



# 《材料热力学及应用》

《材料科学与工程学科硕士研究生用》

# 目 录

## 第一部分：材料热力学基本原理 (8学时)

### 第一章 绪论 (2学时)

### 第二章 材料热力学基础 (6学时)

# 目 录

## 第二部分：材料热力学在材料科学中应用(32学时)

### 第三章 相图热力学(8学时)

### 第四章 相变热力学(8学时)

### 第五章 材料设计与热力学(8学时)

### 第六章 材料中一些物理现象热力学解释(8学时)

# 第一部分

## 材料热力学基本原理

# 第二章 材料热力学基础

热力学基本定律是经典热力学的核心和精髓

2.1 热力学基本概念

2.2 热力学第零定律（热平衡和温度）

2.3 热力学第一定律（能量关系）

2.4 热力学第二定律（过程方向）

2.5 热力学第三定律（熵值计算）

## **2.1 热力学基本概念(Basic concepts)**

**2.1.1 系统(System)和环境(Surroundings)**

**2.1.2 系统的状态(State)和  
状态函数(State Function)**

**2.1.3 系统的过程(process)与途径(path)**

**2.1.4 热力学平衡态 (Equilibrium State)**

## 2.1.1 系统和环境

### 系统 (System):

热力学研究的对象(是大量分子、原子、离子等物质微粒组成的宏观集合体)。人为地将研究的那部分物质或空间与其余部分分开, 作为我们研究的对象。

### 环境 (Surroundings):

与系统有关的那部分物质或空间

系统与环境间的界面可是实际存在的或假想的界面

## 2.1.1 系统和环境

√ 根据系统与环境之间的物质和能量传递，  
系统分为—— 敞开系统、封闭系统、隔离系统

系统类型	系统与环境之间 物质的质量传递	能量的传递 (以热和功的形式)
敞开系统 (open system)	有	有
封闭系统 (closed system)	无	有
隔离系统 (isolated system)	无	无



## 2.1.2 状态和状态函数

状态:

体系有一定的外在的宏观表现形式，这每一个外在表现形式称作体系的一个状态。状态是体系所具有的宏观性质，是物理和化学性质的总和。

状态函数:

描述系统状态的热力学宏观性质

如：一系列  $U$ 、 $H$ 、 $G$ 、 $T$ 、 $P$ 、 $V$  ...

## 2.1.2 状态和状态函数

- 当系统的状态变化时，状态函数的改变量只决定于系统的始态和终态，而与变化的过程或途径无关。
- 状态函数之间互相有一定的联系，  
如： $PV = nRT$
- 状态与状态函数间有一一对应关系

## 2.1.2 状态和状态函数

### 状态函数的分类:

- **强度性质(intensive properties):** 与体系中所含物质的量无关, 无加和性(如 $\rho$ ,  $T$ ,  $V_m$ ,  $C_m$ 等);
- **广度(容量)性质(extensive properties):**  
与体系中所含物质的量有关, 加和性(如 $V$ ,  $U$ ,  $H$ ... ..)

$$\frac{\text{一种广度性质}}{\text{另一种广度性质}} = \text{强度性质} \quad V_m = \frac{V}{n} \quad \rho = \frac{m}{V} \text{等}$$

温度、压强、磁场强度、比表面能等, 叫做强度性质 (**广义的力**) ; 体积、面积、质量等, 叫做广度性质或容量性质 (**广义的位移**)

## 2.1.3 过程和途径

过程（**process**）：系统由始态变化到终态的过渡

途径（**path**）：完成过程的具体步骤。系统由始态变化到终态所经历的过程的总和

系统的变化过程分为：

$P$ 、 $V$ 、 $T$ 变化过程、相变化过程、化学变化过程等

## 2.1.3 过程和途径

几种主要的 $p, V, T$ 变化过程

始态1  $\longrightarrow$  终态2

(i) 恒温过程  $dT=0, T=T_{\text{amb}}$

(ii) 恒压过程  $dp=0, p=p_{\text{am}}$

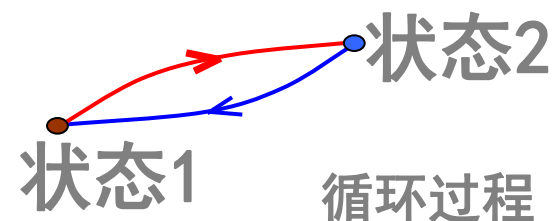
(iii) 恒容过程  $dV=0$

(iv) 绝热过程  $Q=0$

(v) 循环过程 所有状态函数改变量为零,

如  $\Delta p=0, \Delta T=0, \Delta U=0$ 。

(vi) 可逆过程: 无限趋近平衡的条件下进行的过程  
(非严格定义), 实为准静态过程。



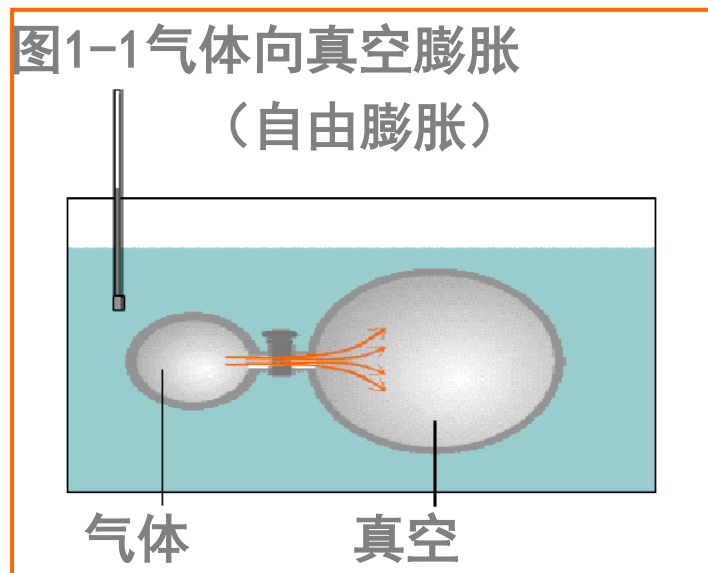
## 2.1.3 过程和途径

(vii) 恒外压过程

$$p_{\text{amb}} = \text{常数}。$$

(viii) 自由膨胀过程 (向真空膨胀过程)。 $p_{\text{amb}} = 0$

如图所示,



## 2.1.4 热力学平衡态 (Equilibrium State)

**平衡态：**系统的各种宏观性质不随时间而改变，则该系统处于热力学平衡状态。

**满足热力学平衡的条件：**

- ①**热平衡：**系统各部分温度相等；（无绝热壁）
- ②**力平衡：**系统各部分压力相等；（无刚性壁）
- ③**相平衡：**系统各相长时间共存，各相组成和数量不随时间而变；
- ④**化学平衡：**系统组成（各物质的量）不随时间而变，系统各部分化学位都分别相等。

总之，当系统的温度、压力及各个相中各个组分的物质的量均不随时间变化时的状态，即为平衡态。

## 2.2 热力学第零定律(热平衡定律)和温度

若A与B热平衡，B与C热平衡时，A与C也同时热平衡

“温度”的概念是基于这个现象为基础，而后才建立起来的。

无数事实也证明，冷热不同的两个物体相接触，它们的温度逐渐接近，最后达到相同。这时，两个物体达到了热平衡。



## 2.2 热力学第零定律(热平衡定律)和温度

因此，热力学第零定律也可以表示为：

一切互为热平衡的物体，具有相同的温度。

该定律是一切热现象的基础，是测量温度的理论根据，违背了它，便测不准温度。

热力学第零定律，至今没有取得科学界的公认，也没有多少人认真予以接受。

原因：人们把物质系的热平衡看作热力学其他三个定律的前提条件。因此，至今仍沿用热力学具有三个基本定律的说法。

## 2.2 热力学第零定律(热平衡定律)和温度

**For example:**

假设有A和B两个物体、两者的温度分别为为 $T_1$ 和 $T_2$ ，如果 $T_1 > T_2$ ，二者接触时热就会从A流向B，A的温度就会降低，而B的温度就会升高，最后达到平衡温度 $T$ 。

设达到热平衡时，A和B之间的热交换量为 $Q$ ，

则A流向B的热量为： $Q = m_A c_A (T_1 - T)$

B由A得到的热量为： $Q = m_B c_B (T - T_2)$

式中： $m_A, m_B$ —分别为物体A和B的质量  
 $c_A, c_B$ —分别为物体A和B的比热容  
 $T$ —热平衡后物体的温度

## 2.2 热力学第零定律(热平衡定律)和温度

$$T = \frac{m_A c_A T_1 + m_B c_B T_2}{m_A c_A + m_B c_B}$$

- 当  $m_A \gg m_B$  时,  $T = T_1$ 。

此结论是测量温度的理论基础

➤ 温度计可以反映人体的温度:

人体的质量远远大于温度计的质量。

➤ 热电偶可以反映一包钢液的温度:

一包钢液的质量远远大于热电偶的质量。

## 2.2 热力学第零定律(热平衡定律)和温度

但是，当被测物体的质量较小时，我们就不能忽视测量物体本身对温度的影响。如，用热电偶测量一个直径不大的石英管里金属液的温度，就需要通过热平衡计算被测金属液本身的温度。

## 2.3 热力学第一定律(能量守恒和转化)

内能、热和功

**内能 $U$  (internal energy):**

又称为热力学能(thermodynamic energy),  
它是指体系内部能量的总和,

包括: 分子运动的平动能、分子内的转动能、振动能、电子能、核能以及各种粒子之间的相互作用势能等。

内能是状态函数, 具有能量单位, 它的绝对值无法测定, 只能求出它的变化值。

## 2.3 热力学第一定律(能量守恒和转化)

系统与环境之间的能量交换有两种形式：

### 热与功

**热 ( $Q$ )**：由于系统与环境间温度差的存在而引起的能量传递形式。

有显热、潜热、反应热之分。

环境  $\xrightarrow[\text{+}]{\text{吸热为正}}$  系统为基准  $\xrightarrow[-]{\text{放热为负}}$  环境

- 热不是状态函数，是过程函数(途径函数)，其数值与变化途径有关

## 2.3 热力学第一定律(能量守恒和转化)

功 ( $W$ ) : 系统与环境之间传递的除热以外的其它能量都称为功。

有体积功 ( $\delta W = -PdV$ )、非体积功 (如: 表面功、电功等)之分。



- 功是过程函数(途径函数)

## 2.3 热力学第一定律(能量守恒和转化)

热力学第一定律（能量守恒和转化）：

能量可以相互转化，但总的能量不变

Energy can be neither created nor destroyed

数学表达式：

$$\Delta U = Q + W$$

对系统的微小变化：

$$dU = \delta Q + \delta W$$

因为内能是状态函数，数学上具有全微分性质，微小变化可用 $dU$ 表示； $Q$ 和 $W$ 不是状态函数，微小变化用 $\delta$ 表示，以示区别。



## 2.3 热力学第一定律(能量守恒和转化)

### 焓 $H$ (enthalpy)

因热为过程函数，不同过程中的热不同，如：

#### 1. 恒容热 $Q_V$

$$dU = \delta Q + \delta W$$

系统经历一个恒容且 $W' = 0$ 的过程，

$$Q_V = \Delta U \quad \text{或} \quad \delta Q_V = dU \quad (\text{封闭、恒容 } \delta W' = 0)$$

**表明：**在恒容且 $W' = 0$ 的过程中，封闭系统从环境吸的热在量值上等于系统热力学能的增加。

## 2.3 热力学第一定律(能量守恒和转化)

### 2. 恒压热 $Q_p$

$$dU = \delta Q + \delta W$$

系统经过一个恒压、 $W'=0$ 的过程，

$$\delta Q_p = dU + PdV = dU + dPV = d(U + PV)$$

$$H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV$$

$H$  — 焓

$$\text{则 } Q_p = \Delta H \quad \text{或} \quad \delta Q_p = dH \quad (\text{封闭, 恒压, } W'=0)$$

**表明：**在恒压及 $W'=0$ 的过程中，封闭系统从环境所吸收的热在量值上等于系统焓的增加。

## 2.3 热力学第一定律(能量守恒和转化)

在材料科学的研究中，大多研究的是压力恒定的体系，易于测定焓变(相变焓、生成焓等)，且通过焓可求其它热力学函数的变化值。

引入焓为理论分析和工程计算带来了很大方便

➤ 焓为状态函数

➤ 焓不是能量，虽然具有能量的单位，但不遵守能量守恒定律

## 2.3 热力学第一定律(能量守恒和转化)

### 热容 $C$ (Heat Capacity):

- 热容是材料（物质）的极重要的物理性质，也是极重要的热力学函数。

- 热容:

在没有相变化和化学变化的情况下，一定量的物质温度升高1K时所吸收的热量

数学表达式:  $C = \frac{Q}{\Delta T}$ ,  $C = \frac{\delta Q}{dT}$       单位:  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

## 2.3 热力学第一定律(能量守恒和转化)

定容热容:  $C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$  ;

定压热容:  $C_P = \frac{\delta Q_P}{dT} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$

» 由实验获得的定压热容 $C_P$ ，通常表示成温度的多项式函数形式，并指定一个适用的温度范围

For example:  $C_P = a + bT + cT^{-2} + dT^2$

式中 $a, b, c, d$  是经验常数，由各种物质本身的特性决定，可从热力学数据表中查找。

## 2.3 热力学第一定律(能量守恒和转化)

第一定律指出变化中的能量效应，无法指出过程的方向性，实际上，世界上一切事物变化都具有方向性的，而且都可用一定的物理量来判断。**热力学第二定律**将会告诉我们判断事物变化过程进行的方向与限度的方法。

## 2.4 热力学第二定律

不可能把热从低温物体传到高温物体，而不引起其它变化



*The Second Law of Thermodynamics*

## 2.4 热力学第二定律

变化的可能性就是过程的方向问题，  
而限度就是平衡问题，

内 容	方 向	限 度	特 点		共同因素
热传导	$T_1 \rightarrow T_2$	$\Delta T = 0$	自发	$T$	? 第二定律 需解决的 中心课题
气体扩散	$P_1 \rightarrow P_2$	$\Delta P = 0$	自发	$P$	
水 流	$h_1 \rightarrow h_2$	$\Delta h = 0$	自发	$h$	
电 流	$U_1 \rightarrow U_2$	$\Delta U = 0$	自发	$U$	
化学反应	?	?		?	



## 2.4 热力学第二定律

### Alternative Statements of the Second Law

(A) *Clausius* : "Heat is not observed to pass spontaneously from a body at low temperature to a body at higher temperature "

“不可能把热从低温物体传到高温物体，  
而不引起其它变化”

(B) *Kelvin-Planck* statement: "No process is possible whose sole result is the absorption of heat from a reservoir and the conversion of this heat into work"

“不可能从单一热源取出热使之完全变为功，  
而不发生其它的变化”

## 2.4 热力学第二定律

(C) *Ostwald* : A perpetual motion machine "of the second kind" has never been observed.

“第二类永动机（从单一热源吸热使之完全变为功而不留下任何影响）是不可能造成的”

热力学第二定律给出一定条件下，不可逆的、自发进行过程的方向和限度

自发过程：

从非平衡态自发地向平衡态转变的过程。  
无需借助外力，可以自动进行。

## 2.4 热力学第二定律

### 自发过程的共同特征：不可逆性

在没有外界影响下，任何自发过程的逆过程是不能自动进行的，又称不可逆过程。

- 例如：
- (1) 水由高处自动地向低处流动
  - (2) 气体从高压向低压膨胀
  - (3) 热量从高温物体传入低温物体
  - (4) 浓度不等的溶液混合均匀

它们的逆过程都不能自动进行。当借助外力，系统恢复原状后，会给环境留下不可磨灭的影响

## 2.4 热力学第二定律

### 可逆过程：

- 推动力无限小，没有磨擦损耗的准静态过程
- 可逆过程结束后，系统若沿原途径逆向进行回复到原状态，则环境也同时回复到原状态
- 体系对环境所做的可逆膨胀功最大，而环境对体系所做的可逆压缩功最小。

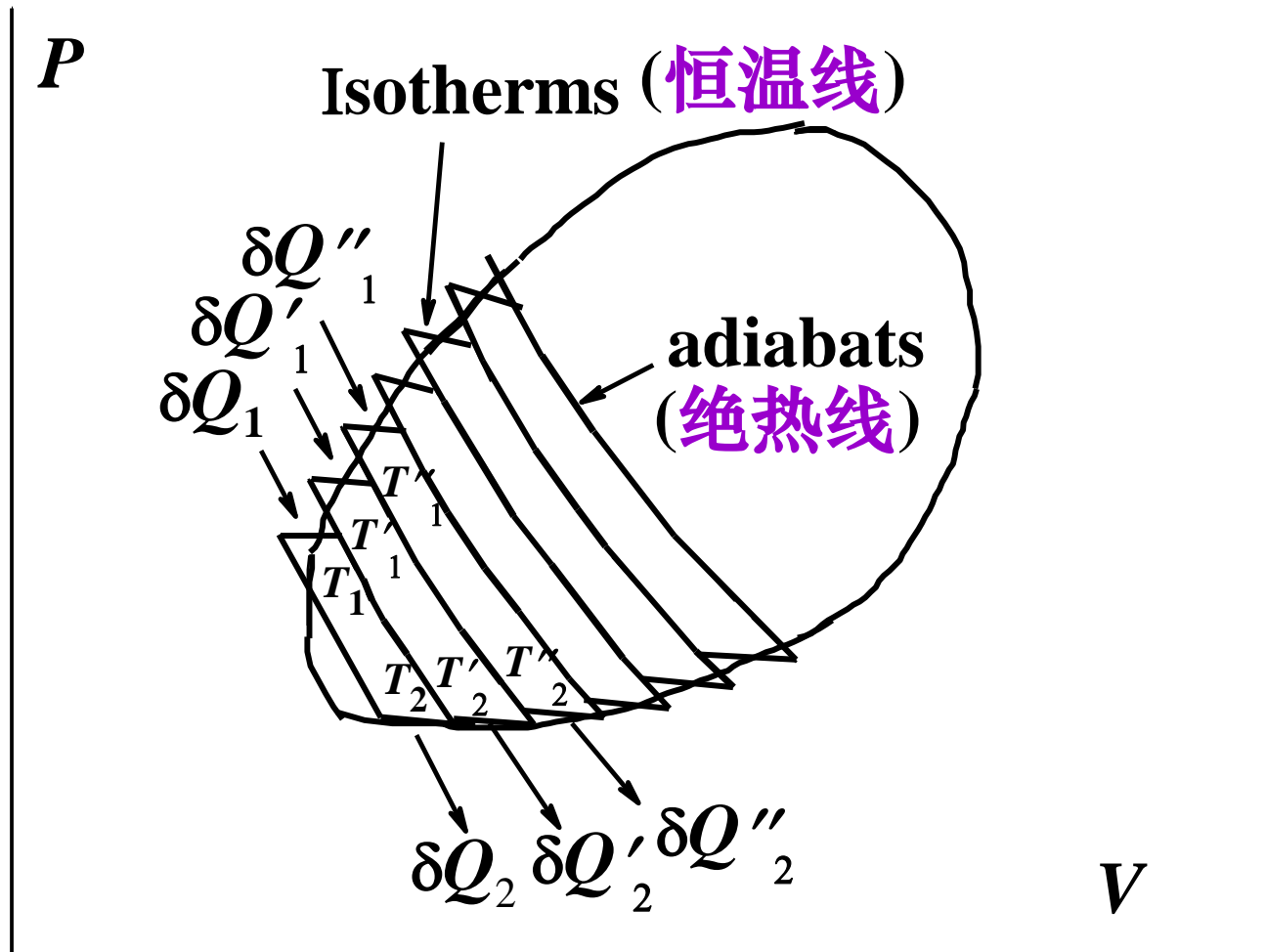
可逆过程是一种极限过程，而实际过程可以或多或少地趋近于这个极限。或者，实际过程的不可逆程度不一样，因此就需要用一个参量来衡量过程的不可逆程度。

## 2.4 热力学第二定律

如何度量不可逆程度？

### (1) 熵的引入

把任意  
可逆循环  
分割成许多  
小卡诺循环



## 2.4 热力学第二定律

进行能量分析结果得出：

可逆循环过程中每一个无限小卡诺循环的热和温度之比（热温商）的加和，

即：其环积分为零，

$$\oint \frac{\delta Q_r}{T} = 0$$

根据积分定律：

$\delta Q_r/T$  为某一函数的全微分，

这一函数定义为熵，用符号 $S$ 表示。

## 2.4 热力学第二定律

**熵  $S$ :** 克劳修斯取名为entropy—“转变含量”，  
中文“熵”的来历：

源于熵的宏观定义—热温商

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T}$$

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_r}{T}$$

恒压过程的熵变：

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_P}{T} = \int \frac{dH}{T} = \int \frac{C_P dT}{T}$$

恒容过程的熵变：

$$\Delta S = \int \frac{\delta Q_V}{T} = \int \frac{dU}{T} = \int \frac{C_V dT}{T}$$

## 2.4 热力学第二定律

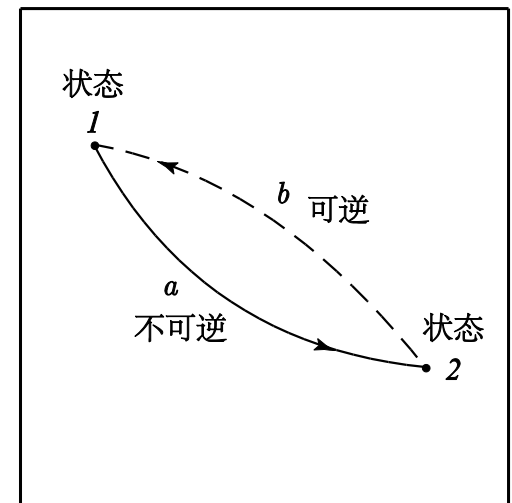
### ● 熵作为过程进行方向的判据

1→2: 不可逆过程

$$dU_{\text{ir}} = \delta Q_{\text{ir}} + \delta W_{\text{ir}}$$

2→1: 可逆过程

$$dU_{\text{r}} = \delta Q_{\text{r}} + \delta W_{\text{r}}$$





## 2.4 热力学第二定律

✓ 内能为状态函数,  $dU_r = dU_{ir}$

✓ 可逆过程中体系对外界作最大功,

$$dW_r < dW_{ir} \quad \therefore dQ_r > dQ_{ir}$$

$$\text{或} \quad dS = \frac{\delta Q_r}{T} > \frac{\delta Q_{ir}}{T}$$

克劳修斯不等式:  $dS \geq \frac{\delta Q}{T} \begin{cases} >, \text{不可逆过程} \\ =, \text{可逆过程} \end{cases}$

1、对隔离系统,  $\delta Q = 0$ ,

$$dS(\text{隔离}) = dS(\text{系统}) + dS(\text{环境}) \geq 0$$

## 2.4 热力学第二定律

隔离系统中任何自发进行的不可逆过程，熵值总是增加，直至最大，达到平衡态。

熵增原理：隔离系统的熵永不减少

2、对绝热过程  $\delta Q = 0$ ,  $dS(\text{系统}) \geq 0$

- $dS$ 愈接近于零，则过程愈接近于可逆过程。所以，热力学第二定律通过 $dS$ 可以衡量过程的不可逆程度。
- 自发过程是不可逆过程，它的方向使 $dS > 0$ ，所以，热力学第二定律通过 $dS$ 可以判断过程的方向。

## 2.4 热力学第二定律

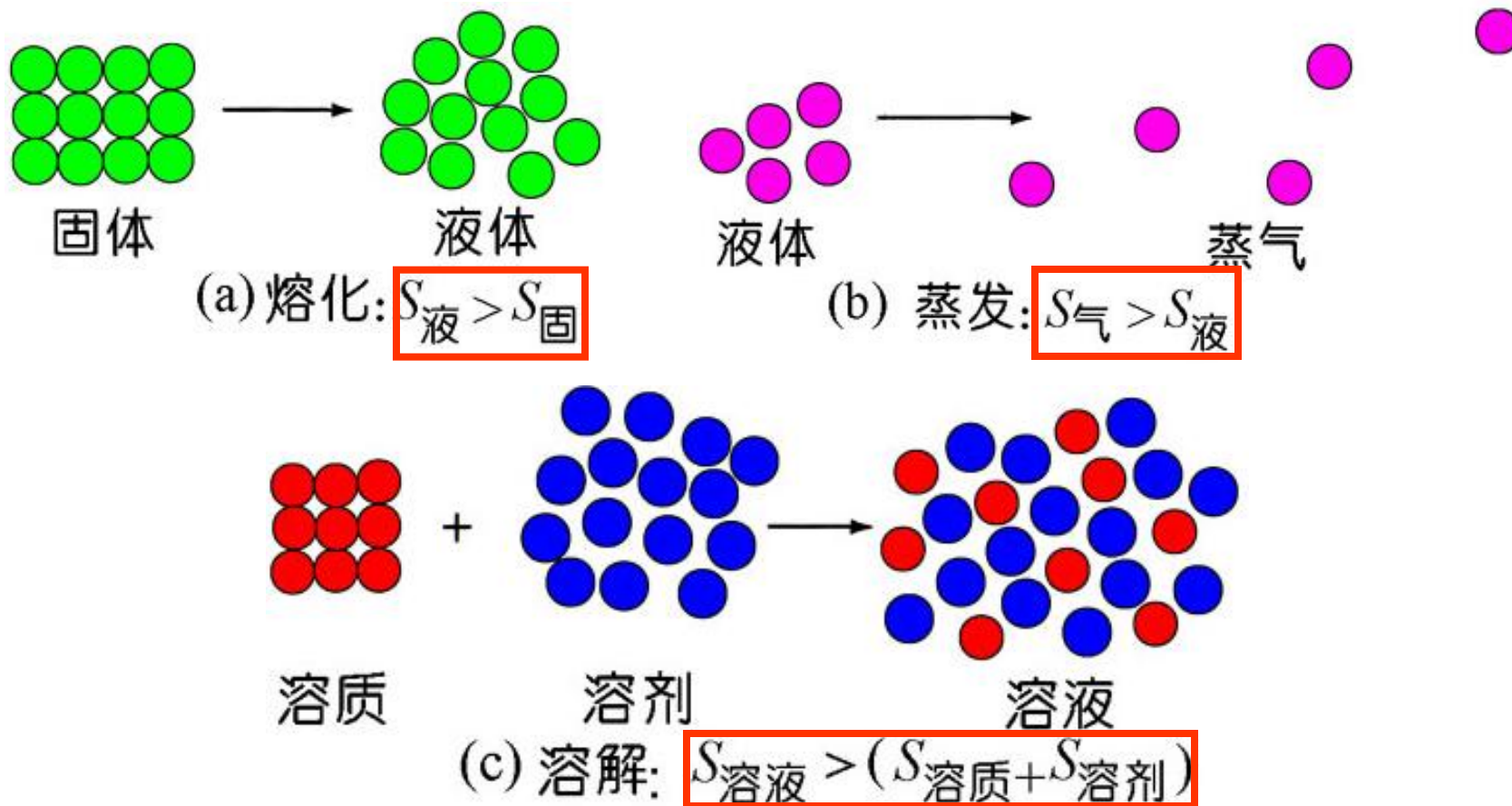
熵具有以下特点（或性质）：

- ※ 熵是系统的状态函数，其值与达到状态的过程无关；
- ※ 熵的定义是： $dS = \delta Q_r/T$ ，因此计算不可逆过程的熵变时，必须用与这个过程始态和终态相同的可逆过程的热效应 $\delta Q_r$ 来计算；
- ※  $TdS$ 的量纲是能量，而 $T$ 是强度性质，因此 $S$ 是广度性质。计算时，必须考虑系统的质量；
- ※ 与同系统的状态函数 $U$ 和 $H$ 一样，一般只计算熵的变化。

# 熵的统计意义(Statistical definition of entropy)

**$S$  : Distribution Randomness of a system**

定性解释→量度系统无序度的函数



# 熵的统计意义(Statistical definition of entropy)

**定量解释：**熵反映的是一种热力学几率，  
熵和热力学几率之间存在着简单的  
数学关系，即： $S = K \ln \Omega$

$k = \text{Boltzmann constant} = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$

$W = \text{Number of available microstates for a specific macrostate}$

Boltzmann公式把热力学宏观量 $S$ 和微观量概率 $\Omega$ 联系在一起，使热力学与统计热力学发生了关系，奠定了统计热力学的基础。

## 2.4 热力学第二定律

### (2) Gibbs自由能判据

#### 熵判据的缺陷:

仅限于隔离系统, 须计算环境的熵变, 实际应用上不方便。

∴ 力图找出新的状态函数, 只计算系统的熵变, 即可判断过程可能性。

#### ● Gibbs自由能判据

前提条件:

恒温、恒压 ( $T$ 、 $P$  一定),  
且非体积功  $W' = 0$

## 2.4 热力学第二定律

推导：从熵判据入手

$$\text{已知： } dS(\text{孤立}) = dS(\text{体系}) + dS(\text{环境}) \geq 0 \quad (1)$$

一般环境相对于体系很大，  
其中进行的过程视为可逆过程。

当体系从环境吸热时，环境等于放出相应的热给体系，此时环境的熵变为：

$$dS_{\text{环境}} = -\frac{\delta Q_P}{T} = -\frac{dH}{T} \quad (2)$$

$$(2) \text{ 式代入(1) 式中： } dS_{\text{体系}} - \frac{dH}{T} \geq 0$$

## 2.4 热力学第二定律

整理得： $TdS_{\text{系}} - dH \geq 0$

因恒 $T$ ，进一步整理得： $d(H - TS) \leq 0$

$G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS$        $G$  : Gibbs自由能

(体系内部函数组合)

吉布斯自由能判据：

$$dG \leq 0 \quad \left[ \begin{array}{l} <, \text{不可逆过程} \\ =, \text{可逆过程} \end{array} \right.$$

**J. Willard Gibbs(1839-1903), The Architect of  
Modern Equilibrium Thermodynamics**



## 2.4 热力学第二定律

### (3) Helmholtz自由能( $F$ )判据

前提条件： 恒温、恒容（ $T$ 、 $V$ 一定），  
且非体积功  $W' = 0$

$$dS_{\text{环境}} = -\frac{\delta Q_v}{T} = -\frac{dU}{T}$$

代入熵判据中：

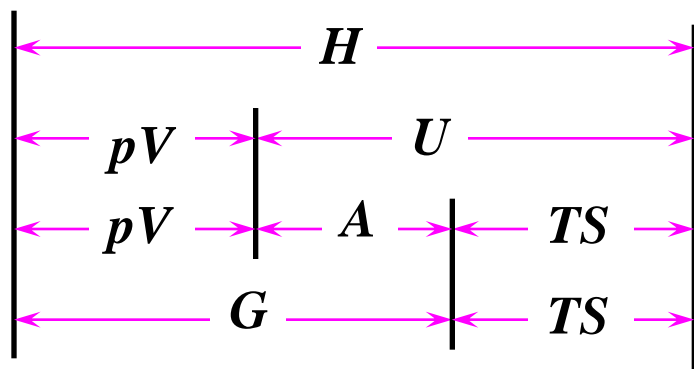
$$dS_{\text{系}} - \frac{dU}{T} \geq 0$$

因恒 $T$ ，整理得：

$$d(U - TS) \leq 0$$

$F \stackrel{\text{def}}{=} U - TS$ （系统内部函数组合）

# 热力学函数的基本关系



- ❖  $U, S$  — 第一、二定律基本函数
- ❖  $H, A, G$  — 组合辅助函数
- ❖  $U, H \rightarrow$  能量恒算
- ❖  $S, A, G \rightarrow$  判断过程的方向与限度

## 热力学状态函数

可通过实验直接测定

$p, V, T$   
 $C_{V,m}, C_{p,m}$  等

不可通过实验直接测定

$U, S$   
 $H, A, G$

——需要找出可测变量与不可直接测定的函数间的关系

# 热力学函数的基本关系

- 状态函数之间有组合关系

$$H = U + PV; \quad F = U - TS; \quad G = H - TS$$

- 四个热力学基本方程

由热力学第一定律:  $dU = \delta Q + \delta W$

当  $W' = 0$ , 且可逆:  $dU = TdS - PdV$  --- (1)

$$dU = d(H - PV) = dH - PdV - VdP$$

代入(1)式得  $dH = TdS + VdP$  --- (2)

# 热力学函数的基本关系

同理，得：
$$dF = -SdT - PdV \quad \text{--- (3)}$$

$$dG = -SdT + VdP \quad \text{--- (4)}$$

适用于纯组分或组成不变的系统，  
且非体积功  $\delta W' = 0$

● Maxwell关系式：

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

$$(\partial U / \partial S)_V = T, \quad (\partial U / \partial V)_S = -P$$

# 热力学函数的基本关系

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

$$(\partial H / \partial S)_P = T, \quad (\partial H / \partial P)_S = V$$

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

$$(\partial F / \partial T)_V = -S, \quad (\partial F / \partial V)_T = -P$$

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

$$(\partial G / \partial T)_P = -S, \quad (\partial G / \partial P)_T = V$$



# 自由能变化和温度的关系

推导：

$$\left[ \frac{\partial(\Delta G / T)}{\partial(1 / T)} \right]_P = \Delta H$$

由  $G = H - TS$ , 得:  $S = \frac{H - G}{T}$

由  $\left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$ ,  $dG = \left( \frac{G - H}{T} \right) dT$

或者  $TdG - GdT = -HdT$

等式两边除  $T^2$   $\frac{TdG - GdT}{T^2} = H \frac{-dT}{T^2}$

$$d(G/T) = Hd(1/T)$$

# 自由能变化和温度的关系

$$\left( \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right)_p = -\frac{H}{T^2} \quad \text{— Gibbs-Helmholtz方程}$$

有自由能变化时:

$$\left[ \frac{\partial(\Delta G / T)}{\partial T} \right]_P = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

$$C_P = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P, \quad \Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$$

$$dS = \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_P = \frac{C_P dT}{T}, \quad \therefore \left( \frac{dS}{dT} \right)_P = C_P / T$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT$$

# $C_P$ 与 $C_V$ 的关系

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P$$

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

$$C_P - C_V = T \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \right] \quad \text{—— (1)}$$

写出 $S$ 的全微分： $dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV$ ;

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P; \quad \text{—— (2)}$$



# $C_P$ 与 $C_V$ 的关系

(2)式代入(1) 式中:

$$C_P - C_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{—— (3)}$$

将麦克斯韦关系式:  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$

代入(3)式:  $C_P - C_V = T \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad \text{—— (4)}$

由循环关系式得:  $\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -1$

# $C_P$ 与 $C_V$ 的关系

$$\therefore \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad \text{—— (5)}$$

(5)式代入(4) 式中:  $C_P = C_V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P^2 / \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$

恒压下体积膨胀系数  $\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

恒温下体系压缩系数  $\beta = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

$$\therefore C_P = C_V + VT\alpha^2/\beta$$

目的: 利用容易测定的 $C_P$ ,  $\alpha$ 及 $\beta$ 可计算 $C_V$

# $C_P$ 与 $C_V$ 的关系

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial H}{\partial S} \right)_P \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( - \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P \right)_P = -T \left( \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_P$$

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( - \frac{\partial F}{\partial T} \right)_V \right)_V = -T \left( \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \right)_P = \frac{1}{V} \frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}$$

$$\beta_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \right)_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right)_T$$

## 2.5 热力学第三定律(熵值计算)

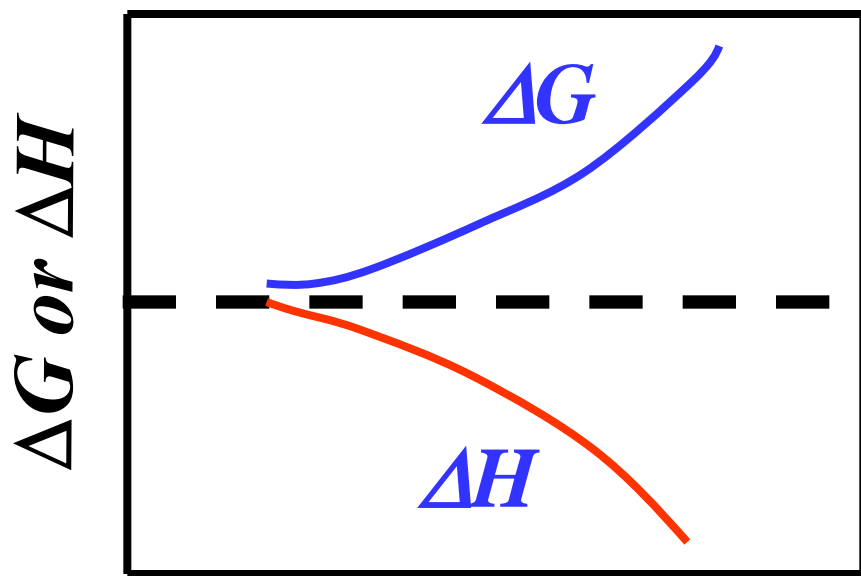
第二定律引入了熵的概念，但是只能计算熵的变化，而不能计算熵的值

要想计算熵的值，需要首先解决绝对零度时的熵 $S_0$ 的计算问题。

热力学第三定律所描述的就是关于 $S_0$ 的问题

## 2.5 热力学第三定律(熵值计算)

1906年, 能斯特(H. W. Nernst)从  $\Delta G$  和  $\Delta H$  与  $T$  的关系图, 提出了假设:



凝聚系统的 $\Delta H$ 和 $\Delta G$   
与 $T$ 的关系(示意图)

在 $T$  趋向于0K时,  
 $\Delta G$ 和 $\Delta H$  有公共的  
切线, 该切线与  
温度的坐标平行,  
即: 当 $T \rightarrow 0K$ 时,

$$\Delta H \approx \Delta G$$

## 2.5 热力学第三定律(熵值计算)

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \left( \frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_P = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0K} \left( \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = 0$$

$$\text{已知} \quad \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_P, \quad \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_P = -S$$

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \Delta C_P = 0, \quad \lim_{T \rightarrow 0K} (\Delta S)_P = 0$$

**Nernst热定理(Nernst heat theorem):**

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \left( - \frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_P = \lim_{T \rightarrow 0K} (\Delta S)_T = 0$$

## 2.5 热力学第三定律(熵值计算)

热力学第三定律的最初表述 ——

在温度趋近于0K的等温过程中，体系的熵值不变 ( $T \rightarrow 0\text{K}$ 所发生过程是一恒熵过程)

1912年，普朗克(M. Planck)假定：

0K时，任何纯物质凝聚态的熵值等于零，

$$S^*(0\text{K})=0 \quad (* \text{ 表示纯物质})$$

## 2.5 热力学第三定律(熵值计算)

### 残余熵

1920年，路易斯(Lewis)和吉布逊(Gibson)指出：

普朗克假设( $S^*(0\text{K})=0$ )只适用于纯物质的完美晶体（即在晶体中原子或分子只有一种排列方式），对于过冷溶体或内部运动未达平衡的纯物质，即使在0K时，其熵值也不等于零，而是存在所谓的“残余熵”。



## 2.5 热力学第三定律(熵值计算)

**For Example:**

- 过冷非晶(亚稳, 原子无序)
- 非平衡有序固溶体(配置熵)
- 含同位素的化学纯元素( $\text{Cl}^{35}\text{-Cl}^{37}$ , 完全无序)
- 含点缺陷(Vacancy)的纯晶体(非平衡浓度点)

普朗克假设经路易斯和吉布逊修正, 表述为

**“在0K时任何纯物质的完美晶体的熵值等于零”**

— 热力学第三定律的一种表达形式

## 2.5 热力学第三定律(熵值计算)

规定在0K时完整晶体的熵值为零，从0K到温度 $T$ 进行积分，这样求得的熵值称为**规定熵**。若0K到 $T$ 之间有相变，则积分不连续。

已知  $dS = (C_P / T)dT$

$$S_T = S_0 + \int_0^T (C_P / T)dT = \int_0^T C_P d \ln T$$

称为**规定熵**

只要测得热容 $C_P$ 和其它量热数据，便可计算出物质在温度 $T$ 时的熵值，从而使过程熵变的计算问题得到解决。

## 2.6 热力学定律小结

### Zeroth law (热平衡)

**If two systems are separately in thermal equilibrium with a third, then they must also be in thermal equilibrium with one another**

### First law (能量关系)

**Energy is conserved if heat is taken into account**

## 2.6 热力学定律小结

### Second law (过程方向)

**Clausius:** “No process is possible whose sole result is the transfer of heat from a colder to a hotter body”

**Kelvin:** “No process is possible whose sole result is the complete conversion of heat into work”

### Thirst law (熵值计算)

“The net entropy change of any process tends to zero as the absolute temperature tends to zero”