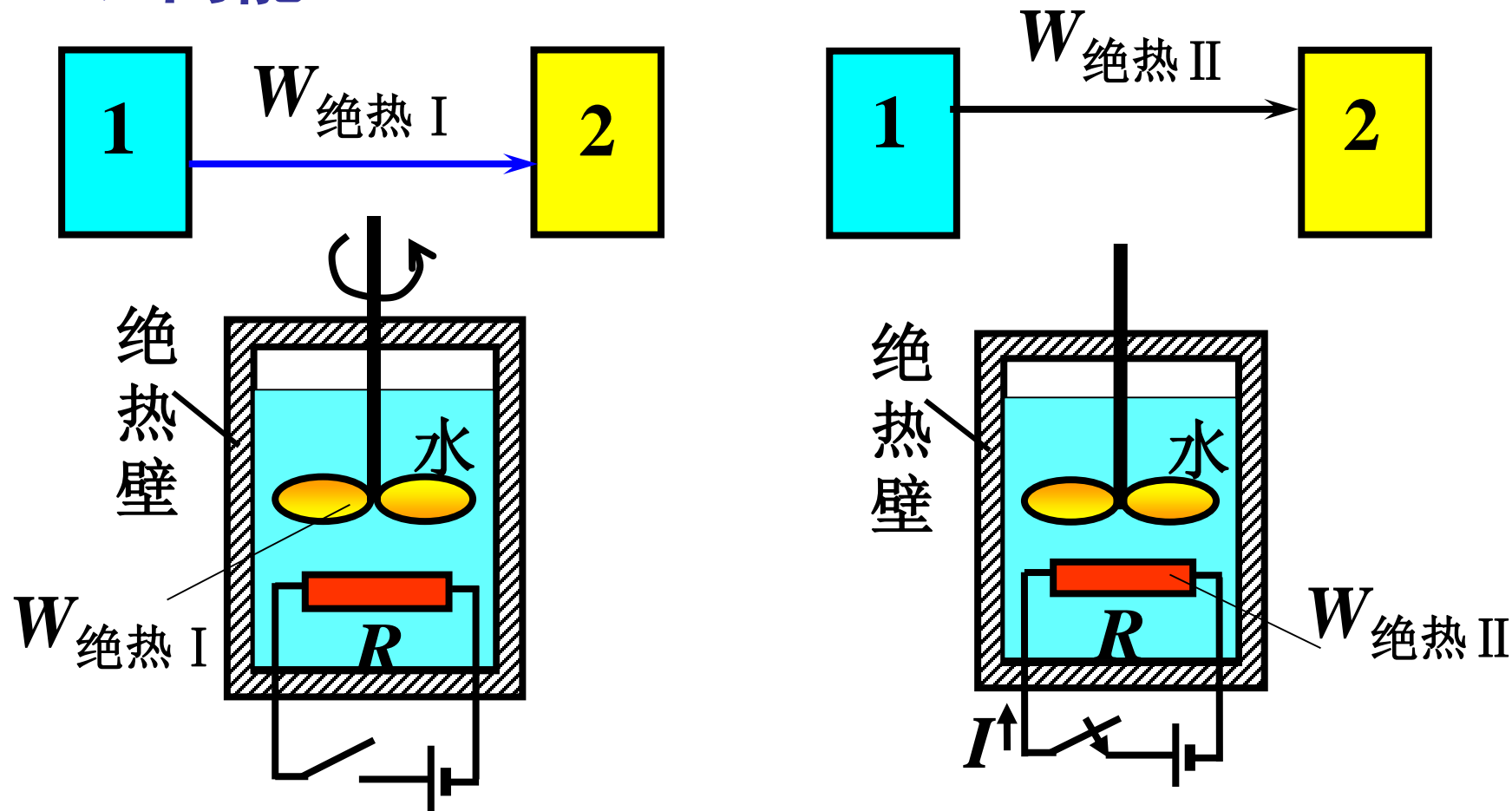
热功当量：一定量的功相当于一定量的热量。

# 热力学第一定律:

1847 德 亥母霍兹 提出

一定量的某种形式的能量与同样数量的其它任何一种形式的能量是相等的，能量的形式可转化，总量不变，即能量既不能消灭，又不能创造，这就是能量守恒与转化定律，包括热现象在内的能量守恒与转化定律就是热力学第一定律。

### 三、内能



实验表明：只要1和2状态确定，则

$$W_{\text{绝热 I}} = W_{\text{绝热 II}} \quad \text{—与过程无关}$$

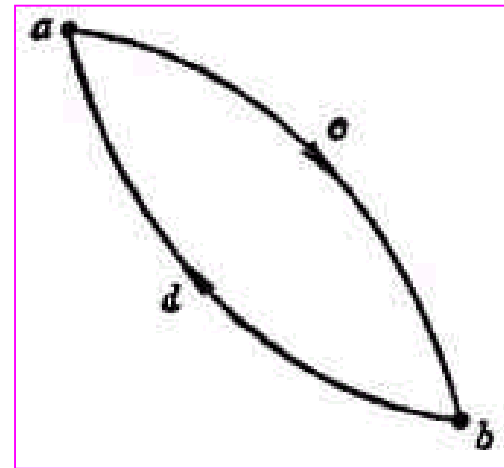
**内能：**是状态函数，当系统的初态和终态给定后，内能之差就有确定的值，与系统由初态到终态所经历的过程无关。

如果考虑如图的循环过程，此循环由两个任意过程组成，在整个循环中，系统作的功

$$\oint dW \neq 0$$

由热功当量  $\oint dW = \oint dQ$

或  $\oint (dQ - dW) = 0$



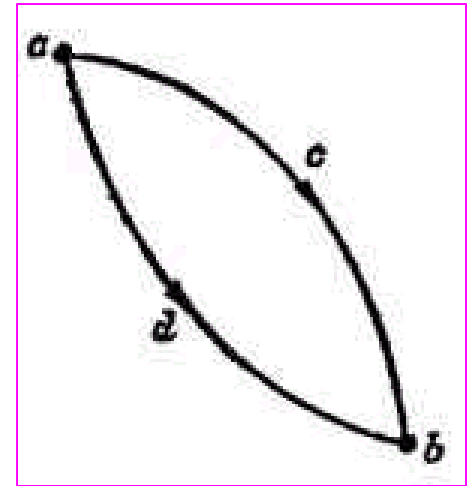
**意义：**系统经过任意循环回到原始状态吸入的热量于对外做功之差的和是零



循环由 $I_c$ 和 $I_d$ 两过程组成

$$\oint (dQ - dW) = \int_c^b (dQ - dW) + \int_d^a (dQ - dW) = 0$$

即 
$$\int_c^b (dQ - dW) = \int_d^a (dQ - dW)$$



上式表示，初、末态确定，系统吸入的热量与对外做功之差的总和是一个与过程性质无关的恒量

类比重力场和静电场——重力势能、电势都是状态函数  
——**系统存在态函数内能 $U$ 。**

系统经历了一个热力学过程由a态到b态，内能之差的值为

$$\Delta U = U_b - U_a = \int_a^b (dQ - dW)$$

系统经历了一个热力学过程由a态到b态，内能之差的值为

$$\Delta U = U_b - U_a = \int_a^b (\delta Q - \delta W)$$

对上式积分得

$$\Delta U = Q - W$$

系统所吸收的热量，一部分使系统的内能增加，  
另一部分用于系统对外做功

无限小过程：

$$dU = \delta Q - \delta W$$

内能变化方式  $\left\{ \begin{array}{l} \text{做功} \\ \text{热传递} \end{array} \right.$

$U_b - U_a = Q - W$ , 系统从外界吸收热量, 使能量增加, 对外做功使能量减少. 内能的改变应当是系统与外界交换能量的净的结果, 即  $Q - W$ 。

### 推论

1) 对于一个孤立的系统, 无功和热的交换,  $Q=0$ ,  $W=0$ ,

$U_b - U_a = \Delta U = 0$ , 内能保持不变。

2)  $U_b - U_a = Q - W$ , 应用于循环过程, 循环过程是使系统回到原始状态  $U_a = U_b$ ,  $\Delta U = 0$ , 所以  $Q = W$ , 输入系统净热量等于系统所作的净功。

## 明确几点

### ①. 注意内能增量、功、热量的正负规定。

#### •符号规定:

热量 $Q$ : 正号——系统从外界吸收热量

负号——系统向外界放出热量

功  $W$ : 正号——系统对外界做功

负号——外界对系统做功

内能  $\Delta U$ : 正号——系统能量增加

负号——系统能量减小

## 明确几点

②. 热—功转换不是直接进行的，而是间接的，内能是传递工具。

热  $\rightarrow$  功

系统吸热后，先使内能增加，再通过降低内能对外做功。

功  $\rightarrow$  热

外界对系统做功，使内能增加，再通过内能降低，系统放热。

③. 热力学第一定律实际上是能量守恒定律在热力学中的体现。热力学第一定律是从实验中总结出来的。

## 四、内能的意义

从微观角度来看，内能是系统中分子无规则运动的能量的总和。

可把系统分成若干个处于局域平衡的小部分，则整个系统内能是：

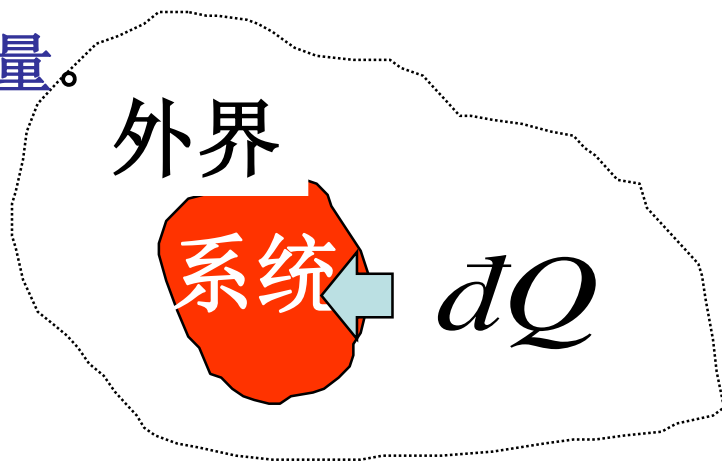
$$U=U_1+U_2+U_3+.....$$

把热力学系统看成是能库，能量存储的场所，从此观点看，经过系统的边界流入或流出的任何能量，无论是功还是热，都会使一系统现存的能量增加或减少。

# § 1.6 热容量和焓

由于存在温度差而被传递的能量称为**热量**。

传热是**改变系统状态**的基本途径之一。



## 一、热容量

### 1. 热容量

定义设在某一过程中，物体所吸收热量为 **$\Delta Q$** ，温度升高 **$\Delta T$** ，热容量：

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{dQ}{dT}$$

**物理意义：**使物质温度升高**1K**所需要的热量

**2、比热容：**单位质量的热容称为比热容。

$$c = \frac{C}{m} = \frac{1}{m} \frac{dQ}{dT}$$

### 3. 等容和等压过程的热容量

#### 定容热容量

在定容过程中，系统的体积不变，系统对外界不作功， $Q=\Delta U$

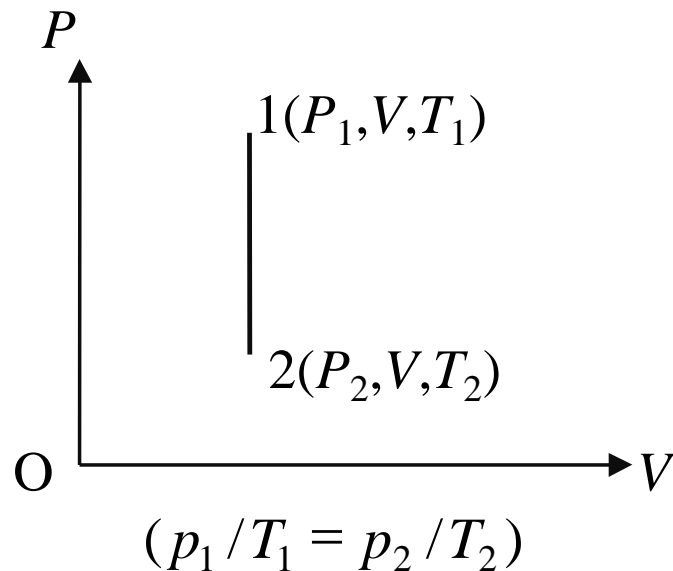
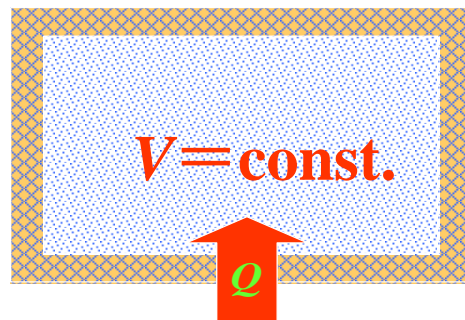
$$C_V = \left(\frac{dQ}{dT}\right)_V = n c_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta T}\right)_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta U + p\Delta V}{\Delta T}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$

$$\Delta U = \int_{T_i}^{T_2} C_V dT = C_V (T_2 - T_1)$$

$$W = 0$$

$$Q = \int_{T_i}^{T_2} C_V dT = C_V (T_2 - T_1)$$





定压热容量  $C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta U + P\Delta V}{\Delta T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p dV = p(V_2 - V_1) = R(T_2 - T_1)$$

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT = C_p (T_2 - T_1)$$

## 二、焓

引入**H**，称为焓， **H=U+PV**

由于**P**、**V**都是状态函数，**H**也是状态函数。

等压过程焓的变化：

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$$

在等压过程中，系统从外界吸收的热量，等于态函数焓的增加值。

已知定压热容和定容热容，系统吸收  
(放出) 的热量

$$Q_V = \int dQ_V = \int C_V dT$$

$$Q_p = \int dQ_p = \int C_p dT$$

### 三、功和热量的比较

- 1、功和热量是系统状态发生变化时，系统和外界之间传递能量的量度。**
- 2、功和热量只描写过程的特征，而不是状态特征，不是态函数。**
- 3、功和热量的大小由过程性质决定。**
- 4、产生功和热量的原因是由于系统中某一强度量与外界有差异。**

# § 1.7 理想气体内能

**焦耳定律：**理想气体的内能只是温度的函数，与体积无关。

$$U = U(T)$$

对于理想气体

状态方程

$$PV = nRT$$

定容热容量：

$$C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta Q}{\Delta T} \right)_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta U + p\Delta V}{\Delta T} \right)_V = \frac{dU}{dT}$$

$$U = \int C_V dT + U_0$$

理想气体的焓为

$$H = U + PV = U + nRT$$

定压热容量

$$C_p = \frac{dH}{dT}$$

$$H = \int C_p dT + H_0$$

$$H = U + PV = U + nRT \quad \Rightarrow \quad \frac{dH}{dT} = \frac{dU}{dT} + nR$$

即  $C_p = C_v + nR$

$$C_p - C_v = nR$$

$$c_P - c_V = R$$

理想气体的定压摩尔热容比定体摩尔热容大一个恒量R.

- 在等体过程中，气体吸收的热量全部用来增加系统的内能
- 等压过程中，气体吸收的热量，一部分用来增加系统的内能，还有一部分用于气体膨胀时对外界做功

气体升高相同的温度，在等压过程吸收的热量要比在等体过程中吸收的热量多。

如果 引入定压热容量和定容热容量的比之为 $\gamma$ ， 则：

$$\gamma = C_P / C_V$$

所以 $C_V$ 和 $C_P$ 可表示为：

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

$$C_P = \gamma \frac{nR}{\gamma - 1}$$

温度变化不大，热容量和 $\gamma$  可看成常数，

所以理想气体的内能和焓可写为：

$$U = C_V T + U_0$$

$$H = C_P T + H_0$$

# § 1.8 理想气体的绝热过程

## § 1.8 理想气体的绝热过程

讨论理想气体可逆（准静态）绝热过程；

根据热力学第一定律

$$dU = dQ - dW$$

在绝热过程中  $dQ = 0$   $dU = -dW$

在绝热过程中可能出现两种情况：

1) 绝热自由膨胀： $W=0$   $dU=0$  内能不变，过程不可逆

2) 绝热对外做功： $W \neq 0$  过程可逆 要求理想无摩擦 准静态过程

因为

$$dU = C_v dT$$

所以

$$C_v dT = -PdV \quad (1)$$

理想气体，由状态方程  $PV = nRT$  得

$$PdV + VdP = nRdT$$

54

$$PdV + VdP = nRdT$$

$$C_V = \frac{nR}{\gamma - 1}$$

$$PdV + VdP = C_V(\gamma - 1)dT \quad (2)$$

由 (1) 、 (2) 式消去  $C_V dT$

$$VdP + \gamma PdV = 0$$

$$\frac{dp}{P} = -\gamma \frac{dv}{v}$$

$$\ln P + \gamma \ln V = C$$

$$PV^\gamma = C$$

理想气体在准静态绝热过程中所经历各个状态，  
其压强和体积的乘积是恒定的。

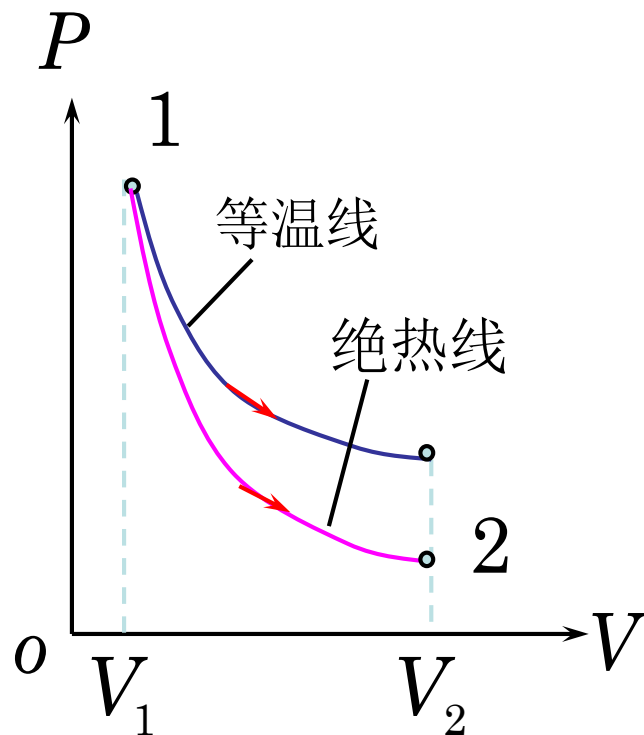
## 过程曲线

将绝热线与等温线比较。

①.等温线斜率  $\because PV = C$

全微分  $PdV + VdP = 0$

斜率  $\frac{dP}{dV} = -\frac{P}{V}$



②.绝热线斜率  $\because PV^\gamma = C$

全微分  $V^\gamma dP + P\gamma V^{\gamma-1} dV = 0$

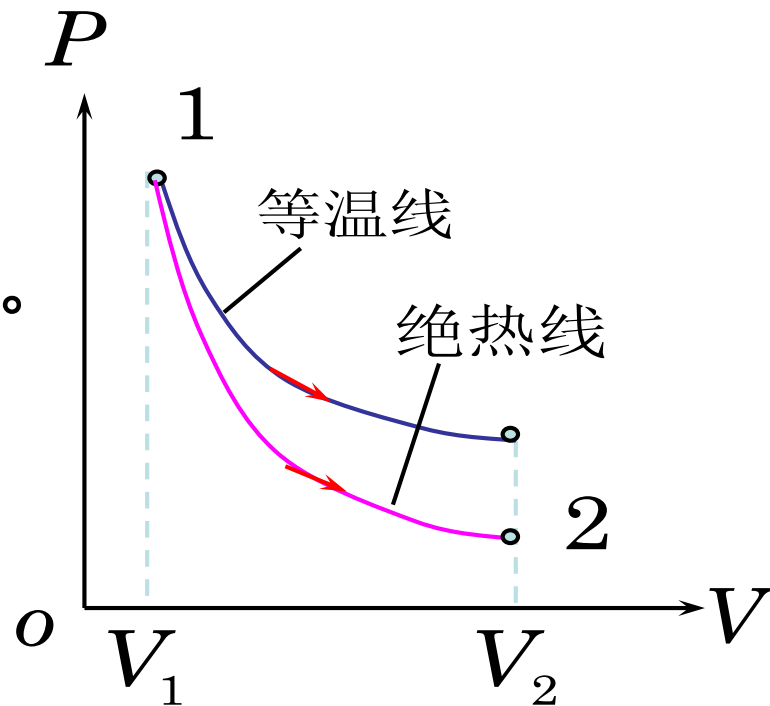
绝热线斜率  $\frac{dP}{dV} = -\gamma \frac{P}{V} \quad \gamma > 1$



## 与等温线斜率比较：

- 绝热线斜率是等温线斜率的  $\gamma$  倍。
- 绝热线要比等温线陡。

## 原因：



当气体由图中两线交点所代表的状态**1**继续膨胀相同的体积**V2**时，等温过程，其压强的下降，仅是由于体积的增大；对于绝热过程，压强下降，不仅是由于**体积的增大**，还由于**温度的降低**。所以绝热线要比等温线陡。

准静态绝热过程中，理想气体的体积与温度及压强与温度的关系：

$$\begin{cases} pV^{\gamma} = C_1 \\ TV^{\gamma-1} = C_2 \\ p^{\gamma-1}T^{-\gamma} = C_3 \end{cases}$$

——泊松公式

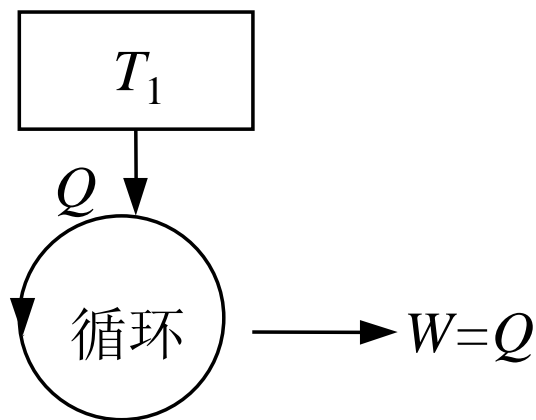
## § 1.9 热力学第二定律

热力学第一定律表明，任何过程都必须遵守能量守恒，即效率大于**100%**的热机是不可能造成的。

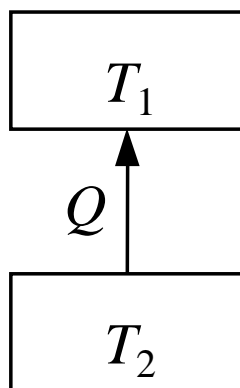
### 问题的提出

- 热力学过程必须满足热力学第一定律。
- 是否满足热力学第一定律的过程就一定会发生？

例：



(a)



(b)

——逆，是否可能？

那么不是满足能量守恒的过程都能实现。**过程的进行是有方向、有条件的。**这反映在热力学第二定律中。

# 一. 热力学第二定律的两种典型表述

## 1. 克劳修斯表达：

不可能把热量从低温物体传给高温物体而不引起其它变化。

\* 理解“不产生其变化”的含义。

热不可能自动地从一个温度较低地物体传到温度较高地物体。

\*强调“自动地”

\* 要使热量从低温物体传给高温物体，必须有外界做功。即致冷机的致冷系数

\* 表明了热量传递的不可逆性。

## 2. 开尔文表达：

不可能从单一热源吸取热量使之完全变为有用功而不产生其它影响。

\* 理解“不产生其影响”的含义。

如果从单一热源中取热除全部变成有用功之外，还产生了其它影响，是可能的。

✚ 将热量全部变为功是可能的。如等温膨胀时有 $Q=W$ ，但这一定要引起其他的变化，如体积增大

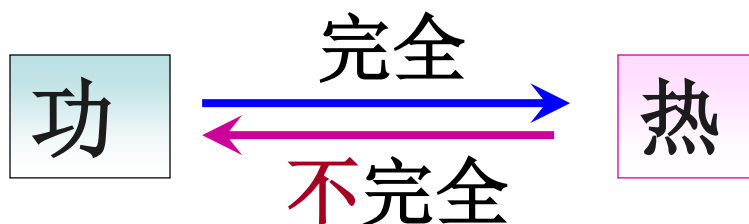
\* 单热源热机（第二类永动机）是不可能制成的，即热机的效率 $\eta < 100\%$ 。

\* 表明了热功转化的不可逆性。

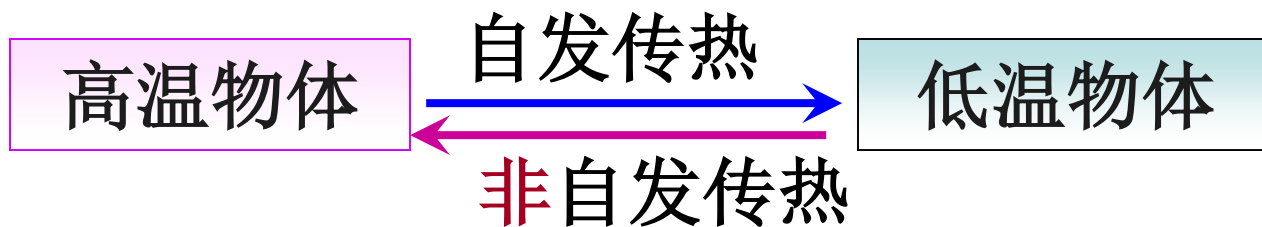
## 二. 热力学第二定律的实质

自然界一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的。

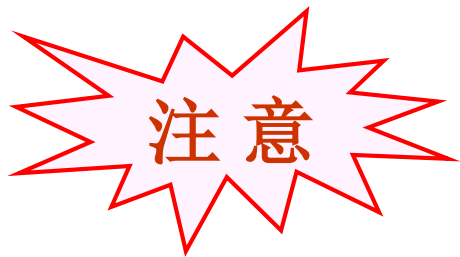
➤ 热功转换



➤ 热传导



例：一乒乓球瘪了（并不漏气），放在热水中浸泡，它重新鼓起来，是否是一个“从单一热源吸热的系统对外做功的过程”，这违反热力学第二定律吗？



注意

- 1 热力学第二定律是大量实验和经验的总结.
- 2 热力学第二定律开尔文说法与克劳修斯说法具有等效性.
- 3 热力学第二定律可有多种说法, 每一种说法都反映了自然界过程进行的方向性.
- 4 热力学第二定律是能量转化的“质”的定律, 质量好坏, 一部分能量在转换过程中变成不可利用的能量。



# § 1. 10 卡诺循环和卡诺定理

## 循环过程:

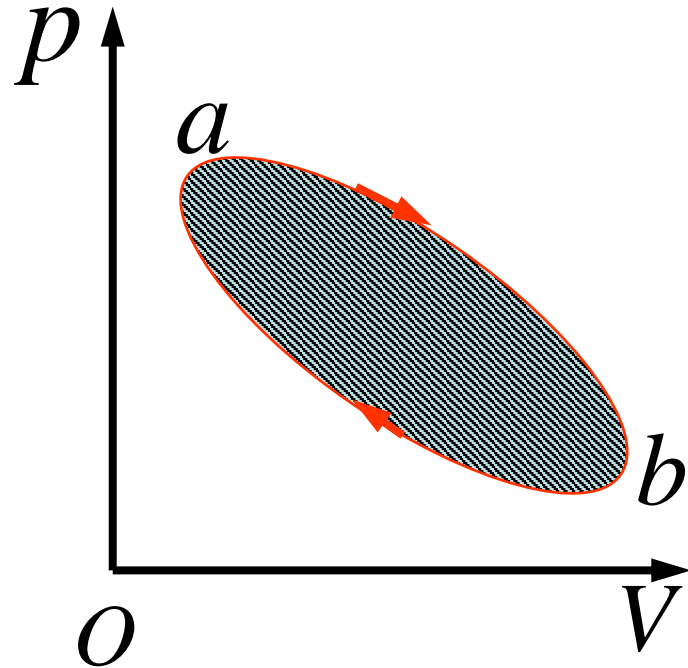
如果系统由某一状态出发, 经过任意的一系列过程, 最后又回到原来的状态, 这样的过程称为循环过程。

由准静态过程组成的循环过程, 在  $p$ - $V$  图上可用一条闭合曲线表示。

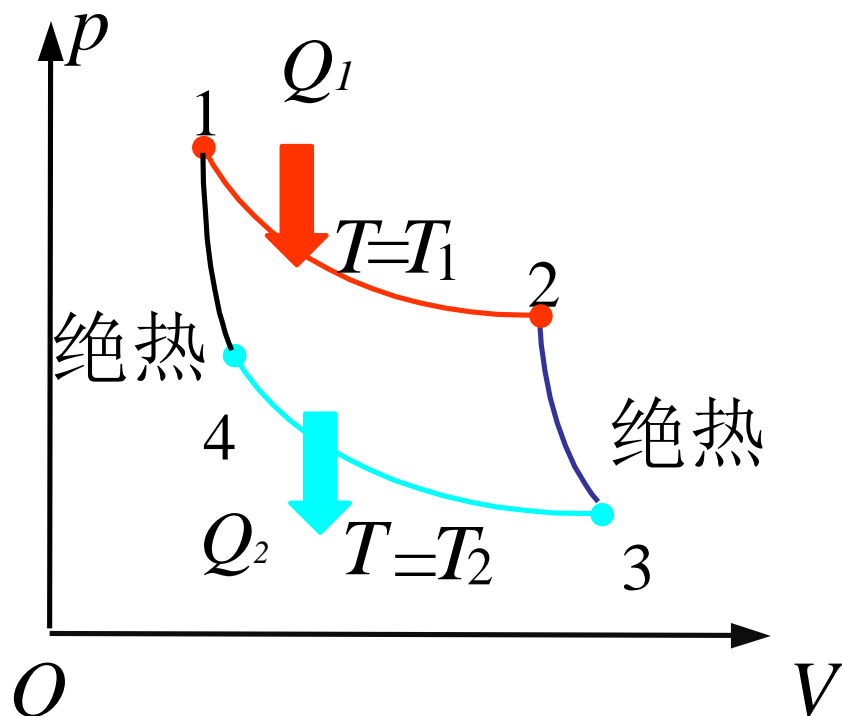
循环包括:

正循环(顺时针)—热机

逆循环(逆时针)—致冷机



一、 卡诺循环：由两个等温过程和两个绝热过程组成。  
工作物质：进行循环的理想气体。

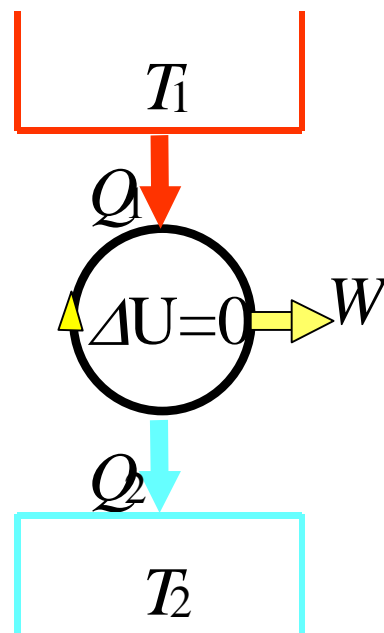
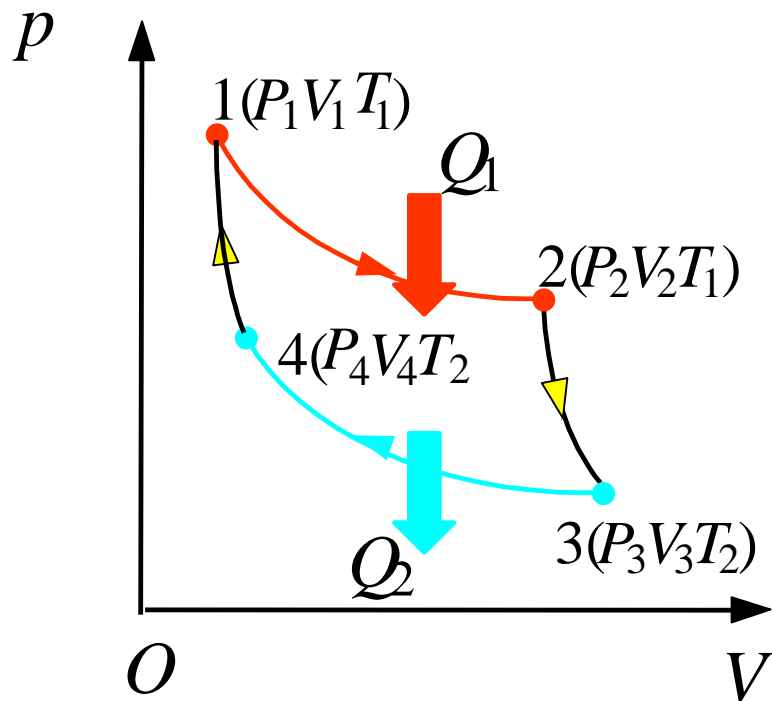


在一定循环过程中，系统对外界作的功，与它从高温热源获得的热量之比，定义为该循环过程的热效率。

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

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

卡诺热机的效率:

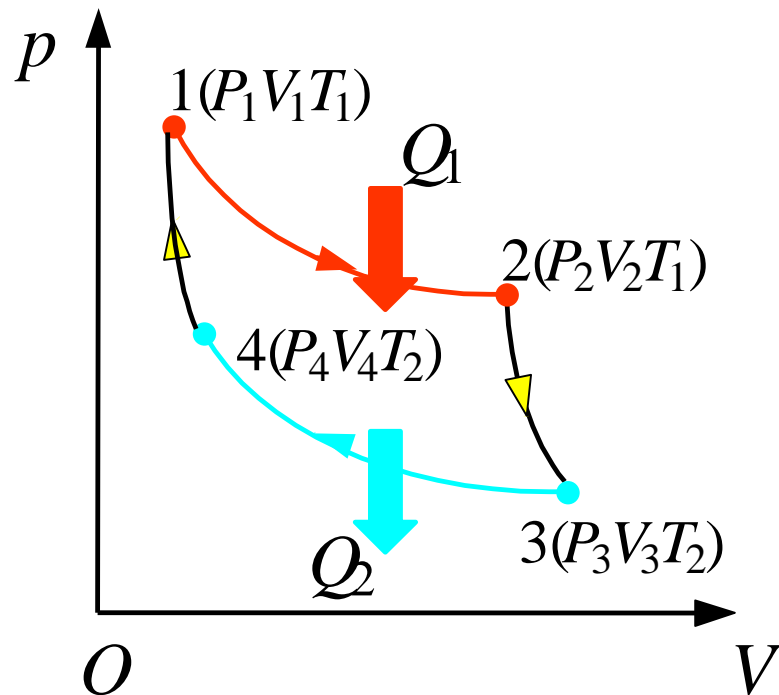


$$Q_1 = W_1 = RT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$Q_2 = W_3 = RT_2 \ln \frac{V_3}{V_4}$$

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2 \ln \frac{V_3}{V_4}}{T_1 \ln \frac{V_2}{V_1}}$$

$$\begin{cases} T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \\ T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} \end{cases} \Rightarrow \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$



$$\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

结论：1)  $\eta$ 只与 $T_1$ 和 $T_2$ 有关而与工质无关。

2)  $\eta = 1 - T_2/T_1 < 100\%$ ，气体把从高温热源吸收的热量，一部分转化为热机的功，另一部分在低温热源放出去。

二、卡诺定理：所有工作于两个一定温度之间的热机，  
以可逆机的效率为最高。

$$\eta \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$\left\{ \begin{array}{l} = : \text{对应可逆机} \\ < : \text{对应不可逆机} \end{array} \right.$

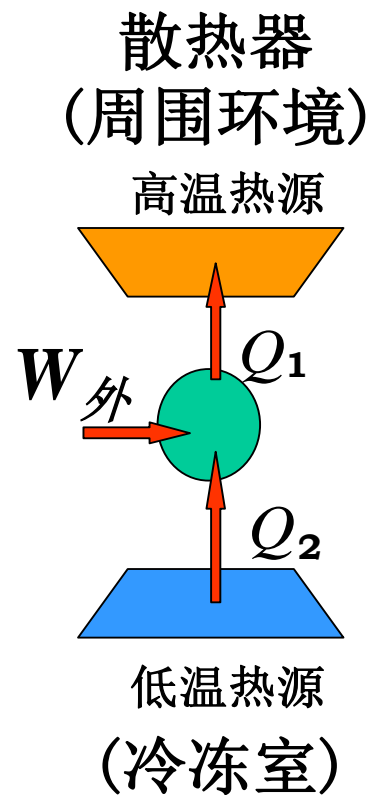
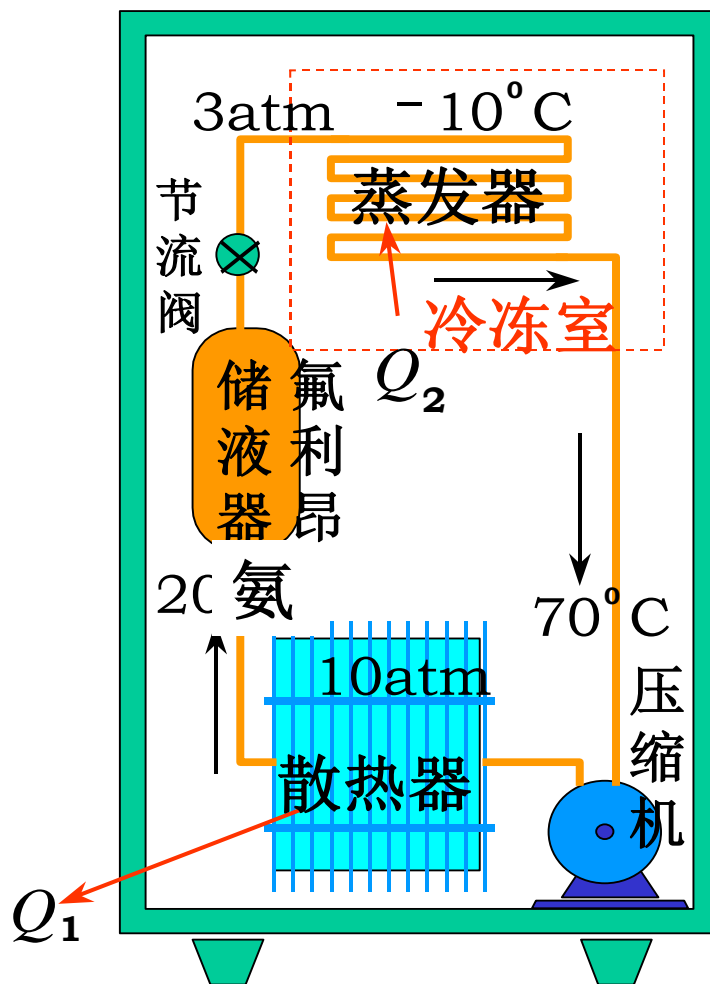
推论

- 1、一切工作与同温热源与同温冷源之间的可逆热机效率都相等。
- 2、一切工作与同温热源与同温冷源之间的可逆热机效率与热机的工作性质无关，只与两热源的温度有关。

卡诺原理的意义：（1）引入了一个不等号  $\eta_I < \eta_R$ ，  
（2）解决了热机效率的极限值问题。

# 实例：电冰箱的工作原理（工质：氨、氟利昂）

## 家用电冰箱循环



### 三、 热力学温标

温度的数值表示法叫做**温标**

经验温标的三要素

- 选择测温物质和测温参量（属性）
- 选定固定点
- 进行分度，即规定测温参量随温度的变化关系

不同的测温物质的各种测温物理特性与**温度的依赖关系不一样**。

热力学温标 是一种不依赖于测温物质和测温属性的温标

# § 1.11 热力学第二定律的数学表述

## 一、克劳修斯等式和不等式

工作于两个一定温度之间的一切可逆热机效率表示为

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

工作于两个一定温度之间的一切不可逆热机效率表示为

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} < 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

合并两式，工作于两个一定温度之间的一切热机效率表示为

$$\eta = 1 - \frac{Q_2}{Q_1} \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$$



上式变形

$$\frac{T_2}{T_1} \leq \frac{Q_2}{Q_1}$$

则

$$\frac{Q_1}{T_1} \leq \frac{Q_2}{T_2}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

规定吸热为正，放热为负。

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \quad \text{——克劳休斯等式和不等式}$$

**意义:**工作在两个热源间的热机其工作物质在循环过程中，热温比之和不大于零，循环可逆机时等于零，循环不可逆机时小于零。

将克劳休斯等式和不等式推广到有**n**各热源的情形，设一个系统在循环过程中与温度为 $T_1, T_2, T_3, \dots, T_n$ 的**n**个热源接触，从这**n**个热源吸取 $Q_1, Q_2, Q_3, \dots, Q_n$ 的热量，可以证明克劳休斯等式和不等式

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

等号适用可逆循环，不等号适用不可逆循环。

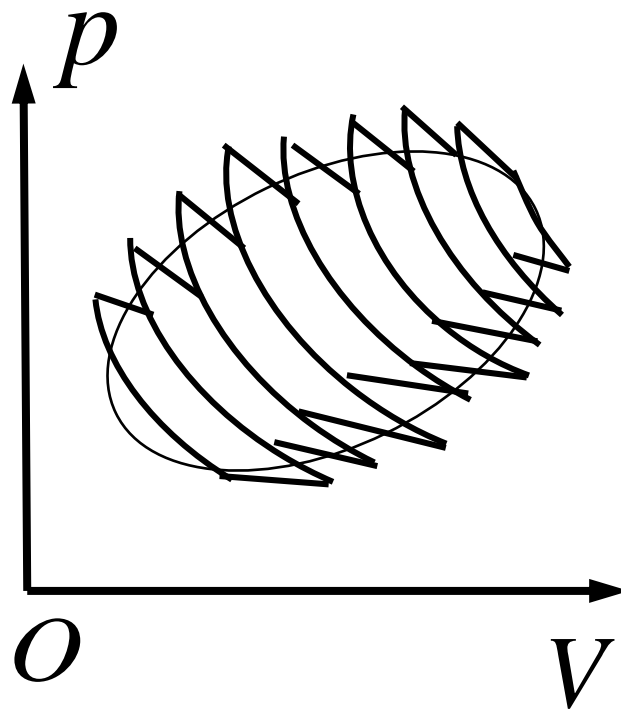
★近似为许多微小的卡诺循环组成

可逆循环：

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

即

$$\oint_R \frac{dQ}{T} = 0$$



该式可以认为两个热源温度无限接近，认为温度连续变化，使热源吸入或放出热量是一个小量。

## ★不可逆循环:

$$\eta_{\text{不可逆}} = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}$$

$$\eta_{\text{可逆}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

所以

$$\eta_{\text{不可逆}} < \eta_{\text{可逆}}$$

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} < \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} < 0$$

$$\oint_i \frac{dQ}{T} < 0$$

把两个式子合并起来

$$\oint \frac{dQ}{T} \leq 0$$

———热力学第二定律的数学表述形式之一

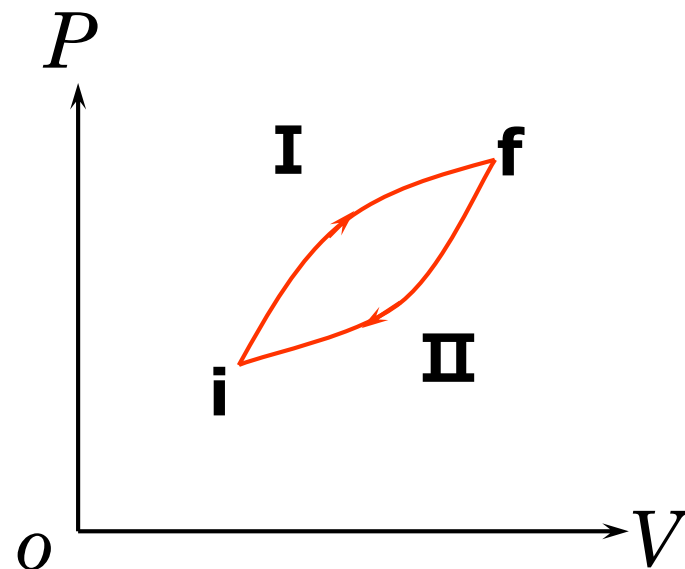
# § 1.12 熵和热力学基本方程

一、熵函数存在的证明 用一闭合曲线代表任意可逆循环

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\int_i^f \frac{dQ}{T} + \int_f^i \frac{dQ}{T} = 0$$

$$\int_i^f \frac{dQ}{T} = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$



**I**，**II**路径是任意的，

表明:初态和终态给定后，积分  $\int_f^i \frac{dQ}{T}$  与可逆过程的路径无关，

定义这个态函数为熵，写为S，且有：

$$S_f - S_i = \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

对于两个无限接近的平衡态，熵变为：

$$dS = \frac{dQ}{T} \quad \text{或} \quad dQ = TdS$$

## 不可逆

初、末态是平衡态，系统由*i*态经历一个不可逆过程**II**到终态*f*，

构造一个可逆过程**I**，从*f*态到*i*态构成循环，

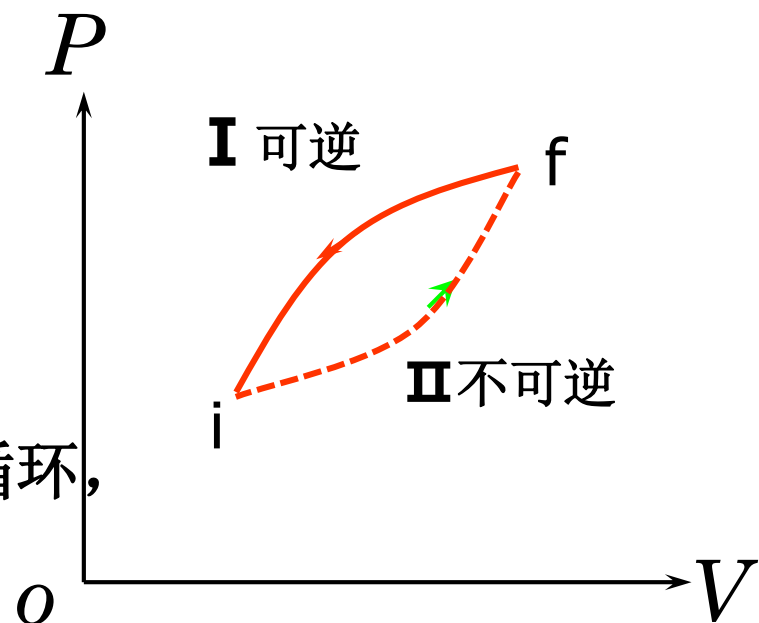
由克氏不等式

$$\oint \frac{dQ}{T} < 0$$

$$\int_{i \rightarrow f}^{\text{2不可逆}} \frac{dQ}{T} + \int_{f \rightarrow i}^{\text{1可逆}} \frac{dQ}{T} < 0$$

因为**I**是可逆过程

$$S_i - S_f = \int_{f \rightarrow i}^{\text{1可逆}} \frac{dQ}{T}$$





$$\int_i^f \frac{dQ}{T} + S_i - S_f < 0$$

2不可逆

$$S_f - S_i > \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

2不可逆

此式说明：不可逆过程中，熵变大于热温比积分  
合并：对可逆过程和不可逆过程

$$S_f - S_i \geq \int_i^f \frac{dQ}{T}$$

热力学第二定律  
数学表达式

对微元过程

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

## 熵函数的特点：

- 1、熵是描述平衡态的状态函数，对非平衡态无确定的熵。**  
可用态参量来表示。如温度，体积、压强；
- 2、熵变只取决于始末状态，与途径（过程）无关。**
- 3、熵是广延量，系统的熵和系统的质量成正比。**
- 4、熵的单位是J/K. 焦耳/开**

## 二、广义的熵

整个系统是非平衡态的，非平衡态的熵是无法确定的。设想系统被划分为许多局域，每一个局域随时都处于平衡态，便有确定的熵 $S_i$ ，整个系统的熵

$$S = \sum S_i$$

这样定义的熵叫广义的熵

### 三、热力学基本方程

热力学第一定律  $\delta Q = dU + \delta W$

热力学第二定律  $TdS \geq \delta Q$

$$TdS \geq dU + \delta W \quad (1)$$

因为  $\delta W \leq PdV + \sum Y_i dX_i$

对可逆过程取等号：

$$TdS = dU + PdV + \sum Y_i dX_i \quad (2)$$

(1)、(2)称为封闭热力学系统的基本方程

# § 1.13 熵增加原理

## 一、熵增原理

$$dS \geq \frac{dQ}{T}$$

如果系统是绝热的，或是孤立系统  $dQ = 0$

$$dS \geq 0$$

意义：孤立系统或绝热系统熵永不减少，

若过程是可逆的，上式取等号，熵不变

若过程不可逆的，熵增加。

**熵增原理：**绝热或孤立系统中，不可逆过程总是向熵增大的方向进行。

## 推论

热力学系统中存在着一个态函数，可由孤立或绝热系统中的熵的变化来判定这个系统中的过程进行的方向，以及判定系统是否达到平衡。

- 1) 孤立系统中自发的过程都是不可逆的，此类过程总是向着熵增大的方向进行。
- 2) 判定系统是否到达平衡态。自发过程是非平衡态趋向平衡态的过程，到达平衡态，过程停止，平衡态时熵最大。
- 3) 判定过程是否可逆。过程中熵不变，过程可逆。  
过程中熵变大，过程不可逆。

**注意：**热力学第二定律的适用范围：

- 1) 对于少数原子或分子组成的系统不适用；
- 2) 不能把它任意的推广到无限的宇宙中去。

## 回顾：

热一定律 引入内能 对所有可能发生的过程进行限制  
——能量必须守恒

热二定律 引入熵 能够自然发生的过程总是熵增加  
——熵不守恒

内能在第一定律中起到“会计”作用 只负责收支平衡不问盈亏

熵在第一定律中起到“经理”作用，决定过程是否发生或过程进行的方向及限度。

以后将根据熵增原理和热力学基本方程导出自由能，自由焓等各种过程判据及一系列公式，所以熵是整个热力学的“导演。”



# § 1.14 熵的计算

## 一、理想气体的熵

热力学的基本方程 
$$dS = \frac{dU + PdV}{T}$$

将  $dU = C_v dT$        $PV = nRT$  代入

$$dS = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

积分得: 
$$S(T, V) = \int C_v \frac{dT}{T} + nR \ln V + S_0 \quad (1)$$

若  $C_v$  与  $T$  无关, 是常量, 则

$$S(T, V) = C_v \ln T + nR \ln V + S_0 \quad (2)$$

若以 (T, P) 为独立变量写出 S (T, P) 的表达式

热力学基本方程:  $TdS = dU + PdV$

$$TdS = dH - VdP$$

将  $dH = C_p dT$ ,  $PV = nRT$  代入上式

$$dS = C_p \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$$

$$S(T, P) = \int C_p \frac{dT}{T} - nR \ln P + S_0' \quad (3)$$

若  $C_p$  是常数, 则

$$S(T, P) = C_p \ln T - nR \ln P + S_0' \quad (4)$$

若以 (P, V) 为独立变量时, 理想气体熵函数表达式

由  $PV=nRT$  有  $PdV + VdP = nRdT$

$$\frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} = \frac{dT}{T}$$

代入  $dS = C_v \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$

$$= C_v \left( \frac{dV}{V} + \frac{dP}{P} \right) + nR \frac{dV}{V}$$

$$= (C_v + nR) \frac{dV}{V} + C_v \frac{dP}{P}$$

因为  $C_p - C_v = nR$

$$dS = C_p \frac{dV}{V} + C_v \frac{dP}{P}$$

$$S(P, V) = \int C_p \frac{dV}{V} + \int C_v \frac{dP}{P} + S_0'' \quad (5)$$

若 $C_p$ ,  $C_v$ 均为常数时

$$S(P, V) = C_p \ln V + C_v \ln P + S_0' \quad (6)$$

**注意**

在以上各式中,  $S_0$ ,  $S_0'$ ,  $S_0''$ 都是积分常数, 由于没有给定起始状态所以他们之间无固定关系。

## 二、熵差的计算

例1、一理想气体，初态温度为 $T$ ，体积为 $V_A$ ，经准静态等温过程，体积膨胀为 $V_B$ ，求过程前后气体的熵变。

解：以 $(T, V)$ 为变量求熵变

初态 $(T, V_A)$ 熵为  $S(T, V_A) = C_V \ln T + nR \ln V_A + S_0$

终态 $(T, V_B)$ 熵为  $S(T, V_B) = C_V \ln T + nR \ln V_B + S_0$

熵变：  $S(T, V_B) - S(T, V_A) = nR \ln \frac{V_B}{V_A}$



## 讨论

因为  $\frac{V_B}{V_A} > 1$

所以  $S(T, V_B) - S(T, V_A) > 0$

熵增，过程不可逆？

准静态等温膨胀，不是绝热的，不能因为熵增加而得出不可逆的结论，所以仅对绝热过程，才可用熵增原理判定过程进行的方向。

## 熵差计算原则:

S是状态函数。在给定的初态和终态之间，系统无论通过何种方式变化（经可逆过程或不可逆过程），熵的改变量一定相同。

当系统由初态A通过一 **可逆过程** R到达终态B时求熵变的方法：直接用 下式 来计算。

$$S_B - S_A = \int_A^B \left( \frac{dQ}{T} \right)_R$$

## 熵差计算原则：

当系统由初态A通过一 **不可逆过程** 到达终态B时求熵变的方法：

(1) 把熵作为状态参量的函数表达式推导出来，再将初、终两态的状态参量值代入，从而算出熵变。

(2) 可设计一个连接同样初终两态的任意一个可逆过程R，再利用 下式 来计算。

$$S_B - S_A = \int_A^B \left( \frac{dQ}{T} \right)_R$$



## 例2, 热量 $Q$ 从高温热源 $T_1$ 传到低温热源 $T_2$ , 求熵变

解: 这是一个不可逆的过程, 设想一个可逆过程, 设高温热源 $T_1$ 将热量 $Q$ 传给另一个温度为 $T_1$ 的热源, 在温度相同的物体之间传递热量, 过程是可逆的,

由熵函数的定义知高温热源的熵变为

$$\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_1}$$

设想低温热源 $T_2$ 从另一温度为 $T_2$ 的热源吸收了热量 $Q$ ,

这个过程也是可逆的, 由熵函数的定义得到低温热源的熵变

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T_2}$$

两个热源总熵变

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = Q\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

**例3.**取摩尔数为**n**某种理想气体，用如下两种方式由态**A**过渡到态**C**（如图），试按以下过程计算熵的变化 **$S_C - S_A$**

**(a)** 由**A**经等温过程到达**C**

**(b)** 由**A**经等容过程到达**B**，再经等压过程到达**C**。

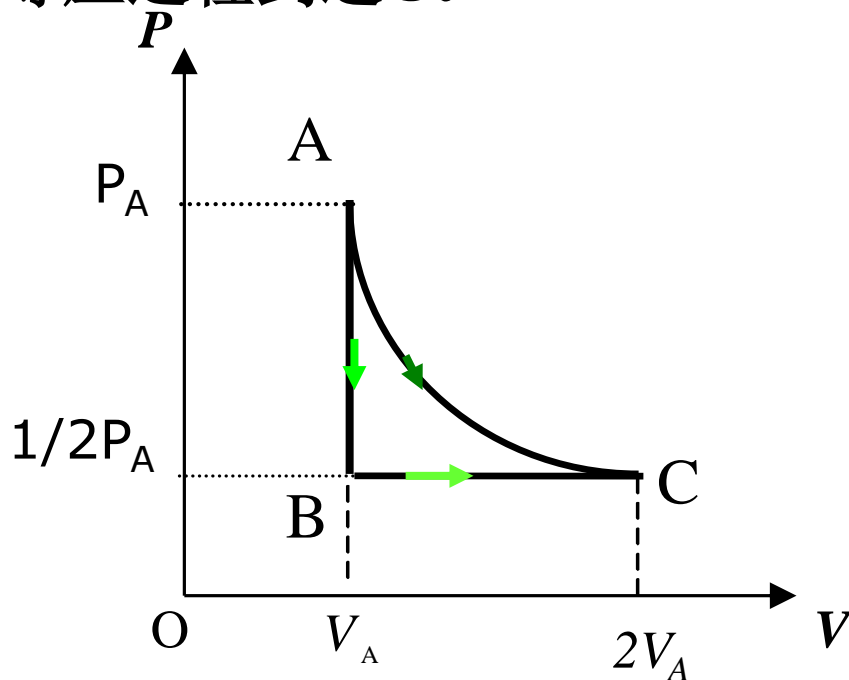
方法一

已知态**A**与态**C**参量为**A** ( $P_A, V_A$ )，**C** ( $1/2P_A, 2V_A$ ) 应用以 ( $P, V$ ) 为参量求**S**的公式

$$S_C = C_p \ln 2V_A + C_v \ln \frac{1}{2} P_A + S_0 "$$

$$S_A = C_p \ln V_A + C_v \ln P_A + S_0 "$$

相减  $S_C - S_A = C_p \ln 2 - C_v \ln 2 = nR \ln 2$



## 方法二

按题目所给的情况 (a) 直接计算两状态的熵差

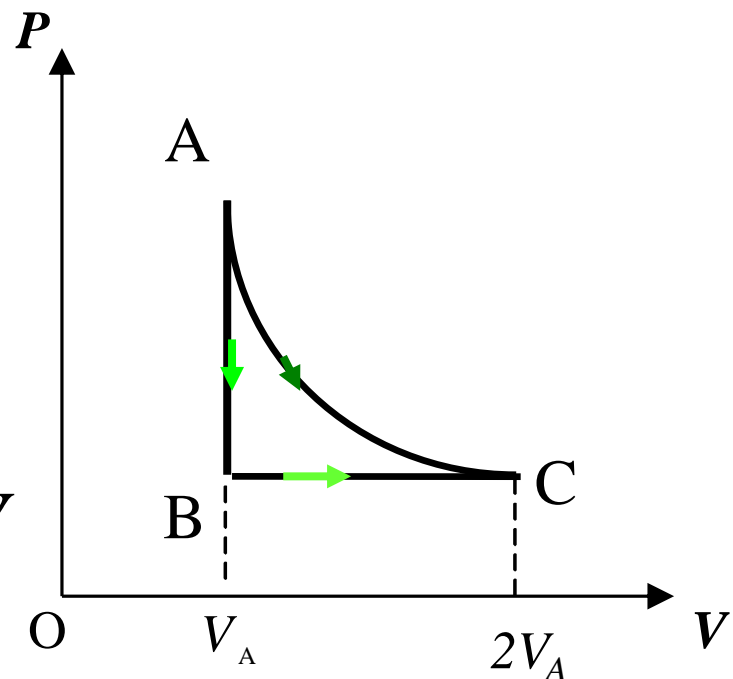
$$S_C - S_A = \int_{A(l)}^C \frac{dQ}{T}$$

理想气体的等温过程

$$dQ = dU + PdV = PdV$$

代入 并利用态式

$$S_C - S_A = \int_{A(l)}^C \frac{PdV}{T} = \int_{A(l)}^C nR \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_C}{V_A} = nR \ln 2$$



### 方法三

按情况 (b) 进行计算, 则

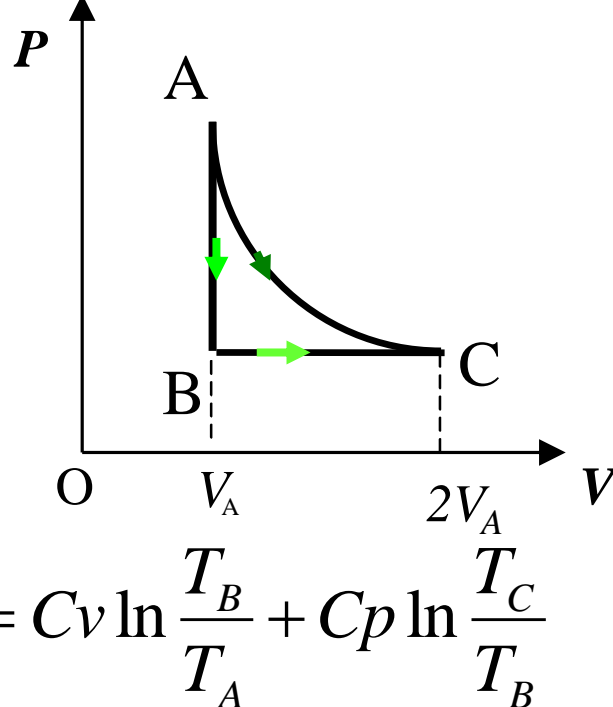
$$S_C - S_A = \int_{A(\text{等容})}^B \frac{dQ}{T} + \int_{B(\text{等压})}^C \frac{dQ}{T}$$

$$= \int_{A(\text{等容})}^B C_V \frac{dT}{T} + \int_{B(\text{等压})}^C C_P \frac{dT}{T} = C_V \ln \frac{T_B}{T_A} + C_P \ln \frac{T_C}{T_B}$$

$$= C_V \ln \frac{\frac{1}{2} P_A}{P_A} + C_P \ln \frac{2V_A}{V_A}$$

$$= (C_P - C_V) \ln 2 = nR \ln 2$$

由此看出, 只要两个状态一定, 不论怎样选择可逆路径, 其熵差都是一样的。



- 例 4 将质量相同而温度分别为  $T_1$  和  $T_2$  的两杯水在等压下绝热地混合，求熵变

解，两杯水等于绝热混合后，终态温度  $\frac{T_1+T_2}{2}$

以  $(T, P)$  为参量

初态分别为  $(T_1, P)$  和  $(T_2, P)$  终态为  $(\frac{T_1+T_2}{2}, P)$

$$S(T, P) = \int C_p \frac{dT}{T} - nR \ln P + S_0$$

则两杯水的熵变分别为

$$\Delta S_1 = \int_{T_1}^{\frac{T_1+T_2}{2}} C_p \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_1+T_2}{2T_1}$$

$$\Delta S_2 = \int_{T_2}^{\frac{T_1+T_2}{2}} C_p \frac{dT}{T} = C_p \ln \frac{T_1+T_2}{2T_2}$$

总的熵变等于两杯水的熵变之和，

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_p \ln \frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2}$$

当  $T_1 \neq T_2$  时  $(T_1-T_2)^2 > 0$  可证  $(T_1+T_2)^2 > 4T_1T_2$

所以  $\Delta S > 0$

### 例5 不可逆过程 求熵变的问题

把1kg 100°C (373K) 的水 与1kg 0°C (273K) 的水 直接混合, 可得2kg 50°C (323K) 的水, 求它们的熵 混合前后如何变化?

解: 找一个连接始末状态的可逆过程, 用一系列热源, 任意相邻两个热源之间温差无限小, 全体热源的溫度范围273K~373K, 并利用273 (0°C) -323K (50°C) 之间一系列热源, 把1kg 273K的水温升到323k, 同时利用373k-323K之间一系列热源, 把1kg 373K水降温到323K, 最后得到2Kg 323K的水, 这个过程是准静态 可逆过程





# § 1.15 自由能和吉布斯函数

一、自由能 任何一个系统在平衡状态下，它的能量可以用内能为基础来进行讨论。

由 
$$dU = \delta Q - \delta W$$

$$TdS \geq \delta Q$$

所以 
$$dU \leq TdS - PdV - \delta W'$$

因为 
$$d(TS) = TdS + SdT$$

$$dU \leq d(TS) - SdT - PdV - \delta W'$$

$$dU \leq d(TS) - SdT - PdV - \delta W'$$

$$dW' \leq -d(U - TS) - SdT - PdV$$

考虑等温等容过程，  **$dT=0, dV=0$**

$$dW' \leq -d(U - TS)$$

定义：  **$F=U-TS$**       **F**：自由能，是状态函数

$$dW' \leq -dF$$

意义：在等温等容过程中，系统对外所做的非体变功不大于系统自由能的减少，即可逆过程中外界得到非体变功最大。

当  $dT = 0, \quad dV = 0, \quad dW' = 0$

$$dF \leq 0$$

**意义：**过程可逆时，自由能不变，过程不可逆，自由能减少。过程自动进行的方向是自由能减少的方向，到达平衡态时自由能最小。

## 二、吉布斯函数（自由焓）

$$dU \leq TdS - PdV - \delta W'$$

因为  $d(TS) = TdS + SdT$

所以  $d(PV) = PdV + VdP$

所以  $\delta W' \leq -dU + d(TS) - SdT + VdP - d(PV)$

即  $\delta W' \leq -d(U + PV - TS) - SdT + VdP$

$$dW' \leq -d(U + PV - TS) - SdT + VdP$$

考虑等温等压过程，  $dT=0, dP=0$  有

$$dW' \leq -d(U + PV - TS)$$

**定义：**  $G=U+PV-TS=H-TS$  态函数  $G$  叫吉布斯函数，  
或叫自由焓（减去  $TS$  后剩下的那部分焓）是状态函数。

$$dW' \leq -dG \quad \text{或} \quad -dG \geq dW'$$

**意义：** 等温等压过程中，系统所作的非体变功不可能大于自由焓的减少，可逆过程中系统所作的非体变功最大。

当  $dT = 0, dP = 0, dW' = 0$

$$dG \leq 0$$

**意义:**过程可逆，自由焓不变，过程不可逆，自由焓减少，过程自动进行的方向是自由焓减少的方向，达到平衡时自由焓有最小值。