第一章 热力学基础

- 化学热力学主要解决化学变化的方向和限度问题。一个化学反应在指定的条件下能否朝着预定的方向进行？如果该反应能够进行，则它将达到什么限度？外界条件如温度、压力、浓度等对反应有什么影响？如何控制外界条件使我们所设计的新的反应途径能按所预定的方向进行？对于一个给定的反应，能量的变化关系怎样？它究竟能为我们提供多少能量？

§1—1 基本概念及术语

1、系统与环境

在进行观察或实验时把所研究的对象（物质和空间）称为系统（system），把与系统密切相关的周围部分（有限空间）称为环境（surroundings）。

根据系统与环境间是否有物质交换或能量交换把系统分为三类：

（1）敞开系统（open system） 系统与环境之间既有能量交换，也有物质交换；

（2）封闭系统（closed system） 系统与环境之间只有能量交换，而无物质交换；

（3）孤立系统（isolated system） 系统与环境之间既无物质交换，也无能量交换。

- 系统：
  - 我们把只含有一种化学物质的系统称为单组分系统；
  - 含有一种以上化学物质的系统称为多组分系统；
- 系统：
  - 如果系统内部的物理性质和化学性质完全均匀，则称为均相系统；
  - 系统内部的物理性质和化学性质不是完全均匀的，则称为多相系统。

- 2、性质与状态
  - 在热力学中，用系统的宏观性质如系统中物质的质量m、压力P、温度T、体积V、浓度C、粘度η等来描述系统的热力学状态，这些宏观性质就称为系统的热力学性质。
  - 系统的热力学状态是系统中所有热力学性质的综合表现。
  - 这些热力学性质又称为热力学变数或热力学函数或状态函数。

- 热力学函数或状态函数是描写系统状态的，是系统状态的单值函数，因此，它具有两个重要特征：
  1) 它只与系统当前的状态有关，与这个状态是怎样变化得来的无关，即不提供历史信息。
  2) 热力学函数得改变值只决定于系统开始时的状态（始态）和终了时的状态（终态），与变化所经历的具体途径无关。
- 状态函数的微分，在数学上是全微分，它的微小增量用“**d**”来表示。

- 系统的热力学性质分为广度性质和强度性质：
- **广度性质（extensive property）** 又称为容量性质，这种性质的数值与系统中所含物质的量成正比，具有简单加和性，即系统的某一广度性质的数值等于各部分这种性质的数值的简单加和，例如质量 **m**、体积 **V**、内能 **U**、熵 **S**、焓 **H**、热容量 C_p、……等等。
- **强度性质（intensive property）** 这种性质的数值与系统所含物质的量无关。强度性质不具有加和性，例如温度**T**、压力**p**、浓度**C**等等。显然，广度性质除以系统的物质的量后就与系统的量无关，而变成了强度性质，如摩尔体积 V_m、摩尔内能 U_m、……

3、过程与途径

- 系统从一个状态变到另一个状态，这种变化称为**过程（process）**。
- 如等温过程、等压过程、等容过程、绝热过程等。系统在变化过程中所经历的具体步骤称为**途径（path）**。

在热力学中可以将常遇到的过程分为三大类：

1) 简单物理变化过程：既无相变也无化学变化的仅仅是系统的一些状态函数如P、T、V发生变化的过程。如单组分均相系统发生的等温过程、等压过程、恒容过程、恒外压过程、等焓过程、自由膨胀过程、绝热过程、循环过程……。

2) 相变化过程：系统相态发生变化的过程。如液体的蒸发过程、固体的熔化过程、固体的升华过程以及两种晶体之间相互变化的过程。

3) 化学变化过程：系统内发生了化学变化的过程。

4、热力学平衡态

在一定的条件下，如果一个系统所有的状态函数有确定值，且不随时间而改变，则称这个系统处于热力学平衡态（thermodynamical equilibrium state）。

一个处于热力学平衡状态的系统，应同时满足下列几个平衡：

- （1）热平衡(thermal equilibrium)：若系统内部无绝热壁存在，系统达平衡后各部分温度相等。
- （2）力平衡(mechanical equilibrium)：若系统内部无绝热壁存在，系统达力平衡后各部分压力相等。
- （3）相平衡(phase equilibrium)：若系统内存在有几个相，系统达相平衡后，相与相之间无物质转移。
- （4）化学平衡(chemical equilibrium)：系统达化学平衡后，系统内无宏观化学反应进行，系统的组成不再随时间而改变

5、热和功

（1）热量

定义：由于温度之差而在系统与环境之间传递的能量称为热量，或简称热（heat）。

热不是状态函数，而是途径函数。途径函数数学上称为泛函（functional）,它的微小变化用符号“δ”表示，“δ”表示不是全微分。

热量的符号用“Q”表示，热的单位是焦耳(J)。规定系统从环境吸收热量，即环境传热给系统，Q为正(Q＞0)；系统向环境放出热量，即系统传热给环境，Q为负(Q＜0）。在微小过程中传递的热量用符号“δQ”表示。

- 热的一般计算公式为
  - $\delta Q = -C\mathrm{d}V$
- 式中C称为热容，一般说来，热容是温度的函数，即C=f(T)。

（2）功

- 除了热传递以外，其它各种形式传递的能量称为功（work）。
- 功也是途径函数，沿不同的途径，系统所作的功不同，所以功也不是状态函数。
- 功的符号用“W”表示，功单位为焦耳（J）。并规定系统对环境作功，W为负（W＜0＝；环境对系统作功，W为正（W＞0）。在微小过程中功的符号用“δW”表示。

- 系统在外压力作用下体积膨胀或压缩过程与环境传递的能量形式，称为体积功（volume work），用符号W_e表示（在不引起混淆的情况下也常略去下标“e”）。除体积功外的其它功称为非体积功，用符号W′表示。

- 体积功的一般计算公式为：
- $\delta W = -p_{环} dV$
- 式中$p_{环}$为系统反抗的外界的压力，即环境的压力。
- 注意：
  - （1） $p_{环}$是系统反抗环境的压力，而不是系统的压力p；
  - （2）气体在膨胀或压缩过程中p一般不等于$p_{环}$，当$p > p_{环}$时，气体膨胀，体积增大，$W<0$，系统对环境作功；当$p < p_{环}$时，气体被压缩，$W>0$，环境对系统作功。

§1—2 热力学第一定律

- 1、热力学第一定律的表述
- 热力学第一定律的实质就是能量守恒和转化定律，即“自然界中一切物质都具有一定能量，能量有各种不同形式，但不管如何转换，能量既不能创造，也不能消灭，在转换过程中，总能量是保持不变的”。或者可以表述为“第一类永动机是不可能制造成功的”。

- 2、内能函数U
- 内能（internal energy）是系统内部各种运动形态的能量的总和，包括分子的平动能ε_t，振动能ε_v，转动能ε_r以及电子的能量ε_e，原子核的能量ε_n以及分子间相互作用的位能。内能的绝对值是无法确定的。
- 内能是一种广度性质的状态函数，其单位为焦耳（J）。
- 内能函数的改变值ΔU只决定于系统的始末态，而与途径无关。

- 3、热力学第一定律的数学表达式
- 对于一个封闭系统，当系统从一个状态变化到另一个状态时，系统与环境之间功交换为W，热的交换为Q，根据热力学第一定律内能的改变ΔU：
- $\Delta U = Q + W$
- $dU = \delta Q + \delta W$
- 上式就是封闭系统热力学第一定律的数学表达式。

3、焓

按照状态函数的性质，状态函数的组合仍然是一个状态函数。由于U、p、V都是状态函数，所以其组合也是一个状态函数。为此定义一个新的状态函数，称为焓（enthalpy），用符号“H”表示，即

$$H = U + pV$$

焓是广度性质的状态函数，其单位为焦耳（J）。

(1)由于内能的绝对值无法确定，因此焓的绝对值也无法确定。

(2)由于U、p、V都是状态函数，焓也是一个状态函数，其改变值ΔH只与过程的始末态有关，而与途径无关，

4、理想气体的内能和焓

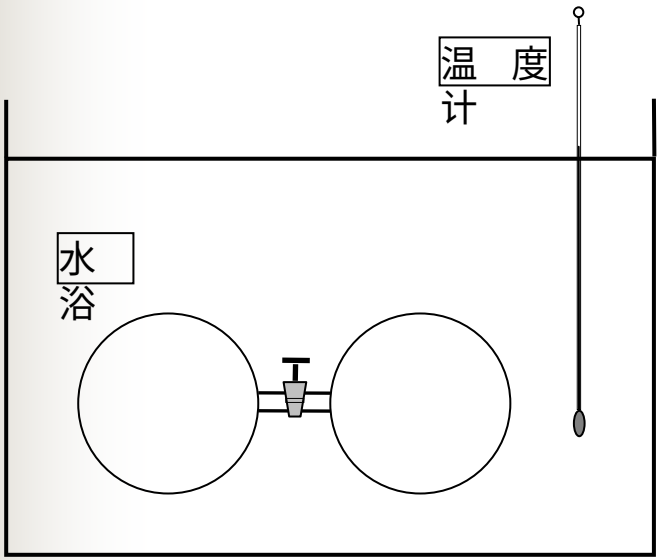


图1—1焦耳实验装置示意图

- 实验发现，气体向真空容器中膨胀后，水浴温度不变。
- 说明气体气体向真空容器中膨胀过程，气体的$\Delta T = 0$，气体与环境无热交换，即$Q = 0$。
- 气体向真空膨胀时$p_{环}=0$，$W = 0$。根据热力学第一定律，$\Delta U = 0$。

- 内能可表示为：
  - $U = f(T, V)$
- 对于系统的微小变化，则有

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

- 在焦耳实验中，dT = 0，dU = 0, 而dV ≠ 0, 所以必有
  - $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$
  - 同理，由U = f (T, p)可得：$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$
- 即 $U = f(T)$

- 对于一定量的组成不变的均相封闭系统，用T、p为独立变量，焓可表示为
- **H = f（T, p）**

$$\mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \mathrm{d}p$$

- 理想气体：
- **H = U + pV = U + nRT = f (T)**

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = 0 \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_T = 0$$

§1—3 热容量，关于热的计算

- 1、热容量的定义
- 对于一定量组成不变的均相封闭系统，非体积功为零（W′ = 0）的过程中，温度升高1K时，系统吸收的热量称为热容量，用符号C表示

$$C = \frac{\delta Q}{\mathrm{d}T}$$

- 这是热容量的一般定义式，热容的单位为$J \cdot K^{-1}$。
- 若物质的质量为1kg，则为比热容，其单位为$J \cdot K^{-1} \cdot kg^{-1}$。
- 若物质的量为1 mol，则为摩尔热容，其单位为$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$。

- 2、等容热容C_V和等压热容C_p
- 由于热量随过程不同而不同，热容量也是过程的函数。
- 等容过程的热容量称为**等容热容量C_V**。
- 等压过程的热容量称为**等压热容量C_p**。
- C_V和C_p均为系统广度性质的状态函数，单位是$J \cdot K^{-1}$，其数值与系统中物质的种类，物质的量以及系统的温度有关。

- 在等容过程中，系统不做体积功，即W = 0，若非体积功也为零（W ′ = 0），由热力学第一定律可得

- $\Delta U = Q_V$ $\qquad \mathrm{d}U = \delta Q_V$

- $C_V = \dfrac{\delta Q_V}{\mathrm{d}T} = \left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

$$\Delta_V U = Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V \mathrm{d}T = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} \mathrm{d}T$$

- 上两式适用于组成不变的均相封闭系统的等容过程。式中Q_V称为定容热；$C_{V、m}$为定容摩尔热容，即1mol物质的定容热容称，$C_{V、m} = C_V / n$。

- 对等压过程有$\Delta H = \Delta U + p(V_2 - V_1)$
- $W = -p_{环}(V_2 - V_1) = -p(V_2 - V_1)$，
- 结合热力学第一定律可以得到
- $\Delta H = Q_p \quad dH = \delta Q_p$
- $C_p = \dfrac{\delta Q_p}{dT} = \left(\dfrac{\partial H}{\partial T}\right)_p$

$$\Delta_p H = Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p \mathrm{d}T = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} \mathrm{d}T$$

- 上两式适用于组成不变的均相封闭系统的等压过程。式中Q_p为定压热，。$C_{p,m}$为定压摩尔热容，即1mol物质的定压热容，$C_{p,m} = C_p / n$。

- 对于理想气体，因为其内能和焓仅仅是温度的函数，对于理想气体的任何过程都有
- $U = f(T, V)$

$$\mathrm{d}U = (\frac{\partial U}{\partial T})_V \mathrm{d}T + (\frac{\partial U}{\partial V})_T \mathrm{d}V = (\frac{\partial U}{\partial T})_V \mathrm{d}T = C_V \mathrm{d}T$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m} \mathrm{d}T$$

- $H = f(T, p)$

$$\mathrm{d}H = (\frac{\partial H}{\partial T})_p \mathrm{d}T + (\frac{\partial H}{\partial p})_T \mathrm{d}p = (\frac{\partial H}{\partial T})_p \mathrm{d}T = C_p \mathrm{d}T$$

- $$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m} \mathrm{d}T$$

- 上面两式对理想气体任何物理变化过程均适用的，前者不一定要求等容，后者不一定要求等压，只要温度由$T_1 \rightarrow T_2$，就可以由上两式求算ΔU和ΔH，但若不是理想气体，前者则要求等容，后者则要求等压。
- 应当指出的是，理想气体在非等容过程中内能增量不再与过程热相等。理想气体在非等压过程中焓增量不再与过程热相等。

- **3、C_p与C_V的关系**
- 对于一定量的组成不变的均相封闭系统有

$$C_p - C_V = \frac{\delta Q_p}{\mathrm{d}T} - \frac{\delta Q_V}{\mathrm{d}T} = (\frac{\partial H}{\partial T})_p - (\frac{\partial U}{\partial T})_V = [\frac{\partial (U + pV)}{\partial T}]_p - (\frac{\partial U}{\partial T})_V$$

$$= (\frac{\partial U}{\partial T})_p + [\frac{\partial (pV)}{\partial T}]_p - (\frac{\partial U}{\partial T})_V = (\frac{\partial U}{\partial T})_p + p[\frac{\partial (V)}{\partial T}]_p - (\frac{\partial U}{\partial T})_V$$

- **U = f(T, V)**

$$\mathrm{d}U = (\frac{\partial U}{\partial T})_V \mathrm{d}T + (\frac{\partial U}{\partial V})_T \mathrm{d}V$$

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

- $$C_p - C_V = [(\frac{\partial U}{\partial V})_T + p](\frac{\partial V}{\partial T})_p$$

$$C_p - C_V = [V - (\frac{\partial H}{\partial p})_T](\frac{\partial p}{\partial T})_V$$

- （1）对于凝聚态系统，因体积随温度的 变化很小
- $C_p - C_V = 0$
- （2）对于理想气体
- $C_p - C_V = nR$ 或 $C_{p,m} - C_{V,m} = R$
- 对于理想气体，根据分子运动论及能量按自由度均法均分原理可以导出：
- （1）单原子理想气体：$C_{V,m} = 1.5R$
- （2）双原子理想气体：$C_{V,m} = 2.5R$

- 例1-3-1 设在273.2K，1000kPa压力下，取10dm^{3}理想气体，（1）经等容升温过程到373.2K的末态；（2）经等压升温过程到373.2K的末态。试计算上述各过程的Q、W、ΔU、ΔH。设该气体的$C_{V,m}$=12.471 J·K^{-1}·mol^{-1}。

解：（1）等容升温过程

始态

$$n = \frac{p_0 V_0}{RT_0} = 4.403\text{mol}$$

p_0 = 1000 kPa
V_0 = 10 dm^3
T_0 = 273.2 K

等容 →

末态

p_1 = $\frac{nRT_1}{V_1}$ =1366 kPa

V_1 = V_0= 10 dm^3
T_1 = 373.2 K

等容过程：=0

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_{环} \mathrm{d}V$$

$$Q_V = \Delta U_1 = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}\mathrm{d}T = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = [4.403 \times 12.471 \times (373.2 - 273.2)]\mathrm{J} = 5.491 \times 10^3\,\mathrm{J}$$

$$\Delta H_1 = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}\mathrm{d}T = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = n(C_{V,m} + R)(T_2 - T_1)$$

$$= [4.403 \times (12.471 + 8.314) \times (373.2 - 273.2)]\mathrm{J} = 9.152 \times 10^3\,\mathrm{J}$$

（2）等压升温过程

始态

$$n=\frac{p_1V_1}{RT_1}=4.403\text{mol}$$

p_0 = 1000 kPa

V_0 = 10 dm³

T_0 = 273.2 K

等压 →

末态

$n=4.403\text{mol}$

$p_2 = p_1 = 1000$ kPa

$V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} = 14$ dm³

$T_2 = 373.2$ K

$$Q_p=\Delta H_2=\int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}\mathrm{d}T=nC_{p,m}(T_2-T_1)=n(C_{V,m}+R)(T_2-T_1)$$

$$=[4.403\times(12.471+8.314)\times(373.2-273.2)]\text{J}=9.152\times10^3\text{J}$$

$$\Delta U_2=\int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}\mathrm{d}T=nC_{V,m}(T_2-T_1)=\Delta U_1=5.491\times10^3\text{J}$$

$W_2=\Delta U_2-Q_2=$（$5.491\times10^3-9.152\times10^3$）J = -3.661×10^3 J

或者等压过程：$W=-p_{环}$（V_2-V_1）= -3.661×10^3 J

- 在这个过程中，由于过程进行速度极慢，时间无限长，压力改变无限小，每一瞬间都无限接近于平衡态，整个过程可看成是由一连串无限接近于平衡态的状态构成的，这种过程称为准静态过程（**quasistatic process**）。

- 2、可逆过程
- 在无摩擦，系统每一步都无限接近平衡条件下进行的过程称为可逆过程（reversible process），这个过程发生后，可以沿着相反的方向进行使系统和环境均同时恢复原态，而不留下任何“痕迹”。其余过程称为不可逆过程。准静态过程就是可逆过程。

- 可逆过程有下列几个特点：
- （1） 系统的强度性质状态函数与环境的强度性质状态函数之间仅仅相差一个无穷小量，如 $T_{环}=T\pm dT$，$p_{环}=p\pm dp$。
- （2）过程是以无限小的变化进行，速度无限慢，时间无限长，每一步都无限接近平衡态。
- （3）沿着其相反的方向进行，可使系统和环境同时恢复原态，而不留下任何痕迹。
- （4）在可逆膨胀过程中系统对环境作最大功，在可逆压缩过程中环境对系统作最小功，并且系统在可逆膨胀过程中作的最大功等于在可逆压缩过程中作的最小功。

- 3、绝热功
- 当系统的状态发生变化时，若系统与环境之间无热量交换，则这种过程称为绝热过程（adiabatic process），系统也可以称为绝热系统（adiabatic system）。
- 在绝热过程中，$Q = 0$　　$\Delta U = W_{绝热}$
- 欲求过程的功，需要用理想气体状态方程将p表示出来，但由于绝热可逆过程中p，V和T都在变化，所以必须知道在理想气体绝热可逆过程中的p、V和T的关系。

- 对于理想气体的微小绝热可逆变化有
- **dU = δW = -$p_{环}$dV = -pdV**

$$C_V \mathrm{d}T = -p\mathrm{d}V = -nRT\frac{\mathrm{d}V}{V}$$

- **C_p - C_V = nR**，令 $\gamma = C_p / C_V$，称为热容商（**heat capacity ration**），或者绝热指数（**adiabatic coefficient**）

$$C_V \mathrm{d}T = -(C_p - C_V)T\frac{\mathrm{d}V}{V}$$

$$\frac{\mathrm{d}T}{T} = -\frac{C_p - C_V}{C_V}\frac{\mathrm{d}V}{V}$$

$$\frac{\mathrm{d}T}{T} + (\gamma - 1)\frac{\mathrm{d}V}{V} = 0$$

$$\ln(TV^{\gamma-1}) = 常数 \qquad T_1V_1^{\gamma-1} = T_2V_2^{\gamma-1}$$

$$pV^{\gamma} = 常数 \qquad p_1V_1^{\gamma} = p_2V_2^{\gamma}$$

$$T^{\gamma}p^{1-\gamma} = 常数 \qquad T_1^{\gamma}p_1^{1-\gamma} = T_2^{\gamma}p_2^{1-\gamma}$$

- 上三式都是理想气体在绝热可逆过程中**p**、**V**和**T**的关系式，称为绝热可逆过程方程式（**equation of adiabatic and reversible process**）。

- 过程方程式和状态方程式不同，状态方程式指系统在一定状态下p、V和T之间的关系式；而过程方程式则指系统在一特定的变化过程中状态参数、V和T之间的关系式。
- 如理想气体在恒温变化过程中满足
- $pV = nRT =$ 常数，
- 此式就是恒温过程方程式。

- 利用理想气体绝热可逆过程方程式，可以求出绝热可逆过程终态的性质。
- 若已知T_1和T_2，就可以算出理想气体绝热过程的ΔU、ΔH和W。

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}\mathrm{d}T = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} nC_{p,m}\mathrm{d}T = nC_{p,m}(T_2 - T_1)$$

$$W = \Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

- 有了理想气体在绝热可逆过程中p、T和V的关系，就可以计算理想气体在绝热可逆过程中所做的功。设

$$pV^{\gamma} = K(\text{常数})$$

$$W = \int_{V_1}^{V_2} -p\mathrm{d}V = \int_{V_1}^{V_2} -\frac{K}{V^{\gamma}}\mathrm{d}V$$

$$W = \frac{K}{\gamma - 1}\left(\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}}\right)$$

$$\because\ p_1V_1^{\gamma} = p_2V_2^{\gamma} = K$$

$$\therefore\ W = \frac{1}{\gamma - 1}(p_2V_2 - p_1V_1)$$

- 例1—4—1 设在273.2K，1000kPa压力下，取10dm^{3}理想气体，用下列几种不同的方式膨胀到最后压力为100kPa的末态：
- （1）等温可逆膨胀；
- （2）绝热可逆膨胀；
- （3）在外压恒定为100kPa下等温膨胀；
- （4）在外压恒定为100kPa下绝热膨胀。
- 试计算上述各过程的Q，W，ΔU，ΔH。设该气体的$C_{V,m}$ = 12.471J·K^{-1}·mol^{-1}。

解.（1）等温可逆膨胀

始态
$n = P_0V_0/RT_0 = 4.403$ mol
$p_0 = 1000$ kPa
$V_0 = 10$ dm^3
$T_0 = 273.2$ K

等温可逆 →

末态
$n = 4.403$ mol
$p_1 = 100$ kPa
$V_1 = nRT_1/p_1 = 100$ dm^3
$T_1 = T_0 = 273.2$ K

由于温度不变，所以$\Delta U_1 = 0$，$\Delta H_1 = 0$

$$W = -nRT\ln\frac{V_1}{V_0} = -23.03\times10^3\,\mathrm{J}$$

$$Q_1 = \Delta U_1 - W_1 = -W_1 = 23.03\times10^3\,\mathrm{J}$$

（2）绝热可逆膨胀

始态
$n = P_0V_0/RT_0 = 4.403$ mol
$p_0 = 1000$ kPa
$V_0 = 10$ dm^3
$T_0 = 273.2$ K

绝热可逆 →

末态
$n = 4.403$ mol
$p_2 = 100$ kPa
$V_2 = nRT_2/P_2 = 39.8$ dm^3
$T_2 =$ ？$= 108.7$ K

$$\gamma = \frac{C_{p,m}}{C_{V,m}} = \frac{C_{V,m} + R}{C_{V,m}} = \frac{12.471 + 8.314}{8.314} = 1.667$$

$$T_2 = T_0\left(\frac{p_0}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = [273.2 \times (\frac{1\times10^6}{1\times10^5})^{\frac{1-1.667}{1.667}}]\text{K} = 108.7\text{K}$$

$$\therefore \quad \Delta U_2 = nC_{V,m}(T_2 - T_0) = [4.403 \times 12.471 \times (108.7 - 273.2)]\text{J} = -9.03\times10^3\,\text{J}$$

$$\Delta H_2 = nC_{p,m}(T_2 - T_0) = [4.403 \times 20.875 \times (108.7 - 273.2)]\text{J} = -15.12\times10^3\,\text{J}$$

$Q_2 = 0$

$$W_2 = \Delta U_2 = -9.03\times10^3\,\text{J}$$

（3）等温恒外压膨胀

因为温度不变，所以$\Delta U_3=0$，$\Delta H_3=0$。

始态
$n = P_0V_0/RT_0 = 4.403$ mol
$p_0 = 1000$ kPa
$V0 = 10\ dm^3$
$T_0 = 273.2$ K

外压恒定、等温 →

末态
$n = 4.403$ mol
$p_3 = 100$ kPa
$V_3 = nRT_2/P_2 = 100\ dm^3$
$T_3 = 273.2$ K

$$W_3 = -p_{\square}(V_3 - V_0) = -9.00\times10^3 J$$

$$Q_3 = \Delta U_3 - W_3 = -W_3 = 9.00\times10^3 J$$

（4）绝热恒外压膨胀

始态
$n = P_0V_0/RT_0 = 4.403$ mol
$p_0 = 1000$ kPa
$V_0 = 10$ dm^3
$T_0 = 273.2$ K

外压恒定、绝热 →

末态
$n = 4.403$ mol
$p_4 = 100$ kPa
$V_4 = nRT_2/P_2 = 64.0$ dm^3
$T_4 =$ ？$= 174.9$ K

$Q_4 = 0$ $\Delta U_4 = W_4$

$$nC_{V,m}(T_4 - T_0) = -p_{\square}(V_4 - V_0) = -p_4 \cdot \frac{nRT_4}{p_4} + p_4 \cdot \frac{nRT_0}{p_0}$$

$$(C_{V,m} + R)T_4 = (C_{V,m} + R \cdot \frac{p_4}{p_0})T_1$$

$T_4 = 174.9$K

$\Delta U_4 = nC_{V,m}(T_4 - T_0) = -5.40 \times 10^3$J

$\Delta H_4 = nC_{p,m}(T_4 - T_0) = -9.00 \times 10^3$J

$W_4 = \Delta U_4 = -5.40 \times 10^3$J

- （1）等温可逆膨胀，由p_1, V_1, T_1到p_2, V_2, T_1（A→B），理想气体从高温热源T_1吸热，系统对环境做功。
- $\Delta U_1 = 0$，

$$Q_1 = -W_1 = nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

- （2）绝热可逆膨胀，由p_2, V_2, T_1到p_3, V_3, T_2（B→C），这个过程是系统消耗内能对环境做功，温度由T_1降到T_2。
- $Q = 0$，

$$W_2 = \Delta U_2 = \int_{T_1}^{T_2} nC_{V,m}\mathrm{d}T = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

- （3）等温可逆压缩，由p_3, V_3, T_2到p_4, V_4, T_2（C→D），理想气体向低温热源T_2放热，环境对系统做功。
- $\Delta U_3 = 0$，

$$Q_2 = -W_3 = nRT_2 \ln \frac{V_4}{V_3}$$

- （4）绝热可逆压缩，由p_4, V_4, T_2到p_1, V_1, T_1（D→A）这个过程是环境对系统做功使内能增加，温度从T_2升到T_1，回到始态。
- $Q = 0$，

$$W_4 = \Delta U_4 = \int_{T_2}^{T_1} \mathrm{n}C_{V,m}\mathrm{d}T = nC_{V,m}(T_1 - T_2)$$

- 循环一周后，系统回到始态，所以ΔU = 0
- $Q = Q_1 + Q_2$

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = -nR(T_1 \ln\frac{V_2}{V_1} + T_2 \ln\frac{V_4}{V_3})$$

- 过程（2）和（4）是理想气体的绝热可逆过程

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1} \qquad T_1 V_1^{\gamma-1} = T_2 V_4^{\gamma-1} \qquad \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

$$W = -nR(T_1 - T_2)\ln\frac{V_2}{V_1}$$

- 热机效率定义为： $\eta = -\frac{W}{Q_1}$

$$\eta = \frac{nR(T_1 - T_2)\ln(V_2/V_1)}{nRT_1\ln(V_2/V_1)}$$

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

- **$-W = Q_1 + Q_2$**

$$\frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

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

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

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

- 式中**Q / T**称为过程的热温商，上式表明卡诺循环的热温商之和为零。

- 2、自发过程
- 系统中无需环境施加影响就可以自动进行的过程称为自发过程（spontaneous process）。
- 自发过程的共同特征：不可逆性
- 例如：热传递过程；
- 气体的膨胀过程；
- 化学反应过程；
- 水从高处流向低处；
- 溶液从高浓度向低浓度扩散。

1) 自然界中自动进行的过程总是有确定的变化方向，“一去不复返”，是单方向的趋向平衡态，它们不可能自动逆转。

2) 自然界中一切自发过程都是不可逆过程。自然界中一个自动进行的过程发生后，借助于外力的帮助，可以使系统恢复原态，但是，在系统恢复原态的同时，环境必定留下了永久性的、不可消除的变化。

3) 各种自发过程的不可逆性最终都可以归结为：系统恢复原状之后，环境中必然留下了功变为热的变化，即各种自发过程的不可逆性都可以归结为功变为热的不可逆性。

- 自发与可逆是两个不相同的概念。过程自发与否，它表示过程自动进行的方向，决定于系统始态和终态的性质。而过程可逆与否，它表示过程所采用的方式。

- 例如，高山上的水自动向山脚流动，它决定于山上水位与山脚水位之差，是过程进行的本质问题，是方向性问题。流动的方式分为可逆和不可逆。

- 3、热力学第二定律

- 克劳修斯（Clausius）的说法（1850年）：不可能把热从低温物体传到高温物体而不留下任何其它变化。
- 开尔文（Kelvin）的说法（1851年）：不可能从单一热源吸热并使之全部变为功而不留下任何其它变化。
- 奥斯特瓦尔德（Oswald）将开尔文的说法表述为：第二类永动机不可能实现。

- 4、卡诺定理
- 1824年卡诺在研究热机效率的基础上提出：所有工作在两个一定温度热源之间的热机，以可逆热机的效率为最大。这就是著名的卡诺定理。

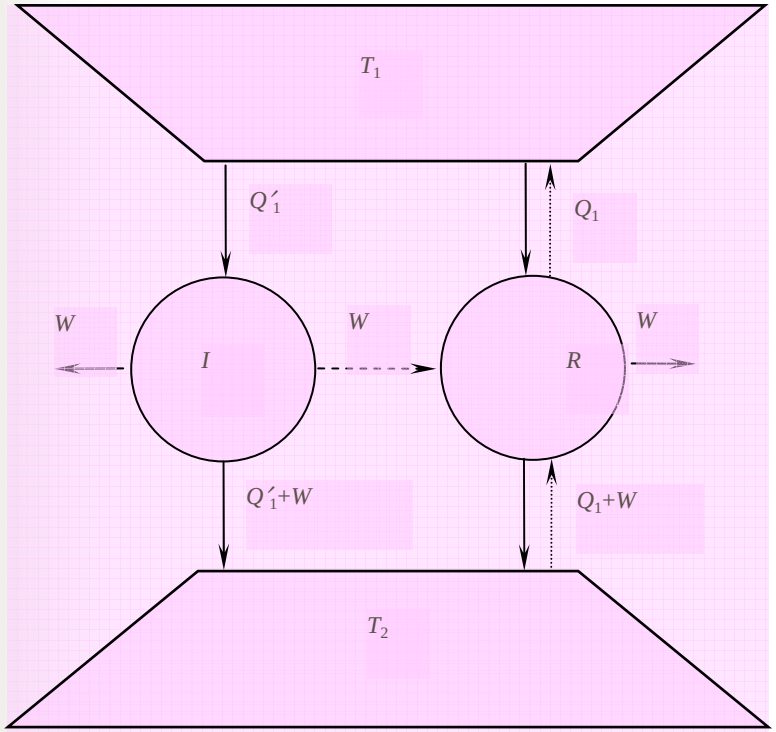


图1—4 卡诺定理证明示意图

- 假定卡诺定理不成立

$$\eta_I \succ \eta_R$$

$$\frac{-W}{Q'} \succ \frac{-W}{Q_1}$$

$$Q'_1 \prec Q_1$$

- 低温热源T_2：

$$(Q'_1+W)-(Q_1+W)=Q'-Q_1 \prec 0$$

- 高温热源T_1：

$$Q_1-Q'_1 \succ 0$$

$$\therefore \eta_I \le \eta_R$$

- 从卡诺定理直接得到的推论是：所有工作于两个恒温热源之间的可逆热机的效率相等。
- $$\eta_I = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q1} \qquad \eta_I = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \le 0 \qquad \begin{cases} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{cases}$$

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} \le 0 \qquad \begin{cases} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{cases}$$

§1—6 熵和熵增原理

- 1、熵的导出
- 应用热力学第二定律可把上述结果推广到任意循环过程，设一个系统在循环过程中与温度为T_1，T_2，…，T_n的n个热源接触，并从n个热源吸取Q_1，Q_2，…，Q_n的热，可以有类似的结论，即

$$\sum_{循环} \frac{Q_i}{T_i} \le 0 \quad \begin{cases} 不可逆 \\ 可逆 \end{cases}$$

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \le 0 \quad \begin{cases} 不可逆 \\ 可逆 \end{cases}$$

- $\delta Q_r / T$这样一个函数的微小变化沿闭合回路的积分等于零，积分与路径无关，所以$\delta Q_r / T$是系统的一个状态函数的全微分。这个状态函数称为**熵（entropy）**，用符号“**S**”表示，即

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

$$\Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\delta Q_r}{T}$$

- 1）熵是广度性质的状态函数，熵的单位是$J \cdot K^{-1}$；
- 2）熵是系统的状态函数，其变化值只与始末态有关，与途径无关。

- 不可逆循环过程，

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\mathrm{I}} + \int_B^A \left(\frac{\delta Q_r}{T}\right)_{\mathrm{II}} \prec 0$$

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\mathrm{I}} \prec \int_B^A \left(\frac{\delta Q_r}{T}\right)_{\mathrm{II}}$$

$$\Delta S \succ \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\mathrm{I}}$$

- 熵是状态函数，只与始末态有关，而热温商却与具体的途径有关的途径函数。

- **2、克劳修斯不等式**

- $\Delta S \geq \int_A^B \frac{\delta Q}{T}$ $\begin{cases} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{cases}$ **或** $\Delta S - \int_A^B \frac{\delta Q}{T} \geq 0$ $\begin{cases} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{cases}$

- $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ $\begin{cases} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{cases}$ **或** $dS - \frac{\delta Q}{T} \geq 0$ $\begin{cases} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{cases}$

- **以上四式称为克劳修斯不等式，通常也作为封闭系统热力学第二定律的数学表达式。式中Q表示实际过程中系统与环境交换的热，T是环境(热源)的温度，在可逆过程过程中也是系统的温度。**

- **3、熵增原理**
- 对于绝热过程，**Q = 0**
- $\Delta S \geq 0 \begin{cases} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{cases}$ **或** $\mathrm{d}S \geq 0 \begin{cases} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{cases}$
- 在绝热条件下系统发生一个变化后系统的熵值永不会减小，这个结论叫做**熵增原理（principle of entropy increasing）**。
- 在绝热过程或孤立系统中熵永不减少。

- 根据熵增原理，对于绝热过程可以利用系统本身熵变值的符号来判别过程的可逆性；
- 在孤立系统中可以用熵的增量来判断过程的自发和平衡。

  - $\Delta S \geq 0 \begin{cases} 自发 \\ 平衡 \end{cases}$ 或 $dS \geq 0 \begin{cases} 自发 \\ 平衡 \end{cases}$

- $\Delta S_{孤} = \Delta S_{系} + \Delta S_{环} \geq 0 \begin{cases} 自发 \\ 平衡 \end{cases}$
- 式中$\Delta S_{系}$为原来系统的熵变，$\Delta S_{环}$为与系统有关的环境的熵变。

- **4、熵变的计算**
- $$\Delta S = S_2 - S_1$$
- 式中S_2和S_1分别为系统末态和始态的熵。

- （1）等温过程
- 例1-6-1 1mol理想气体初态为273K，100.0kPa，经过等温可逆过程膨胀到压力为10kPa的终态，求此过程的熵变。若该气体是经等温自由膨胀到压力为10kPa的终态，那么熵变又为多少。

- 解☹（1）对于等温可逆过程，

$$\Delta S=\int_1^2\frac{\delta Q_r}{T}=\frac{1}{T}\int_1^2\delta Q_r=\frac{Q_r}{T}$$

- 理想气体等温过程，$\Delta U=0$，$Q=-W$，

$$Q_r=-W_r=-nRT\ln\frac{V_1}{V_2}=-nRT\ln\frac{p_2}{p_1}$$

$$\Delta S=nR\ln\frac{V_2}{V_1}=nR\ln\frac{p_1}{p_2}$$

$$\Delta S=(1\times 8.314\times\ln\frac{100}{10})\mathrm{J\cdot K^{-1}}=19.1\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

- （2）自由膨胀

$$\Delta S=(1\times 8.314\times\ln\frac{100}{10})\mathrm{J\cdot K^{-1}}=19.1\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

- 气体向真空膨胀W=0,Q=0。根据系统的熵变$\Delta S>0$判断气体向真空膨胀过程是一个自发过程。
- 对理想气体的等温可逆过程和不可逆过程都是适用的。

- （2）等压过程
- 例1-6-2 3mol理想气体初态为400K，100kPa，经过等压可逆过程降温到300K的终态，求此过程的熵变，已知该理想气体的$C_{p,m}$为29.1 $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$。
- 解：对于等压可逆过程，

$$\Delta S=\int_1^2\frac{\delta Q_r}{T}=\int_1^2\frac{\mathrm{d}H}{T}=\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_{p,m}}{T}\mathrm{d}T$$

$$\Delta S=nC_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S=(3\times 29.1\times\ln\frac{300}{400})\mathrm{J\cdot K^{-1}}=-25.1\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

- 由于等压热δQ_p与焓变dH相等，而dH与等压过程是否可逆无关，即有$\delta Q_p=dH=\delta Q_r$，
- 上式对理想气体的等压可逆过程和不可逆过程都是适用的。

- （3）等容过程
- 例1-6-3 2mol理想气体初态为200K，10dm^3，经过等容可逆过程升温到300K的终态，求此过程的熵变，已知该理想气体的$C_{V,m}$为24.3J·K^{-1}·mol^{-1}。
- 解：对于等容可逆过程，

$$\Delta S=\int_1^2\frac{\delta Q_r}{T}=\int_1^2\frac{\mathrm{d}U}{T}=\int_{T_1}^{T_2}\frac{nC_{V,m}}{T}\mathrm{d}T$$

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

$$\Delta S=(2\times24.3\times\ln\frac{300}{200})\mathrm{J\cdot K^{-1}}=19.7\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

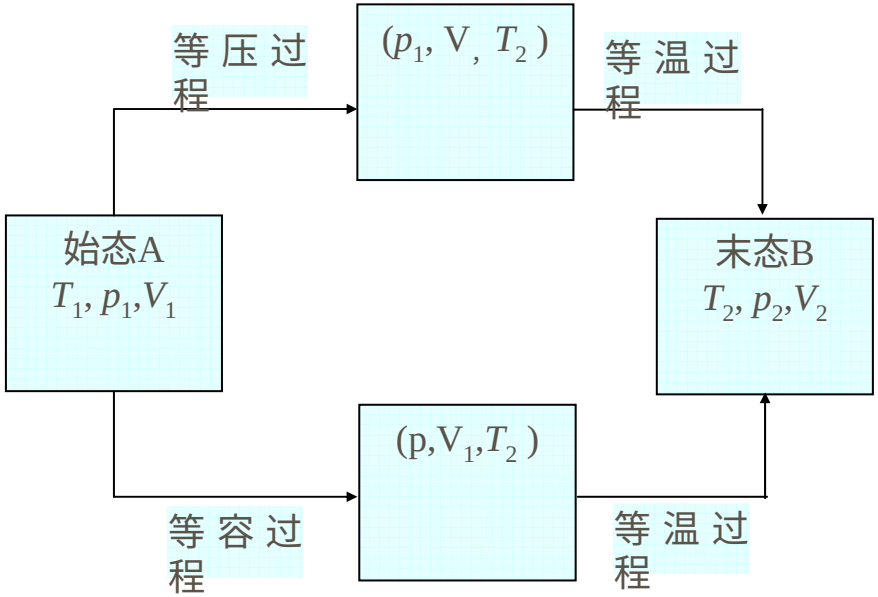
- 由于等容热δQ_V与内能变化dU相等，而dU与等容过程是否可逆无关，即有$\delta Q_V=dU=\delta Q_r$。
- 上式对理想气体的等容可逆过程和不可逆过程都是适用的。

- （4）绝热过程
- 例1-6-4 1mol理想气体初态为273K，100kPa，经过绝热可逆过程膨胀到压力为10kPa的终态，求此过程的熵变。若该气体是经绝热自由膨胀到压力为10kPa的终态，那么熵变又为多少。

- 解：绝热自由膨胀过程中，**Q=0 W=0**
- $T_1=T_2$
- 在绝热自由膨胀过程的始末态之间设计一个等温可逆过程来计算这个不可逆过程的熵变。

$$\Delta S = nR\ln\frac{p_1}{p_2} = (1\times 8.314\times \ln\frac{100}{10})\mathrm{J\cdot K^{-1}} = 19.1\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

- （5）pVT同时改变的过程



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

$$\Delta S = nC_{V,m}\ln\frac{T_2}{T_1} + nRT\ln\frac{V_2}{V_1}$$

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

- （6）不同理想气体恒温、恒压混合过程的熵变
- 例 有一容器中间用隔板隔开，一边装有n_{O2} mol的O_2，温度为T，压力为p；另一边装有n_{N2} mol的N_2，温度为T，压力为p，求混合过程的熵变$\Delta_{mix}S$。
- **解 此混合过程的始、终态如下：**

$O_2(g)$	$N_2(g)$
n_{O2}	n_{N2}
T p V_{O2}	T p V_{N2}

等 温 混 合 →

混合气
$n = n_{O2} + n_{N2}$
T p V = $V_{O2} + V_{N2}$

- **对于$O_2(g)$：**

$$\Delta S_{O_2} = n_{O_2} R \ln \frac{V}{V_{O_2}}$$

- **对于$N_2(g)$：**

$$\Delta S_{N_2} = n_{N_2} R \ln \frac{V}{V_{N_2}}$$

$$\Delta_{mix} S = \Delta S_{O_2} + \Delta S_{N_2} = -n_{O_2} R \ln \frac{V_{O_2}}{V} - n_{N_2} R \ln \frac{V_{N_2}}{V} = -R(n_{O_2} \ln x_{O_2} + n_{N_2} \ln x_{N_2})$$

- **式中x为气体的量分数。**

- 一般地，若有B种不同理想气体恒温恒压混合过程其熵变为

$$\Delta_{mix}S = -R\sum_{B} n_B \ln x_B$$

- 式中x_B为气体的量分数。
- 由于$x_B<1$，$\Delta_{mix}S>0$。理想气体在混合过程中系统与环境之间无功和热的交换，可视为孤立系统，根据熵增加原理，$\Delta S>0$，可判断恒温、恒压的混合过程是一个自发过程。

- （7）不同理想气体恒温、恒容混合过程的熵变

- 如果几种理想气体进行恒温、恒容混合，即各气体始态的温度、体积与混合后气体的温度、体积相等，则混合过程的熵变为零，即

- $$\Delta S=0$$

- （8）凝聚系统熵变的计算
- 上面关于熵变的计算原则，也适用于无相变和化学变化的凝聚系统。
- 对于凝聚系统体积变化很小，在压力变化不大时，熵随压力的变化可以忽略。因此，凝聚系统的熵变，主要由温度变化引起。
- 在恒压时：
- $$\Delta S=\int_1^2\frac{\delta Q_r}{T}=\int_1^2\frac{\mathrm{d}H}{T}=\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_{p,m}}{T}\mathrm{d}T$$

$$\Delta S=nC_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1}$$

§1—7 亥姆霍兹函数和吉布斯函数

- 1、熵判据
- $\Delta S_{孤立} = \Delta S_{系统} + \Delta S_{环境} \geq 0$ $\begin{cases} 自发 \\ 平衡 \end{cases}$
- 环境熵变$\Delta S_{环境}$的计算
- 在许多实际问题中，环境常常可以看成是一个非常巨大的恒温恒压热源，因此环境的温度$T_{环}$为常数， 并且有$Q_{环境} = \Delta H_{环境} = Q_{r,环境}$。所以无论系统中发生的过程是否可逆，环境中相应的过程则总是可逆的。

$$\Delta S_{环境} = \frac{Q_{环境}}{T_{环}} = -\frac{Q_{系统}}{T_{环}}$$

- 例1-7-1 2mol, 127°C的理想气体在压力恒定为100kPa的条件下向27°C的大气散热，降温至平衡。已知该理想气体的$C_{p,m}$ = 29.1J·K^{-1}·mol^{-1}，求理想气体的熵变并判断过程是否会自发进行。
- **解：这是一等压过程，**

$$\Delta S = nC_{p,m}\ln\frac{T_2}{T_1} = (2\times 29.1\times\ln\frac{300.2}{400.2})\mathrm{J\cdot K^{-1}} = -16.7\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

$$\Delta S_{环境} = Q_{环境}/T_{环} = -Q_{系统}/T_{环} = -nC_{p,m}(T_2 - T_1)/T_{环}$$
$$= [-2\times 29.1\times(300.2 - 400.2)/300.2]\mathrm{J\cdot K^{-1}} = 19.4\mathrm{J\cdot K^{-1}}$$

- **$\Delta S_{孤立} = \Delta S + \Delta S_{环境}$ = （-16.7 + 19.4）J·K^{-1} = 2.7J·K^{-1}＞0**
- **上述的过程为自发过程。**

- 2、亥姆霍兹函数

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \begin{cases} 不可逆 \\ 可逆 \end{cases}$$

- 由热力学第一定律得，δQ = dU - δW

$$T_{环} dS \geq dU - \delta W$$

即 $$-dU + T_{环} dS \geq -\delta W$$

- 若$T_1 = T_2 = T_{环}$ = 常数，则有 $T_{环}$ dS = TdS = d (TS)

$$d(U - TS) \leq \delta W \quad \begin{cases} 不可逆 \\ 可逆 \end{cases}$$

- A = U – TS

$$A = U - TS$$

- *A*称为亥姆霍兹函数，又称为亥姆霍兹自由能（Helmhotlz free energy）。
- *A*是广度性质的状态函数，单位是J。其值也仅由系统的状态决定。
- 由于内能的绝对值无法确定，因而A的绝对值也无法得知。

$$dA \le \delta W \begin{cases} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{cases} \qquad \Delta A \le W \begin{cases} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{cases}$$

- 若过程等温、等容且不做非体积功，则$W = 0$，

$$dA \le 0 \begin{cases} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{cases} \qquad \Delta A \le 0 \begin{cases} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{cases}$$

$$dA \le 0 \begin{cases} \text{自□} \\ \text{平衡} \end{cases} \qquad \Delta A \le 0 \begin{cases} \text{自□} \\ \text{平衡} \end{cases}$$

- **3、吉布斯函数**

$$\mathrm{d}(U-TS)\le\delta W \qquad \begin{cases}\text{不可逆}\\ \text{可逆}\end{cases}$$

- **$W = W_e + W'$**
- **$\delta W_e = -p_{环}dV$**

$$d(U-TS)\le -p_{\square}\,\mathrm{d}V + W'$$

- **若$p_1 = p_2 = p_{环}$ = 常数，得$p_{环}dV = d(pV)$**

$$\mathrm{d}(U+pV-TS)\le W' \qquad \begin{cases}\text{不可逆}\\ \text{可逆}\end{cases}$$

- **$G = U + pV - TS = H - TS$**

- **G = U + pV – TS = H - TS**
- **G称为吉布斯函数，又称为吉布斯自由焓（Gibbs free energy）。**
- **吉布斯函数是广度性质状态函数，单位是J。**
- **G的绝对值无法确定。**

$$dG \le \delta W' \quad \begin{cases} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{cases} \qquad \Delta G \le W' \quad \begin{cases} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{cases}$$

- **在等温等压且不做非体积功的条件下，**

$$dG \le 0 \quad \begin{cases} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{cases} \quad \text{或} \quad \Delta G \le 0 \quad \begin{cases} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{cases}$$

$$dG \le 0 \quad \begin{cases} \text{自□} \\ \text{平衡} \end{cases} \qquad \Delta G \le 0 \quad \begin{cases} \text{自□} \\ \text{平衡} \end{cases}$$

- 4、ΔA和ΔG的计算
- （1）恒温过程
- 纯物系统从始态保持温度恒定变化到终态，

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT = dU + Vdp + pdV - TdS - SdT$$

- 当变化过程无非体积功，同时过程为可逆时

$$dU = \delta Q - p_n dV = TdS - pdV$$

$$dG = Vdp \qquad \Delta G = \int_{p_1}^{p_2} Vdp$$

- 上两式适用于无非体积功的封闭系统发生的恒温简单状态变化过程。
- 对于理想气体： $\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} Vdp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p} dp = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$

- 或直接根据定义式G = H - TS，在恒温时有：
- $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$
- 或直接根据定义式A = U - TS，在恒温时有：
- $\Delta A = \Delta U - T\Delta S$

- (2) 变温过程
- 根据亥姆霍兹函数的定义式
- $\Delta A = A_2 - A_1 = U_2 - T_2S_2) - (U_1 - T_1S_1) = \Delta U - T_2S_2 - T_1S_1)$
- 根据吉布斯函数的定义式
- $\Delta G = G_2 - G_1 = (H_2 - T_2S_2) - (H_1 - T_1S_1) = \Delta H - (T_2S_2 - T_1S_1)$

§1—8 封闭系统的热力学函数关系

- 1、组成不变的封闭系统的热力学基本公式
- 在一个不作非体积功的封闭系统中，若进行了一个可逆过程，$\delta W_r = -pdV$及$\delta Q_r = TdS$

- 由H = U + pV微分，
- 由A = U – TS微分，
- 由G = H – TS微分，

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

- 以上四式是封闭系统的热力学基本关系式。这几个式子适用于无非体积功的单组分均相系统或组成不发生变化的多组分均相系统。在公式的推导过程中引用了“可逆”的条件，但是在不可逆过程中以上几个式子仍能适用。

$$U = f(S,V)$$

$$dU = (\frac{\partial U}{\partial S})_V dS + (\frac{\partial U}{\partial V})_S dV$$

$$dU = TdS - pdV$$

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

$$A = f(T,V)$$

$$dA = (\frac{\partial A}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial A}{\partial V})_T dV$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$S = -(\frac{\partial A}{\partial T})_V \qquad p = -(\frac{\partial A}{\partial V})_T$$

$$H = f(S,p)$$

$$dH = (\frac{\partial H}{\partial S})_p dS + (\frac{\partial H}{\partial p})_S dp$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$T = (\frac{\partial H}{\partial S})_p \qquad V = (\frac{\partial H}{\partial p})_S$$

$$G = f(T,p)$$

$$dG = (\frac{\partial G}{\partial T})_p dT + (\frac{\partial G}{\partial p})_T dp$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

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

- 以上几个式子称为对应系数关系式。

- 2、麦克斯韦关系式
- 根据全微分的性质，二阶混合偏导数与求导次序无关，若z = z (x, y)，则

$$\mathrm{d}z = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \mathrm{d}x + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \mathrm{d}y = M\mathrm{d}x + N\mathrm{d}y$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

- 将此关系式用于热力学函数的基本方程，即可得

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

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

- 这四个关系式称为麦克斯韦（Maxwell）关系式。

- 数学公式 ：
  - 倒易法则 ：
    $$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z = \left[\left(\frac{\partial Y}{\partial X}\right)_Z\right]^{-1}$$
  - 循环法则 ：
    $$\left(\frac{\partial X}{\partial Y}\right)_Z \left(\frac{\partial Y}{\partial Z}\right)_X \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y = -1$$
  - 复合函数导数关系：
    $$\left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_Y = \left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_Z + \left(\frac{\partial F}{\partial Z}\right)_X \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y$$
  - 连锁法则：
    $$\left(\frac{\partial F}{\partial X}\right)_Y = \left(\frac{\partial F}{\partial Z}\right)_Y \left(\frac{\partial Z}{\partial X}\right)_Y$$

- 3、一些重要的关系式
- （1）内能的增量
- 设U=U（T,V），则有

$$dU = (\frac{\partial U}{\partial T})_V dT + (\frac{\partial U}{\partial V})_T dV$$

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

- 由基本方程dU = TdS – pdV得

$$(\frac{\partial U}{\partial V})_T = T(\frac{\partial S}{\partial V})_T - p \qquad (\frac{\partial U}{\partial V})_T = T(\frac{\partial p}{\partial T})_V - p$$

$$\mathrm{d}U = C_V \mathrm{d}T + [(\frac{\partial p}{\partial T})_V - p]\mathrm{d}V$$

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V \mathrm{d}T + \int_{V_1}^{V_2} [(\frac{\partial p}{\partial T})_V - p]\mathrm{d}V$$

- 适用于任何一定量的单组分均相封闭系统

- （2）焓的增量
- 设H=H（T,p），则有

$$dH = (\frac{\partial H}{\partial T})_p dT + (\frac{\partial H}{\partial p})_T dp$$

$$(\frac{\partial H}{\partial T})_p = C_p$$

- 由基本方程dH=TdS+Vdp得

$$(\frac{\partial H}{\partial p})_T = T(\frac{\partial S}{\partial p})_T + V \quad (\frac{\partial H}{\partial p})_T = V - T(\frac{\partial V}{\partial T})_p$$

$$\mathrm{d}H = C_p \mathrm{d}T + [V - T(\frac{\partial V}{\partial T})_p]\mathrm{d}p$$

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p \mathrm{d}T + \int_{p_1}^{p_2} [V - T(\frac{\partial V}{\partial T})_p]\mathrm{d}p$$

- 适用于任何一定量的单组分均相封闭系统

- （3）熵的增量
- 设 S = S（T, p），则有 $$\mathrm{d}S=(\frac{\partial S}{\partial T})_p\mathrm{d}T+(\frac{\partial S}{\partial p})_T\mathrm{d}p$$
- 设 S = S（T, V），则有 $$\mathrm{d}S=(\frac{\partial S}{\partial T})_V\mathrm{d}T+(\frac{\partial S}{\partial V})_T\mathrm{d}V$$
- 由 $dH=TdS+Vdp$ 得 $$(\frac{\partial H}{\partial T})_p=C_p=T(\frac{\partial S}{\partial T})_p\quad(\frac{\partial S}{\partial T})_p=\frac{C_p}{T}$$
- 由 $dU=TdS-pdV$ 得 $$(\frac{\partial U}{\partial T})_V=C_V=T(\frac{\partial S}{\partial T})_V\quad(\frac{\partial S}{\partial T})_V=\frac{C_V}{T}$$

$$\mathrm{d}S=\frac{C_p}{T}\mathrm{d}T-(\frac{\partial V}{\partial T})_p\mathrm{d}p \qquad \Delta S=\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_p}{T}\mathrm{d}T-\int_{p_1}^{p_2}(\frac{\partial V}{\partial T})_p\mathrm{d}p$$

$$\mathrm{d}S=\frac{C_V}{T}\mathrm{d}T+(\frac{\partial p}{\partial T})_V\mathrm{d}V \qquad \Delta S=\int_{T_1}^{T_2}\frac{C_V}{T}\mathrm{d}T+\int_{V_1}^{V_2}(\frac{\partial p}{\partial T})_V\mathrm{d}V$$

- 适用于任何一定量的单组分均相封闭系统

（4）C_p与压力的关系和C_V与体积的关系

$$(\frac{\partial C_p}{\partial p})_T=[\frac{\partial}{\partial p}(\frac{\partial H}{\partial T})_p]_T=[\frac{\partial}{\partial T}(\frac{\partial H}{\partial p})_T]_p=[\frac{\partial}{\partial T}(\mathrm{V}-(\frac{\partial V}{\partial T})_p)]_p=(\frac{\partial V}{\partial T})_p-T(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2})_p-(\frac{\partial V}{\partial T})_p$$

$$(\frac{\partial C_p}{\partial p})_T=-T(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2})_p$$

$$(\frac{\partial C_V}{\partial V})_T=T(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2})_V$$