

說 明

化学热力学課程是以化学系物理化学課程为基础，是化学专业的学生所开设的物理化学专门化課程。共四十五小时講授，在第七学期講授。

本課程內容包括既已經在物理化学課程中學过的某些基本部分，在实际应用方面更广泛和深入的闡明。这些部分就是：热力学特性函数，偏微克分子性质，化学位、逸度和活度，化学平衡热力学第三定律以及其他个别基本问题的讨论。除此以外还包括由热力学广义坐标表示的热力学方程式系对实际气体、液体在高压低温下的熵、焓、热容的計算；节流气体；界面相的热力学；热力学的統計基础。

热力学第一定律，热力学第二定律基础，在本課程中是略去了，相律仅提到而已，因为在物理化学課程中这些材料已有足够的說明。

第一章 热力学特性函数

1. 閉合相和敞开相
2. 閉合物系的絕熱過程
3. 閉合物系的恒溫過程
4. 平衡准則
5. 馬克士威耳关系
6. 熵的計算方法 (理想气体和实际气体、液体、固体。)
7. U 、 H 、 F 、 G 对 P 、 V 、 T 、 S 的确微导数
8. 恒压热容与恒容热容的关系及实际意义
9. 气体和液体的恒压热容的測量
10. 热力学状态方程式
11. 在指定溫度下，压力对恒压热容的影响，以范德瓦耳气体为例。

12. 在指定温度下，恒容热容和体积的关系
13. P , V , T 对 U , H , F , Z 的影响
14. 吉布斯-盖姆荷次方程式。

第二章 热力学广义摩尔及基本热力学方程式

(一) 气体

1. 气体压缩因子和对比压力对比温度的关系
2. 实际气体的热容与对比压力对比温度的关系及计算
3. 实际气体的焓与对比温度对比压力的关系及计算
4. 实际气体的恒压热容与对比温度对比压力的关系及计算
5. 气体的节流效应，范德华气体的节流系数和反向温度
节流过程中温度之差的关系，由节流系数计算高压下的
恒压热容。

(二) 液体

- 1.* 液体的压缩因子与对比压力对比温度的关系
- 2.* 液体的热容与对比温度对比压力的关系及计算
- 3.* 液体的焓与对比温度对比压力的关系及计算
- 4.* 液体的恒压热容与对比温度对比压力的关系及计算
5. 高压低温下焓，热容，及恒压热容等数据在改进生产技术上的重要意义，
有*者，可教可不教。

第三章 化学位

1. 化学位的基本概念：定义及物理意义
2. 敞开相的热力学状态方程式
3. 吉布斯-亥姆霍兹关系及应用
4. 多相系的热力学状态方程式及相与相之间建立平衡件——相律复习

5. 化学位与温度的关系
6. 化学位与压力的关系
7. 二组份三相物系的相平衡, 压力对于共析点的影响
8. 界面相的热力学
 - (甲) 界面相的形成
 - (乙) 界面相的热力学状态方程式
 - (丙) 表面能
 - (丁) 吉布斯吸附方程式
 - (戊) 界面现象, 细微液滴的蒸气压, 细微粒子的速度

第四章 逸度、活度和活度系数

- (一) 纯物质 (气体、液体、固体)
 1. 逸度和活度的基本概念
 2. 逸度的定义
 3. 气体逸度的测定
 - (甲) 图解法方程式计算逸度——以范德瓦耳斯方程为例
 - (乙) 由状态方程式计算逸度——以范德瓦耳斯气体为例
 - (丙) 近似方法
 - (丁) 由热力学广义法标定逸度
 4. 液体和固体的逸度
 5. 温度对逸度的影响, 由压缩系数与压力的关系 计算不同温度的逸度
 6. 压力对逸度的影响
- (二) 混合气体
 1. 混合理想气体和理想混合气体
 2. 混合实际气体中个别组份的逸度及求法
 3. 压力、温度对个别组份逸度的影响
- (三) 混合液体
 1. 混合液体中各组份的逸度
 2. 混合液体中各组份的活度

3. 温度、压力对混合液体各组分活度的影响

4. 参比态和标准态

(四) 固体在液体中的溶解

1. 溶质和溶剂的标准态及其活度和活度系数

2. 折纯态的选定

3. 溶质活度系数, 克分子分数活度系数 γ_x , 重量克分子浓度活度系数 γ_m 及容量克分子浓度活度系数 γ_c 间的关系

4. 选择标准态的例及活度的计算

5. 活度的测定方法

(甲) 从蒸气压计算挥发性溶质的活度

(乙) 从电动势计算活度

(丙) 从冰点降低计算溶剂的活度

(丁) 从沸点升高计算溶剂的活度 (溶质为非挥发性)

6. 在二组分溶液, 如何由一个组分的活度计算另一个组分的活度 - 吉布斯-亥姆姆关系的应用

第五章 偏微克分子性质

1. 理想溶液与非理想溶液

(一) 偏微克分子体积

1. 显视克分子体积与偏微克分子体积

2. 偏微克分子体积的测定

(甲) 分析法

(乙) 图解微分法

(丙) 由显视克分子体积与重量克分子浓度相对数为1时的图解微分法

(丁) 坐标交点法

3. 偏微克分子体积在实际问题中的应用

(二) 偏微克分子的混合

1. 偏微克分子混合与偏微克分子混合

2. 溶解热与稀释热 (包括积分溶解热, 微分溶解热, 积分稀释热, 微分稀释热)
3. 相对显热克分子热容; 稀释热与相对显热克分子热容的关系
4. 相对偏微克分子热容的测定 (包括非电解质和电解质) 及其应用

(三) 偏微克分子恒压热容

1. 偏微克分子热容的定义及测定方法
2. 显热克分子热容, 由显热克分子热容测定偏微克分子热容
3. 偏微克分子热容数据的应用

第六章 热力学第三定律

1. 第三定律的起源, 玻尔斯特热定理, 普朗克假说
2. 热力学第三定律 绝对零度达不到原理
3. 熵的测定
4. 熵的统计意义及热力学函数的统计方法计算
 - (甲) 配分函数;
 - (乙) 单原子分子;
 - (丙) 多原子分子;
 - (丁) 原子核自旋, 正氢和仲氢。

第七章 热力学在各种平衡系统的应用举例

1. 化学平衡系统
2. 有外力场的平衡系统

化学热力学

第二章 热力学特性函数

§ (1-1) 闭合相和敞开相

热力学处理问题，常把要处理的那一部分物质从宇宙里划分出来，作为研究的对象，这部分划分出来的物质叫做热力学系统或简称物系，直接对于物系发生影响的外围叫做环境。

物系和环境的综合称为孤立体系。任何热力学系统，都需用热力学坐标来标定的。

物系可由单一物质或多组物质组合而成。物系在不同条件下，有时为单相，有时为多相，在多相物系里，相与相之间会发生物质的交流或交换了每一相的原有组成，这样物系的每一个相就叫做敞开相。但是对整个物系来说，它还是一个闭合系统，因为在过程中物系对环境所能交换的仅限于热和膨胀功。因此单相的物系都是闭合相也就是闭合物系。

在闭合相里，如果发生化学变化，就是与环境可逆的交换热和膨胀功形成能量的状态改变，则

$$\delta q = T ds \quad (\text{闭合相}) \quad (1-1-1)$$

$$\delta A = p dV \quad (\text{闭合相}) \quad (1-1-2)$$

由热力学第一定律

$$du = \delta q - \delta A \quad (1-1-3)$$

将(1)、(2)两式代入(3)式，得

$$du = T ds - p dV \quad (\text{闭合相}) \quad (1-1-4)$$

这说明一个不发生化学变化的单一物质的（或多物质为均的）闭合相具有两个自由度， u 、 S 、 V 三个变数中，要具有任何两个变了，那状态也变了，如果选择 u 和 V 为自变数，那

表 (4) 式即得

$$dS = \frac{du + p'dv}{T} \quad (\text{混合相, 可逆过程}); \quad dS > \frac{du + p'dv}{T}$$

(混合相, 自发过程)

(1-1-5)

当然也可以以熵变, 必何有熵变, 或无熵变。

我们必须指出, (1-1-5) 式只适用于混合相, 不适用于不发生化学变化的单一相的混合物 (或混合相), 至于多相体系的展开规则不能运用, 以后将另论于此, 将详细叙述。

(例题) (1-1-1) 单一物系由状态 A 变为状态 B,

如为可逆过程

$$dS = \frac{du + p'dv}{T}$$

如为自发过程, $dS > \frac{du + p'dv}{T}$; 则次 $p'dv$ 和 $p'dT$

的意义。

§ (1-2) 混合物系的绝热过程

在混合物系的绝热过程中, 第一定律 $du = \delta q - \delta A$ 的

$\delta q = 0$ 因此 $du = -\delta A = -p'dv$, 把此式代入 (1-1-5) 式, 便得一简洁结论:

在 $du = \delta A$ 条件下, $dS = 0$ 这是绝热可逆过程 (1-2-1)

或在 $du = \delta A$ 条件下, $dS > 0$ 这是绝热不可逆过程 (1-2-2)

或绝热自发过程

如果把混合物系封闭在一个体积一定的容器里, 那末 $dV = 0$, $\delta A = -p'dV = 0$, 则

$$du = 0, \quad dV = 0, \quad dS = 0 \quad (\text{绝热可逆过程}) \quad (1-2-3)$$

$$du = 0, \quad dV = 0, \quad dS > 0 \quad (\text{绝热自发过程}) \quad (1-2-4)$$

只是体积不变的绝热过程, 现在我们来研究压力不变的绝热过程, 为了研究这样的过程, 我们先把 (1-1-5) 式中的熵变改写成:

$$H = U + pV \quad (1-1-6)$$

$$dU = dH - p'dV - V'dp \quad (1-2-5)$$

将上式代入 (1-2-7) 式

$$dS = \frac{dH - VdP}{T} \text{ (可逆过程)} \quad dS > \frac{dH - TdP}{T} \text{ (自发过程)} \quad (1-2-7)$$

原来 \$S\$ 为 \$U, V\$ 的函数 (1-1-2) 式) 现在 \$S\$ 变为 \$H, P\$ 的函数了, 因此它是否来处理压强不变的绝热过程便具备了条件.

设封闭系统含有 \$N\$ 个粒子, 在 \$V, P, \dots\$ 条件下, 系统内, 则压强 \$P\$ 一定, 系统与环境平衡的压强 \$P\$, 如果系统内温度 \$T\$ 发生变化, 则

$$\begin{aligned} \Sigma_i p_i dV_i + p dV &= \Sigma_i p_i dV_i = \Sigma_i d(p_i V_i) = \\ &= d \Sigma_i (p_i V_i) \end{aligned}$$

$$dH = dG - dA = 0 - \Sigma_i p_i dV_i = -d \Sigma_i (p_i V_i)$$

$$dH = d(U + \Sigma_i (p_i V_i)) = 0 \quad p_i \text{ 即为与系统平衡的压强等于 } p \quad (1-2-8)$$

也 \$dH=0\$ 代入 (1-2-7) 式

$$dH=0 \quad dP=0, \quad dS=0 \quad (\text{绝热恒压可逆}) \quad (1-2-9)$$

$$dH=0 \quad dP=0, \quad dS>0 \quad (\text{“ ” 自发}) \quad (1-2-10)$$

(1-2-9) 物系绝热过程, 除与环境交换热做功外, 不做其他功则第一定律的公式在绝热过程?

$$(1-2-10) \text{ 若一自发绝热过程证明 } dU=0, \quad dV=0, \quad dS>0$$

至 (1-3) 封闭系统的绝热过程

我们根据热力学第一、二定律综合求出的普遍关系

$$dS = \frac{dU + PdV}{T} \quad (\text{可逆过程})$$

$$dS > \frac{dU + PdV}{T} \quad (\text{自发过程})$$

在绝热的条件下, \$TdS = d(TS)\$, 上两式变为

$$d(TS) = dU + PdV \quad (1-3-1)$$

$$d(TS) > dU + PdV \quad (1-3-2)$$

根据吉布斯函数与 U 的关系式

$$F = U - TS \quad (1-3-3)$$

微分(1-3-3)式，并移项

$$dU = dF + d(TS) \quad (1-3-4)$$

将(1-3-4)分别代入(1-3-1), (1-3-2)式，得

$$dF = PdV \quad (\text{恒温、可逆}) \quad (1-3-5)$$

$$dF < -P'dV \quad (\text{恒温、自发}) \quad (1-3-6)$$

如果物系在体积不变的容器内进行恒温变化，则

$$dT = 0, dV = 0, dF = 0 \quad (\text{恒温、恒容、可逆})$$

$$dT = 0, dV = 0, dF < 0 \quad (1-3-7)$$

$$dT = 0, dV = 0, dF = 0 \quad (\text{恒温恒容、自发})$$

$$dT = 0, dV = 0, dF > 0 \quad (\text{恒温恒容、不可逆}) \quad (1-3-8)$$

如果物系在压力不变的条件进行恒温过程，我们仍把

(1-2-7)式写成如下形式

$$d(TS) = dH - VdP \quad (\text{恒温、可逆}) \quad (1-3-9)$$

$$d(TS) < dH - VdP \quad (\text{恒温、自发})$$

根据 Z 与 H 的关系式， $Z = H - TS$ ，微分

$$dZ = dH - d(TS) \quad (1-3-10)$$

联合(9), (10)两式，则得

$$dZ = VdP \quad (\text{恒温、可逆}) \quad (1-3-11)$$

$$dZ < VdP \quad (\text{恒温、不可逆}) \quad (1-3-12)$$

再以恒压条件限制，我们得到下面结论。

$$dT = 0, dP = 0, dZ = 0, \quad (\text{恒温、恒压、可逆}) \quad (1-3-13)$$

$$dT = 0, dP = 0, dZ < 0, \quad (\text{恒温、恒压、自发}) \quad (1-3-14)$$

如果物系是多相体，其中含 $\alpha, \beta, \dots, i$ 等相，处于这圈内，侧面装一活塞，活塞与物系平衡压力 P ，此压力也即是各相受到的压力， $P = P^\alpha$ ，假设物系状态有微量改变，则

$$\delta A = \sum_i P^i dV^i$$

若压力不变 $\delta A = d \sum_i P^i V^i$

因 $Z = F + PV$

$$dZ = dF + d(PV)$$

如在恒压条件下 $\sum_i P^i dV^i = d \sum_i P^i V^i = dZ - dF$

从式(1-3-5)及(1-3-6)，则得

$$dZ = 0 \quad (\text{多相物系, 恒温, 恒压, 可逆过程})$$

$$dZ < 0 \quad (\text{多相物系, 恒温, 恒压, 自发过程})$$

(註) 关于闭合系统的绝热过程和恒温过程的可逆及自发条件的判断，读者可参看 Guggenheim: The Thermodynamics, 26-27页，在那儿的判断要于格些。

§ (1-4) 平衡的准则

当物系处于平衡状态时，任何变化都必须合于可逆过程的条件，因此我们从物系的可逆过程的状态式，不难推导出物系在各种不同条件下的平衡准则。

首先我们讨论恒容绝热过程的平衡。(1-1-4)式

$$dU = TdS - PdV$$

此适用于可逆过程，由于物系处在绝热和恒容的条件下，

$$dS = 0, dV = 0 \text{ 故 } (dU)_{S, V} = 0 \quad (\text{绝热恒容过程的状态式}) \quad (1-4-1)$$

其次，讨论恒压绝热过程(1-2-7)式

$$dH = TdS + VdP$$

是同样适用于可逆过程，因为绝热恒压， $dS=0$ ， $dP=0$ ，故

$$(dH)_{S,P} = 0 \quad (\text{绝热恒压过程的热平衡}) \quad (1-4-2)$$

第三，对熵恒温恒容过程，由 F 的定义

$$F = U - TS$$

微分，移项： $du = dF + d(TS) = dF + TdS + SdT$ (1-4-3)

将 (1-1-2) 式代入 (1-1-4) 式得

$$dF = -SdT - PdV \quad (1-4-4)$$

是同样适用于可逆过程的状态方程式，在恒温恒容条件下 $dT=0$ ， $dV=0$ ，因此

$$(dF)_{T,V} = 0 \quad (\text{恒温恒容过程的热平衡}) \quad (1-4-5)$$

最后对熵恒温恒压过程，由 Z 的定义

$$Z = F + PV = U - TS + PV \quad (1-4-6)$$

微分，移项

$$du = dZ + TdS + SdT - PdV - VdP \quad (1-4-7)$$

将 (1-1-7) 式代入 (1-1-4) 式，得

$$dZ = -SdT + VdP \quad (1-4-8)$$

用 $dT=0$ ， $dP=0$ ，故

$$(dZ)_{T,P} = 0 \quad (\text{恒温恒压过程的热平衡}) \quad (1-4-9)$$

(1-4-1)，(1-4-2)，(1-4-5) 和 (1-4-9) 是基本的平衡判据，在热力学中的应用，我们研究化学平衡是应用 (1-4-1)

$(dF)_{T,V} = 0$ ，和 $(dZ)_{T,P} = 0$ 两个判据，来处理问题的。

在 (1-4-1) 与 (1-4-9) 关系

与麦克斯韦根据下列四个关系用于不稳定化学系统的热力学系的基本式：

$$(1-1-4) \quad du = Tds - pdv$$

$$(1-2-7) \quad dH = Tds - vdp$$

$$(1-4-4) \quad dF = -SdT - pdv$$

$$(1-4-8) \quad d\Phi = -SdT + vdp$$

并应用 Euler 定理导出了熵对体积或压力的偏微系数

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T, \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \text{ 与 } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v, \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \text{ 的关系, 因}$$

$$\text{为 } \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v, \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \text{ 是便于由实验测定的, 从而熵的偏微}$$

系数就可以用这样一些容易测得的数据来表达了。

先按 Euler 氏定理, 设 x 为 y, z 的连续函数, 则令

$$dx = Mdy + Ndz \quad (1-5-1)$$

$$\text{式中 } M = f(y); N = f(z), \text{ 则有 } M = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \quad (1-5-2)$$

$$N = \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \quad (1-5-3)$$

(1-5-1) 式才是全微分式。

若令 y 不变, (2) 式对 z 微分,

$$\left(\frac{\partial M}{\partial z}\right)_y = \left\{ \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \right\} = \frac{\partial^2 x}{\partial z \partial y} \quad (1-5-4)$$

再令 z 不变, (3) 式对 y 微分

$$\left(\frac{\partial N}{\partial y}\right)_z = \left\{ \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)_y \right\} = \frac{\partial^2 x}{\partial y \partial z} \quad (1-5-5)$$

$$\text{因 } \frac{\partial^2 x}{\partial z \partial y} = \frac{\partial^2 x}{\partial y \partial z} \quad (1-5-6)$$

$$\text{故 } \left(\frac{\partial M}{\partial z}\right)_y = \left(\frac{\partial N}{\partial y}\right)_z \quad (1-5-7)$$

(1-5-7) 式称为 Euler 氏定理, 比较 (1-5-1) 与

(1-1-4) 并对照 Euler 定理, 便得

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (1-5-8)$$

同理由 (1-2-7) 式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \quad (1-5-9)$$

由 (1-4-4) 式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad (1-5-10)$$

由 (1-4-8) 式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (1-5-11)$$

上面四个式子叫做马克威耳关系，很有用处，重要的克萊普朗方程式可以从 (10) 式导出。

【习题】(1-5-1) 在推导克萊普朗方程式为什么 (10)

式中 $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ 可以 $\frac{dP}{dT}$ 来替代？设晶形 α 、 β 的转换温度为 $T_{\alpha\beta}$ ， V_{α} 为晶形的克分子容积， P 为外压，在 $\alpha \xrightarrow{T} \beta$ 平衡时，证明

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(V_{\beta} - V_{\alpha})}{\Delta H_{\text{转变}}} \quad (1-5-12)$$

式中 ΔH 转变为转变热，斜形砷的比容比菱形砷大 $0.016 \text{ (cc - 克}^{-1})$ ，在一气压下的转换温度为 95.5°C ，转变热为 $3.2 \text{ (卡 - 克}^{-1})$ ，问外压增量 = 气压，转换温度若干？

(1-5-2) 学习时请对照杨庚著 化学热力学例题及习题 第 72 页例题 16，实验证实 $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = -\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$ 的准确性。

§(1-6) U, H, F, Z 对 P, V, T, S 的偏微导数

从 (1-1-4), (1-2-7), (1-4-4), (1-4-8) 四个基本式在各种不同的条件下，我们得到一系列的关系。

在 (1-1-4) 式中， $du = Tds - Pdv$

$$dS=0 \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P \quad (1-6-1)$$

$$dT=0 \quad \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = T \quad (1-6-2)$$

$$\text{从 (1-2-7) 式 } dH = TdS + VdP$$

$$dS=0 \quad \left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = V \quad (1-6-3)$$

$$dP=0 \quad \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad (1-6-4)$$

$$\text{从 (1-4-4) 式 } dF = -SdT - PdV$$

$$dV=0 \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = -S \quad (1-6-5)$$

$$dT=0 \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \quad (1-6-6)$$

$$\text{从 (1-4-8) 式 } dZ = -SdT + VdP$$

$$dP=0 \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P = -S \quad (1-6-7)$$

$$dT=0 \quad \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T = V \quad (1-6-8)$$

1) 至 (8) 式中 (1) = (6), (2) = (4), (3) = (8), (5) = (7) 则得

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -P \quad (1-6-9)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P = T \quad (1-6-10)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial Z}{\partial P}\right)_T = V \quad (1-6-11)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_P = -S \quad (1-6-12)$$

上面得到的关系式正如马戈威耳关系一样仅适用于不发生化学变化的闭合物系, 包括单相的和多相的, 对这多相物系来说, 相与相之间可能有物质交流, 在这情况, 那些关系式仍然适用于整个物系, 但不适用于这物系的各个别相, 因为

到现在为止在物系状态的改变的过程中，我们引用热力学第一定律只考虑 $P\Delta V$ 功，其他形式的功没有考虑在内，今对物系必须随时和外压保持平衡也是遵照那组关系式的条件，

又从 (1-1-4), (1-2-7), (1-3-4), (1-2-8) 式，根据微分的基本原理得到另一系列的关系。

由 (1-1-4) 式

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V \text{ 或 } \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} \quad (1-6-1)$$

$$\left(\frac{\partial u}{\partial P}\right)_S = -T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \quad (1-6-2)$$

由 (1-2-7) 式

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P \text{ 或 } \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T} \quad (1-6-3)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_S = T\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_S \quad (1-6-4)$$

由 (1-4-4) 式

$$\left(\frac{\partial F}{\partial P}\right)_T = -V\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_T \quad (1-6-5)$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial S}\right)_T = -T\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_T \quad (1-6-6)$$

由 (1-4-8) 式

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (1-6-7)$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial S}\right)_P = -T\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P \quad (1-6-8)$$

我们顺利地导出了热力学函数的偏微分系数，它们在处理实际问题，有着广泛的应用，往后会逐步遇到，这里先举一个例来说明，若令物系的熵为 T, P 的函数

$$S = f(T, P)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T dP \quad (1-6-9)$$

由(1-6-13)及(1-5-11)式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

代入(1-6-21)式

$$dS = \frac{C_P}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \quad (1-6-22)$$

物系由态Ⅰ(T_1, P_1)变为态Ⅱ(T_2, P_2)，此时熵的改变由积分(1-6-22)式求出

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_P}{T} dT - \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dP \quad (1-6-23)$$

式中 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ ($C_P = f(T)$)都由实验测定， ΔS 可以计算。如果物系是理想气体，根据朗格朗夫-克萊普朗方程式 $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$ (1-6-23)式就变为

$$\Delta S = S_2 - S_1 = C_P \ln \frac{T_2}{T_1} - R \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (1-6-24)$$

这个式子我们在物理化学课程里已遇到应该很熟悉了。如果物系是实际气体， $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ 也可以从微分实际气体的状态方程式求得而后积分(1-6-23)式，求出实际气体状态变化的熵变。(1-6-23)是一个普遍式，它不仅气体适用，液体固体亦同样适用。当然所用的 $C_P = f(T)$ 要在 T, P 范围内能适用。

上面我们选择 T, P 为熵的自变数，但也可选择 T, V 或 P, V 为自变数，这完全看选择那一对比较方便。如果研究的对象是气体，通常以 T, V 为自变数比较方便，对液体和固体则以下列较为便利：

【习题】(1-6-1) 设 $S = f(T, V)$ 证明状态改变的熵变

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV$$

$$\text{或 } \Delta S = S_2 - S_1 = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V}{T} dT + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dV \quad (1-6-25)$$

如为理想气体则