热学 第三章
热力学第二定律与熵

盛东
dsheng@ustc.edu.cn
中国科学技术大学

本章内容

- 热力学第二定律
- 卡诺定理
- 克劳修斯等式与不等式
- 熵与熵增加原理
- 热力学第二定律的统计解释
- 热力学函数
- 课后作业

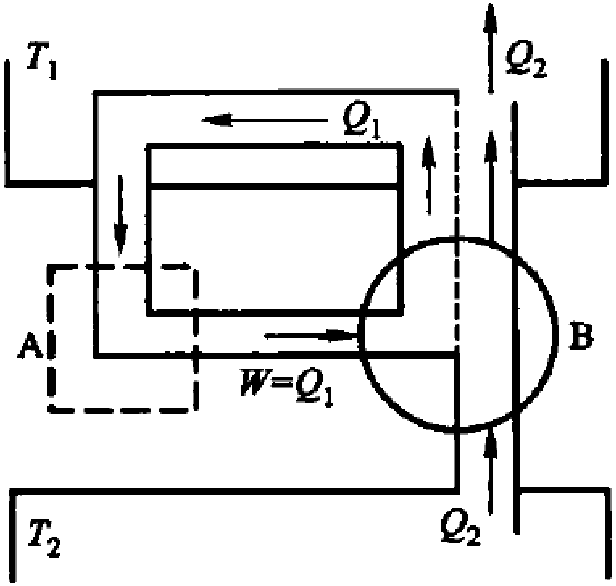
热力学第二定律

两种表述

- 热力学第二定律有两种表述：
- 1851年，Lord Kelvin总结出一条规律：不可能从单一热源吸收热量，使之完全转化为有用功而不产生其他影响。
- 1852年，克劳修斯给出另一种表述：不可能把热量从低温物体传到高温物体而不产生其他影响。或者，热量不可能自发地从低温物体传递到高温物体。
- 这两种表述是等价的。

两种表述的等价性I

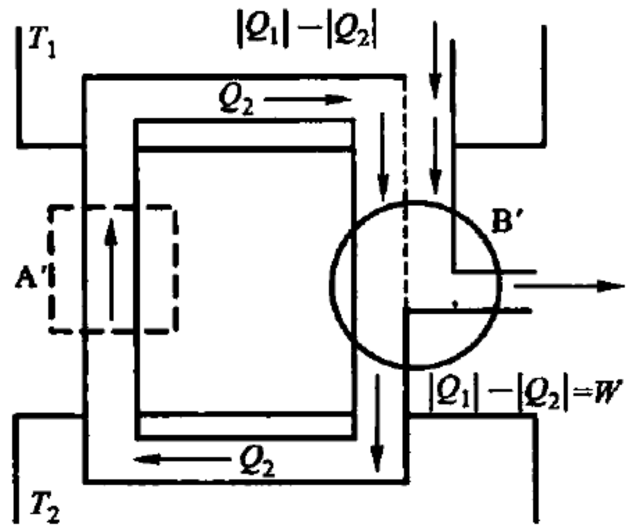
- 我们用反证法证明两种表述是等价的。
- 假设开尔文表述不成立，可得到克劳修斯表述也不成立。
- 设一违反开尔文表述的热机A从T_1热源吸收能量Q_1，把它们都转化为功$W=Q_1$。
- 利用W去驱动另一制冷机B（$T_2<T_1$）
- B从T_2吸收热量Q_2，与Q_1一起向T_1放出热量$W+|Q_2| =|Q_1|+|Q_2|$ 。
- 将AB看作一部联合制冷机，它在一个循环中从低温T_2中吸热$|Q_2|$，并传递给高温T_1。
- 这就违背了克劳修斯的表述。



两种表述的等价性II

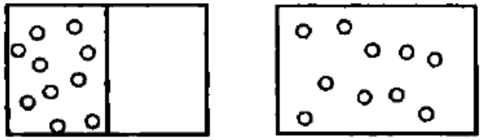
- 反之，我们也假设克劳修斯表述不成立，从而得到开尔文表述也不成立。

- 设一违反克劳修斯表述的热机A’从T_2热源吸收能量Q_2，并传递给T_1，而不需给外界作功。
- 有另一热机B’，从T_1吸热Q_1，向T_2放热Q_2，输出功W =$|Q_1|-|Q_2|$ 。
- 将A’B’看作一部联合制热机，相当于从T1吸热$|Q_1|-|Q_2|$，全部用来作功 。
- 这就违背了开尔文的表述。

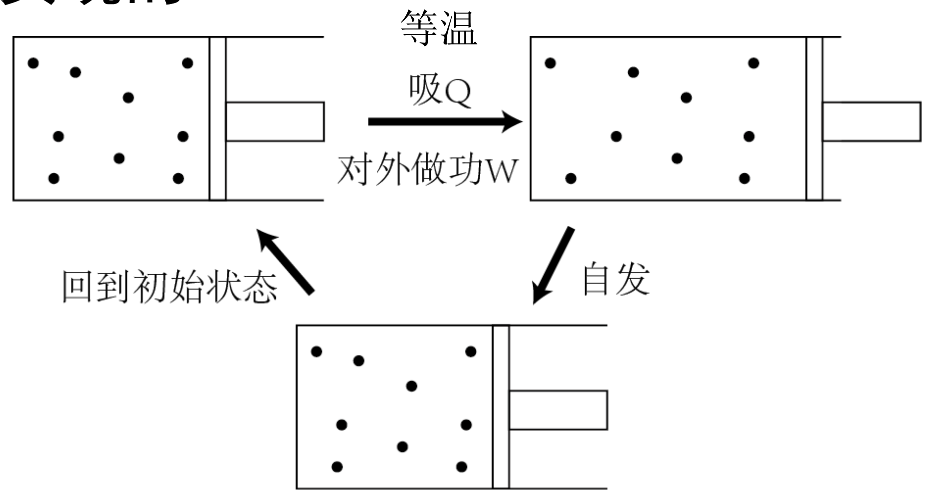


可逆过程的判断

- 利用两种表述可以判断热力学过程是否可逆。
- 考虑气体向真空的自由膨胀，最后均匀的充满容器。



- 如果这个过程可逆，则违背了热力学第二定律，所以第二类永动机是无法实现的。



热力学的三个定律

- 热力学第二定律本质是发现了，与热相关的自然现象中，它们自发实现的过程都是不可逆的。
- 从转换效率来说，吸热不能完全转化为功。
- 热力学第一定律强调了从能量守恒的角度来说，功与热量的等价性。
- 热力学第零定律不能判别物体温度的相对高低，第二定律可以从热量自发流动的方向判别物体温度的高低。

卡诺定理

卡诺定理

- 1824年，卡诺在其唯一的著作中提出了卡诺循环和卡诺定理：
  1. 在相同的高温源和低温源间工作的一切可逆热机的效率是相等的，与工作物质无关。
  2. 在相同高温热源与相同低温热源间工作的一切热机中，不可逆热机的效率都不会大于可逆热机的效率。
- 虽然卡诺是在“热质说”的观点下提出了他的结论。但卡诺定理可以在热力学第二定律下证明。

卡诺定理的证明I

- 如图，a是可逆机，设$\eta_a<\eta_b$，使a、b的功输出W与W’相等

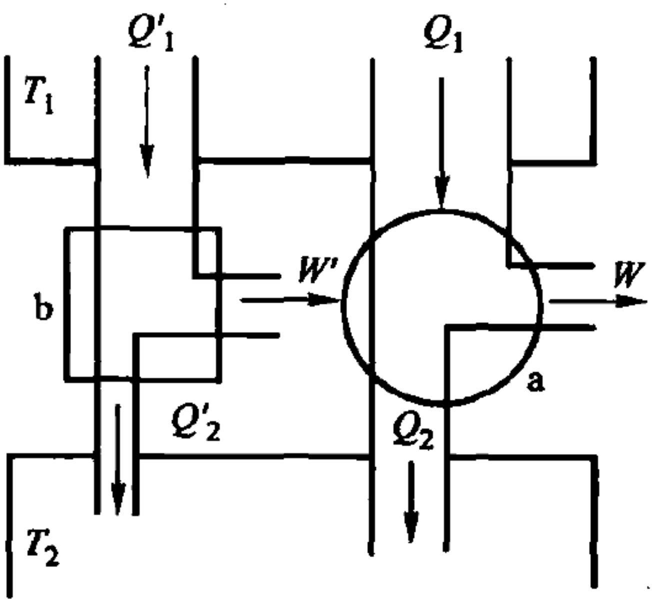
$$|Q_1|-|Q_2|=|Q'_1|-|Q'_2|$$

- 卡诺热机效率：

$$\eta_a=\frac{|Q_1|-|Q_2|}{|Q_1|}<\frac{|Q'_1|-|Q'_2|}{|Q'_1|}=\eta_b$$

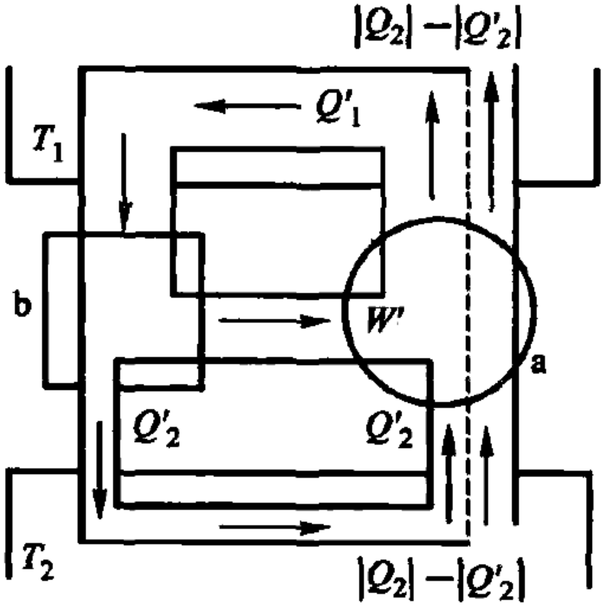
$$|Q_1|>|Q'_1|$$

$$|Q_1|-|Q'_1|=|Q_2|-|Q'_2|>0$$



卡诺定理的证明II

- 将a作制冷机使用，a、b联合运转。
- a与b的联合机使热量$|Q_2|-|Q'_2|$自发的从T_2流向T_1。
- 这样就违背了第二定律的克劳修斯表述。
- 所以，η_a不小于η_b。
- 同理，若b为可逆机，η_b不小于η_a。
- 所以，当a与b都为可逆机时，$\eta_a=\eta_b$。
- 对于热机 $$\eta_r = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$
- 对于制冷机 $$\varepsilon = \frac{Q_2}{Q_1 - Q_2} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$



例1-1

温度为T_1的房间向温度为T_2的室外放热，速率为$\alpha(T_1-T_2)$。由卡诺机向屋内供热，输入功率为$đW/dt$。求：

1. 卡诺机给房间供热的最大热流率$đQ_{1m}/dt$。
2. 若T_2，α和$đW/dt$已知，热泵以最有效的方式运转供热，求房间的平衡温度T_1。

例1-2

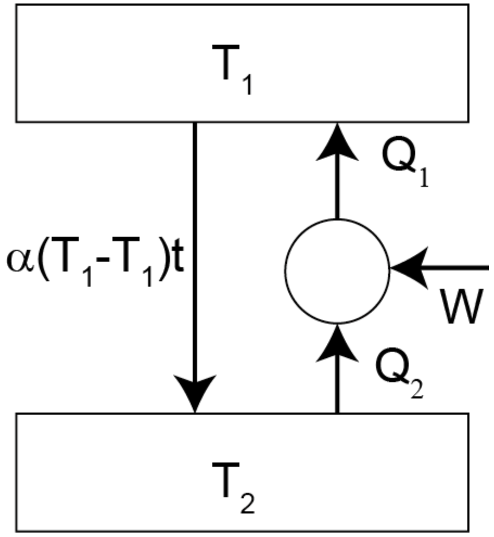
低温向高温输入能量，对低温来说是制冷机

$$Q_1 = W + Q_2 = (1+\varepsilon)W$$

$$\varepsilon_m = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

$$Q_{1m} = \frac{T_1}{T_1 - T_2} W$$

$$\frac{đQ_{1m}}{dt} = \frac{T_1}{T_1 - T_2}\frac{đW}{dt}$$

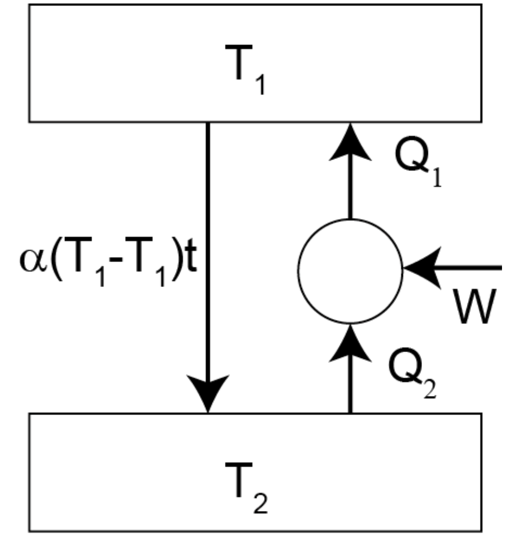


例1-3

达到热平衡时：

$$\frac{đQ_{1m}}{dt}=\frac{T_1}{T_1-T_2}\frac{đW}{dt}=\alpha(T_1-T_2)$$

$$\frac{đW}{dt}=\alpha\frac{(T_1-T_2)^2}{T_1}$$

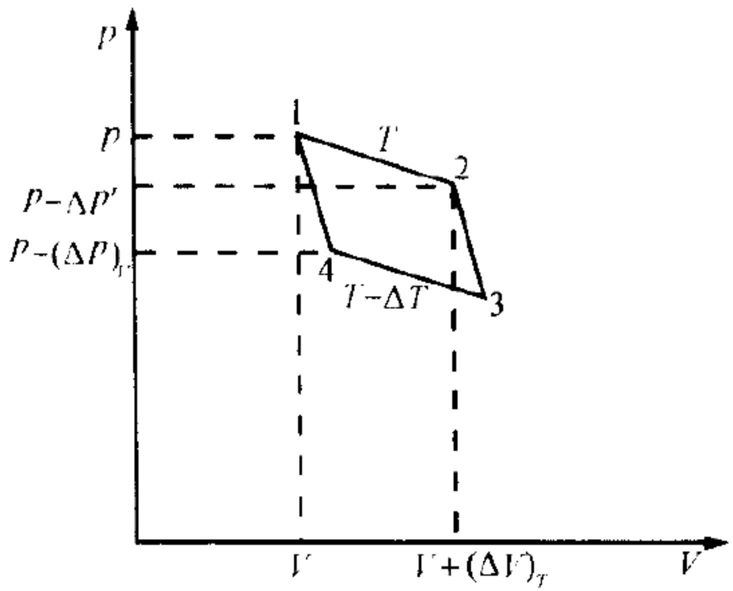


内能与体积的关系I

- 对于实际气体，内能不只是温度的函数（焦耳-汤姆逊效应）。
- 设内能是T和V的函数。

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

- 设想P-V系统在温度T与T-ΔT两热源之间进行一个非常小的卡诺循环。



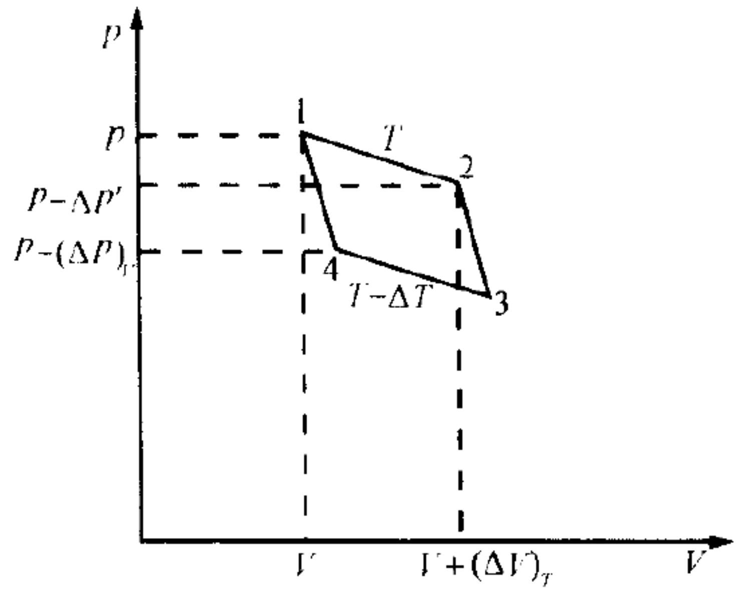
内能与体积的关系II

- 设想P-V系统在温度T与T-ΔT两热源之间进行一个非常小的卡诺循环。
- 1-2等温过程吸热$(\Delta Q)_T$,
- 卡诺循环的效率为:

$$\eta = \frac{\Delta W}{(\Delta Q)_T} = \frac{\Delta T}{T}$$

- 卡诺循环对外作功为:

$$\Delta W = (\Delta P)_V (\Delta V)_T$$



- 另一方面,1-2过程的吸热可以表示为:

$$(\Delta Q)_T = (\Delta U)_T + \Delta W_T' = (\Delta U)_T + \frac{1}{2}[P + (P - \Delta P')](\Delta V)_T$$

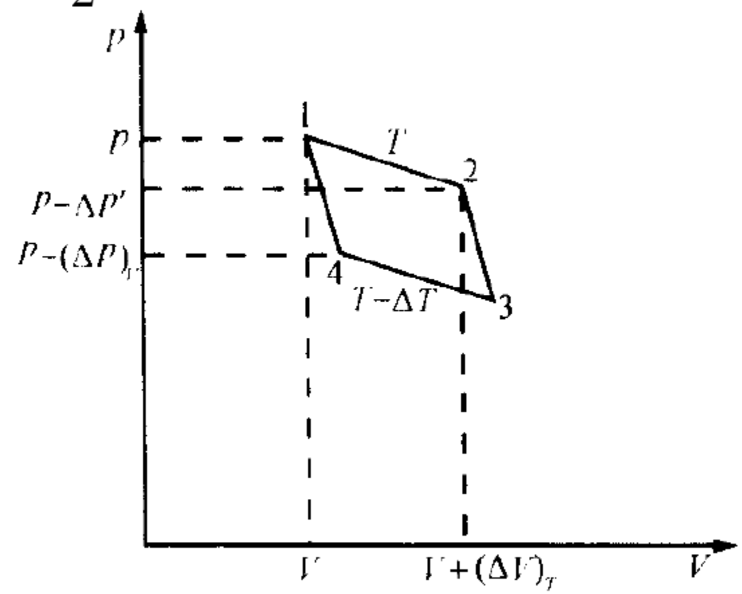
$$= (\Delta U)_T + P(\Delta V)_T - \frac{1}{2}\Delta P'(\Delta V)_T$$

内能与体积的关系III

$$\Delta W=(\Delta P)_V(\Delta V)_T \qquad \eta=\frac{\Delta W}{(\Delta Q)_T}=\frac{\Delta T}{T}$$

$$(\Delta Q)_T=(\Delta U)_T+P(\Delta V)_T-\frac{1}{2}\Delta P'(\Delta V)_T$$

$$(\Delta P)_V(\Delta V)_T T=(\Delta U)_T\Delta T+P(\Delta V)_T\Delta T-\frac{1}{2}\Delta P'(\Delta V)_T\Delta T$$



略去三阶小量

$$\frac{(\Delta U)_T}{(\Delta V)_T}=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V-P$$

对理想气体

$$PV=\nu RT, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=0$$

内能与体积的关系IV

$$\frac{(\Delta U)_T}{(\Delta V)_T} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

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

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

定容与定压热容

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

$$dH = dU + PdV = C_P dT$$

$$C_P - C_V = \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + P\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

$$\frac{(\Delta U)_T}{(\Delta V)_T} = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P$$

$$C_P = \left(\frac{đQ}{dT}\right)_P = C_V + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

对理想气体 $PV = \nu RT$ $C_P - C_V = \nu R$

克劳修斯等式与不等式

克劳修斯等式 I

- 根据卡诺定理，工作在相同高温热源及低温热源间的所有可逆卡诺机的效率是相等的。

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

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

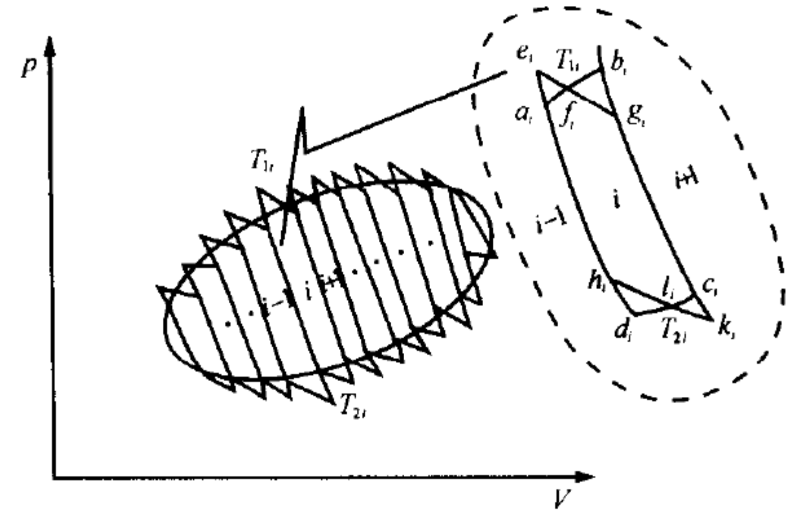
$$|Q_2| = -Q_2$$

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \qquad \oint_c \frac{đQ}{dT} = 0$$

- 对任意可逆的卡诺循环 $\oint_c \frac{đQ}{dT} = 0$

克劳修斯等式II

- 对任意可逆循环，可以用很多个小的卡诺循环来切割。
- 取其中任一小段研究。
- a-b-c-d过程是原始过程。
- e-g-k-h过程是卡诺循环，eg和hk是等温线。
- 对比ab与aefbg，选择eg让Δaef=Δfgb。这样，ab段作功=aefgb段作功。



$$\Delta Q_{ab} = (U_b - U_a) + \Delta W'_{ab} = (U_b - U_a) + \Delta W'_{aefgb} = \Delta Q_{aefgb}$$

- 所以，ab段和aefgb段对外作功一样，吸热一样，可替代。
- 所有可逆过程可以看做一堆可逆卡诺循环的组合。

克劳修斯等式III

- 所有可逆过程可以看做一堆可逆卡诺循环的组合。

$$\oint_r \frac{\Delta Q}{T} = 0$$

- 这就是克劳修斯恒等式。

克劳修斯不等式

- 对不可逆过程

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

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

$$\oint_{ir} \frac{\Delta Q}{T} < 0$$

- 这是克劳修斯不等式。

例2-1

有两个相同的物体，其热容C与温度无关，初始时两物体的温度分别为T_1和T_2（$T_1>T_2$）。现在以这两个物体分别作为高、低温热源驱动一可逆热机运行，最后当两物体温度达到相同温度T_f时，热机停止工作。求T_f和热机输出的总功。

例2-2

- 对可逆循环：

$$\frac{đQ_1}{T_1}+\frac{đQ_2}{T_2}=0$$

$$đQ=CdT$$

$$\frac{CdT_1}{T_1}+\frac{CdT_2}{T_2}=0$$

$$\int_{T_{10}}^{T_f}\frac{dT_1}{T_1}=-\int_{T_{20}}^{T_f}\frac{dT_2}{T_2}$$

$$\ln\frac{T_f}{T_{10}}=\ln\frac{T_{20}}{T_f}$$

$$T_f=\sqrt{T_{10}T_{20}}$$

例2-3

- 对外作功：

$$
\begin{aligned}
W = |Q_1| - |Q_2| &= C(T_{10} - T_f) - C(T_f - T_{20}) \\
&= C(T_{10} + T_{20} - 2\sqrt{T_{10}T_{20}}) \\
&= C(\sqrt{T_{10}} - \sqrt{T_{20}})^2
\end{aligned}
$$

熵与熵增加原理

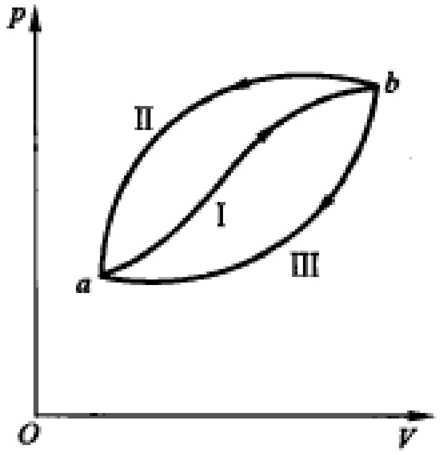
可逆过程的循环积分

- 考虑ab间的可逆过程

$$\oint \frac{đQ}{T} = \int_{aI}^{b} \frac{đQ}{T} + \int_{bII}^{a} \frac{đQ}{T} = 0$$

$$\int_{aI}^{b} \frac{đQ}{T} = -\int_{bII}^{a} \frac{đQ}{T} = \int_{aII}^{b} \frac{đQ}{T}$$

$$\int_{aI}^{b} \frac{đQ}{T} = \int_{aII}^{b} \frac{đQ}{T} = \int_{aIII}^{b} \frac{đQ}{T}$$



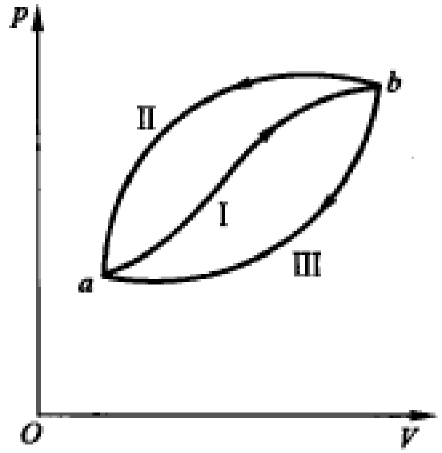
- $\int_{a}^{b} \frac{đQ}{T}$ 这个积分只与初末状态有关，与过程无关。

熵 I

- 定义

$$S_b - S_a = \int_{ar}^{b} \frac{đQ}{T}$$

$$dS = \frac{đQ}{T}$$



- 热力学基本方程

$$TdS = dU + PdV$$

- 这里S就是熵（entropy），由克劳修斯在1854年引入。
- 希腊文entropie的词义是转化的意思，指的是热量转化为功的本领。
- 熵的表达式是从可逆过程推导得到的，但它只是状态的函数。对不可逆过程同样适用。

熵II

- 可选用T和V作为熵的状态参量。

$$S(T,V) = S_0 + \int_{(T_0,V_0)}^{(T,V)} \frac{đQ}{T}$$

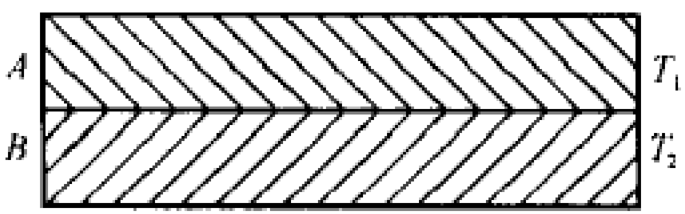
$$đQ = dU + PdV$$

- 对理想气体 $dU = C_V dT, \quad P = \dfrac{\nu RT}{V}$

$$\begin{aligned} S(T,V) = S_0 + \int_{(T_0,V_0)}^{(T,V)} \left(C_V \frac{dT}{T} + P\frac{dV}{T} \right) &= S_0 + C_V \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0} \\ &= S_0 + C_P \ln \frac{T}{T_0} - \nu R \ln \frac{P}{P_0} \\ &= S_0 + C_V \ln \frac{P}{P_0} + C_P \ln \frac{V}{V_0} \end{aligned}$$

例3-1

有A、B两个相同的物体，其热容C与温度无关，初始时两物体的温度分别为T_1和T_2（$T_1>T_2$）。热接触后发生热传导，最后达到平衡态。求：在热传导过程中，A、B两物体的熵各改变多少？



例3-2

在热传导过程中，A、B两物体的热量改变一样：

$$C(T_1 - T_f) = C(T_f - T_2)$$

$$T_f = \frac{T_1 + T_2}{2}$$

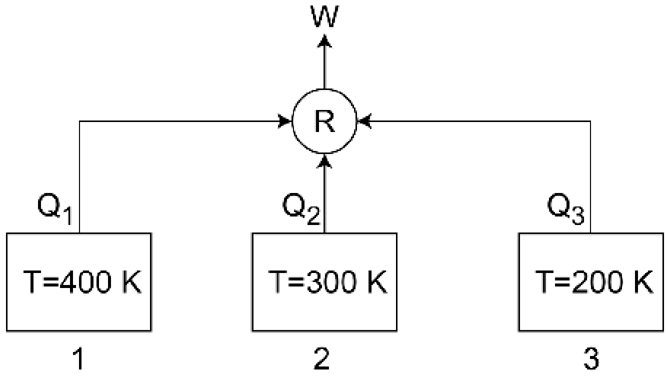
$$\Delta S_A = \int_{(T_1,P_0)}^{(T_f,P_0)} \frac{đQ}{T} = C\int_{T_1}^{T_f} \frac{dT}{T} = C\ln\frac{T_f}{T_1}$$

$$\Delta S_B = C\ln\frac{T_f}{T_2}$$

$$\Delta S_A + \Delta S_B = C\ln\frac{T_f^2}{T_1 T_2} = C\ln\frac{(T_1+T_2)^2}{4T_1T_2} \geq 0$$

例4-1

如图示，R表示一工作在热源1、2和3之间的可逆热机，完成一定数量的循环之后，热机从热源1吸收热量Q_1=1200 J，总对外作功W=200 J，求每个热源的熵变各为多少？



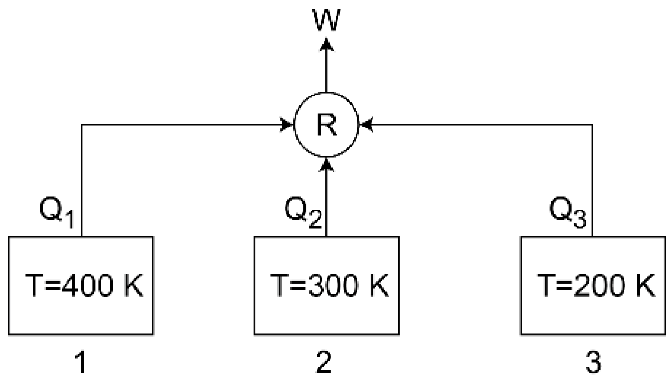
例4-2

由于是可逆机，可用克劳修斯等式

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} = 0$$

另由能量守恒得：

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 = W$$



代入数值得：

$$Q_2 = -1200\ J, \quad Q_3 = 200\ J$$

$$\Delta S_1 = \frac{-Q_1}{T_1} = -3\ J/K, \quad \Delta S_2 = \frac{-Q_2}{T_1} = 4\ J/K, \quad \Delta S_3 = \frac{-Q_3}{T_3} = -1\ J/K$$

热力学过程的熵变 I

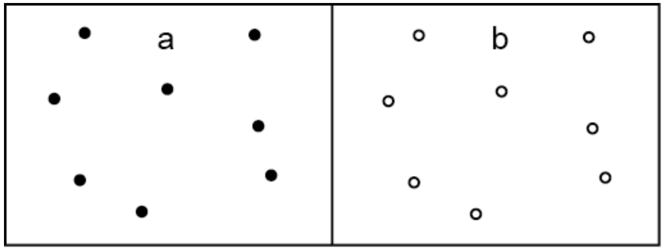
- 考虑理想气体的体积由V自由膨胀到2V
- 这个过程与外界没有热量交换也没有能量交换

$$\Delta Q = \Delta W = 0$$

$$\Delta U = 0, \quad \Delta T = 0$$

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T}{T_0} + \nu R \ln \frac{V}{V_0} = \nu R \ln 2 > 0$$

- 考虑一个绝热容器里，初始时刻两种气体被分隔在各自的空间。
- 之后去除隔离板，这样两种气体的扩散相当于每种气体自由扩散的合成。



$$\Delta S = \nu_a R \ln \frac{V_a + V_b}{V_a} + \nu_b R \ln \frac{V_a + V_b}{V_b}$$

热力学过程的熵变II

- 考虑功变热的过程。
- 电流I经过电阻R。若电阻置于温度为T的恒温水槽中，电阻的P、T、V都不变，所以电阻的熵不变。
- 水的熵变为：

$$\Delta S_W = \int \frac{đQ}{T} = \frac{IR^2t}{T}$$

- 若电阻质量为m，比定压热容为c_p，被绝热的包裹起来，则熵的变化为：

$$\Delta S_R = \int \frac{đQ}{T} = mc_p \ln \frac{T}{T_0}$$

例5-1

两个完全相同的物体，热容量都为C，初始温度都为T_i，如果有一个制冷机工作在这两个物体之间，使物体1的温度降低到T_2，另一个物体2的温度升高 。

（1）至少要对制冷机做多少功？

（2）如果第（1）问中的功由ν mol范德瓦尔斯气体的准静态等温膨胀过程提供，且该过程气体对外所做的功完全提供给制冷机，当气体由V_i膨胀至V_f，计算该过程中需要保持气体的温度T为多少？（结果用范德瓦尔斯气体的a,b系数表示）

（3）在第（2）问的过程中，范德瓦尔斯气体前后的熵变是多少？

例5-2

设物体2的温度升高到T_3，

制冷机需要做功$W=Q_1-Q_2=C(T_3+T_2-2T_i)$

当制冷机可逆时，需要做功最少，对于整个系统而言是一个可逆孤立系统，则前后总熵变为0。

$$\Delta S_1 = C \ln T_2/T_i$$

$$\Delta S_2 = C \ln T_3/T_i$$

$$T_3 = T_i^2/T_2$$

$$W = C(T_i^2/T_2 + T_2 - 2T_i)$$

例5-3

$$W = -W' = -C\left(\frac{T_i^2}{T_2} + T_2 - 2T_i\right) = -\int p dV$$

$$p = \frac{\nu RT}{V-\nu b} - \frac{a\nu^2}{V^2}$$

$$\Rightarrow W = -\int_{V_i}^{V_f}\left(\frac{\nu RT}{V-\nu b} - \frac{a\nu^2}{V^2}\right)dV = -[\nu RT\ln\left(\frac{V_f-\nu b}{V_i-\nu b}\right) - a\nu^2\left(\frac{1}{V_i}-\frac{1}{V_f}\right)]$$

$$\Rightarrow -C\left(\frac{T_i^2}{T_2} + T_2 - 2T_i\right) = -[\nu RT\ln\left(\frac{V_f-\nu b}{V_i-\nu b}\right) - a\nu^2\left(\frac{1}{V_i}-\frac{1}{V_f}\right)]$$

$$T = \frac{a\nu^2\left(\frac{1}{V_i}-\frac{1}{V_f}\right)+C\left(\frac{T_i^2}{T_2}+T_2-2T_i\right)}{\nu R\ln\left(\frac{V_f-\nu b}{V_i-\nu b}\right)}$$

例5-4

$$dS = \frac{đQ}{T} = \frac{dU + pdV}{T}$$

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

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV = \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p\right] dV$$

$$\Rightarrow dS = \frac{dU + pdV}{T} = \frac{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV}{T} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

$$p = \frac{\nu RT}{V - \nu b} - \frac{a\nu^2}{V^2}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\nu R}{V - \nu b}$$

$$\Rightarrow dS = \frac{\nu R}{V - \nu b} dV$$

$$\Delta S = \int dS = \int_{V_i}^{V_f} \frac{\nu R}{V - \nu b} dV = \nu R \ln\left(\frac{V_f - \nu b}{V_i - \nu b}\right)$$

熵增加原理

- 大量实验事实表明：一切不可逆的过程中熵总是增加的。
- 根据克劳修斯等式，可逆过程的熵是不变的。
- 这样就有了熵增加原理：
  - 热力学系统从一个平衡态绝热地变化到另一个平衡态过程中，它的熵永不减小。
  - 若过程可逆，则熵不变；若不可逆，则熵增加。
  - 对于不与外界进行物质和能量交换的系统是孤立的，也是绝热的。
  - 孤立系统内部自发进行涉及与热相联系的过程必然向熵增加的方向发展。而在其达到平衡态时，熵取极大值。
  - 熵增加原理与热力学第二定律的两种表述是等价的。所以熵增加原理就是热力学第二定律。

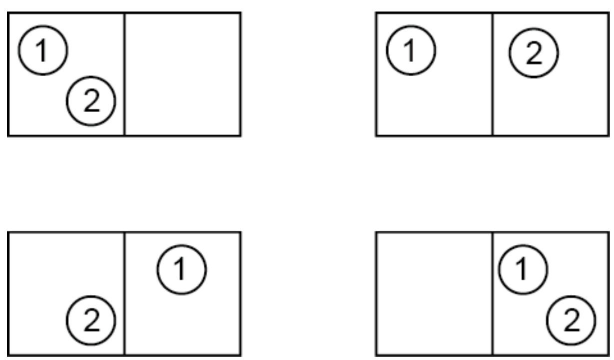
熵的统计意义

- 在微观领域，还有一个熵的概念就是玻尔兹曼熵。

$$S = k \ln \Omega$$

- 这里Ω是微观粒子的状态数。熵增加代表粒子的运动无序程度增加。
- 克劳修斯宏观熵与玻尔兹曼的微观熵是等价的。
- 设初态1与末态2的状态数分别为Ω_1和Ω_2。

$$\Delta S = k \ln \frac{\Omega_2}{\Omega_1}$$



- 由于考虑的是自由膨胀的情况。

$$\Delta S = k \ln 2^N = Nkln2 = \nu R \ln 2$$

- 与克劳修斯结果一样。

信息熵

- 1948年，香农提出了信息熵。
- 从N种可能性中作出判断所需要的比特数 $n=\log_2 N=k\ln N$，$k=1/\ln 2=1.4427$。
- 信息熵代表信息的缺失

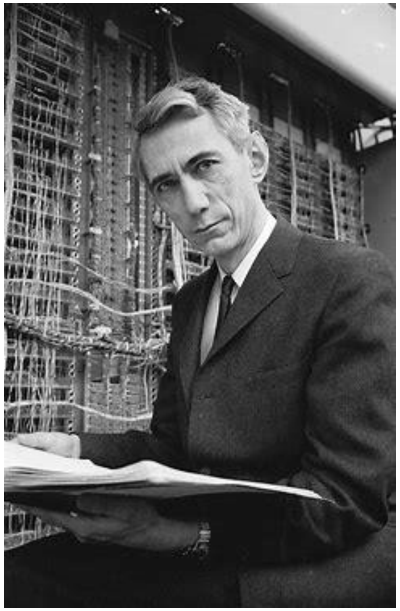
$$S=-k\sum_i P_i \ln P_i$$

- 其中，P_i是第i个可能性发生的概率。
- 比如猜测明天下不下雨，全部信息为1 bit。
  - 如果预测明天下雨，S=0。无信息损失。
  - 如果预测明天80%可能下雨：

$$S=-k(P_1\ln P_1+P_2\ln P_2)$$

$$=-\frac{1}{\ln 2}(0.8\ln 0.8+0.2\ln 0.2)=0.722$$

  - 信息量I=1-S=0.278 bit



Claude Shannon
1916-2001
克劳德. 香农
美国数学家、电气工程师、密码学家。信息论和数字信息时代的奠基人。

热力学函数

热力学函数

- 以S、P、V、T为变量，我们有四个热力学状态函数

$$dU = TdS - PdV$$

$$dH = d(U + PV) = TdS + VdP$$

亥姆霍茨自由能 $$dF = d(U - TS) = -SdT - PdV$$

吉布斯自由能 $$dG = d(U + PV - TS) = -SdT + VdP$$

- 利用全微分性质有麦克斯韦关系：

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

内能与体积关系

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

$$dU = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left[T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - P\right] dT$$

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

课后作业

- 3.1/3/4/6/7/8/10/13/16/17