

理想的 Carnot 热机

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

非理想的 Carnot 热机 (包含不可逆过程)

$$\eta = 1 - \frac{|q_c|}{|q_h|} < 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

$$\frac{|q_c|}{|q_h|} > \frac{T_c}{T_h}$$

$$\frac{|q_c|}{T_c} > \frac{|q_h|}{T_h}$$

低温放热, 高温吸热 (为负)
(符号为负)

$$\frac{q_h'}{T_h} + \frac{q_c'}{T_c} < 0$$

非可逆过程, 结合可逆过程



Clausius 不等式

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

$$dE = \delta Q - \delta W$$

$$= T ds - p dv$$

$$d(E - TS) = -s dT - p dv$$

↓ 保持温度不变

$$dF = -p dv$$

free energy 对外做功

$$\int_{Ir} \frac{\delta Q}{T} < \Delta S$$

↓ T 不变

$$\int_{Ir} \delta Q < T \Delta S$$

$$\int_{Ir} (\delta W + dE) < T \Delta S$$

$$\int_{Ir} \delta W < T \Delta S - \Delta E = -\Delta F$$

ΔF 为负, 即自由能减小

(*)

$$-\Delta F > \Delta W$$

自由能减小的量值要大于
对外做功

即通过可逆过程，才能完全
在等温情形利用自由能的减小来对外做功。

反之，外界对系统做功大于系统自
由能的增量 $|\Delta W| > \Delta F$

(仅仅是(*)式修改做功的符号)

即将(*)式 ΔW 为对外做功



外界对系统做功

(最小功原理)

$$dE = \cancel{dQ} - dW$$

$$= Tds - pdv$$

$$d(E - TS) = -s dT - pdv$$

$$dF = -s dT - pdv$$

$$dT = 0$$

$$dF = -pdv$$

$$-\Delta F > \Delta W \xrightarrow{dv=0}$$

$$\Delta F < 0, \text{ 自由能 } \downarrow$$

$$d(E + pV) = Tds + vdp$$

$$dH = Tds + vdp$$

↓ 等压

$$dH = Tds = \cancel{dQ}$$

焓变 = 可逆过程里的热量变化

$$d(E + pV - TS) = -s dT + vdp$$

$$dG = -s dT + vdp$$

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

$$\Delta G < 0 \quad (\text{不可逆})$$

Gibbs free energy

in which sense is it free?

$$dG = dW_{\text{eff}}$$

(机械功之外的功)