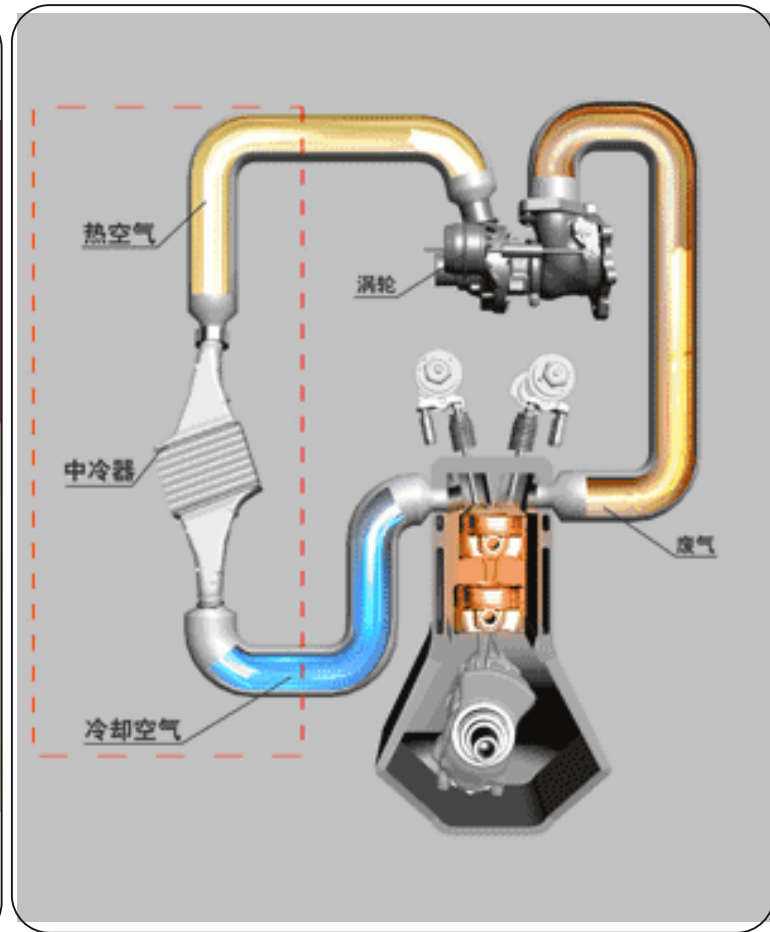




第二章 热力学第二定律



The Second Law of Thermodynamics



第二章 热力学第二定律

2.1 自发变化的共同特征

2.2 热力学第二定律

2.3 卡诺循环与卡诺定理

2.4 熵的概念

2.5 克劳修斯不等式与熵增加原理

2.6 热力学第二定律的本质和熵的统计意义

2.7 熵变的计算

2.8 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能



第二章 热力学第二定律

2.9 变化的方向和平衡条件

2.10 ΔG 的计算示例

2.11 几个热力学函数间的关系

2.12 克拉贝龙方程



本章重点难点

- (1) 了解自发过程的特征，明确热力学第二定律的意义。
- (2) 理解卡诺定理、热力学第二定律、克劳修斯不等式之间的联系，理解熵函数的导出过程。
- (3) 熟练掌握 ΔS ， ΔG 和 ΔA 的计算，学会如何设计可逆过程，能够判断过程是否自发。
- (4) 熟悉热力学函数间的几个基本关系式
- (5) 掌握克拉贝龙方程的计算和应用



2.1 自发变化的共同特征

✓ 例1 $\text{C}(\text{石墨}) \rightarrow \text{C}(\text{金刚石})$

热力学上证明 $P > 15000P^\theta$ 时，反应才有可能性。

实验已证明这种可能性，当 $60000P^\theta$ 、 1000°C 、催化剂条件下，发生反应。

✓ 例2 $\text{C}(\text{石墨}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{CO}(\text{g})$

1173K 、 100kPa 时，反应自动发生，最终 CO 体积分数为 97% ， CO_2 还剩 3% 。

化学家关心：

- 反应能否自动发生（可能性）？ → 反应的方向
- 最终生成的生成物的量是多少？ → 反应的限度



2.1 自发变化的共同特征

自发过程：无需外力，自动发生

自发变化的共同特征——不可逆性 任何自发变化的逆过程是不能自动进行的。例如：

- (1) 摩擦生热中功自动转变成热；
- (2) 热量从高温物体传入低温物体；
- (3) 浓度不等的溶液混合均匀；
- (4) 锌片与硫酸铜的置换反应等，

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



2.2 热力学第二定律

克劳修斯 (Clausius) 的说法：“不可能把热从低温物体传到高温物体，而不引起其它变化。”

——热传导的方向性和不可逆性

开尔文 (Kelvin) 的说法：“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。”

——热功转换的方向性和不可逆性

后来开尔文说法被奥斯特瓦德 (Ostward) 表述为：

“第二类永动机是不可能造成的”。（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。）

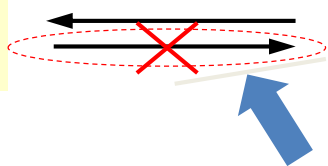


2.2 热力学第二定律

克劳修斯 (Clausius) 说法和开尔文 (Kelvin) 说法具有**等效性**。

自发过程都是互通的，可以用一种自发过程的不可逆性来推断其它一切自发过程的不可逆性，即“**自发过程的不可逆性之间具有等效性**”。

热



功

热功转换



反应物



生成物

化学反应



2.3 卡诺循环与卡诺定理

2.3.1 卡诺循环

2.3.2 热机效率

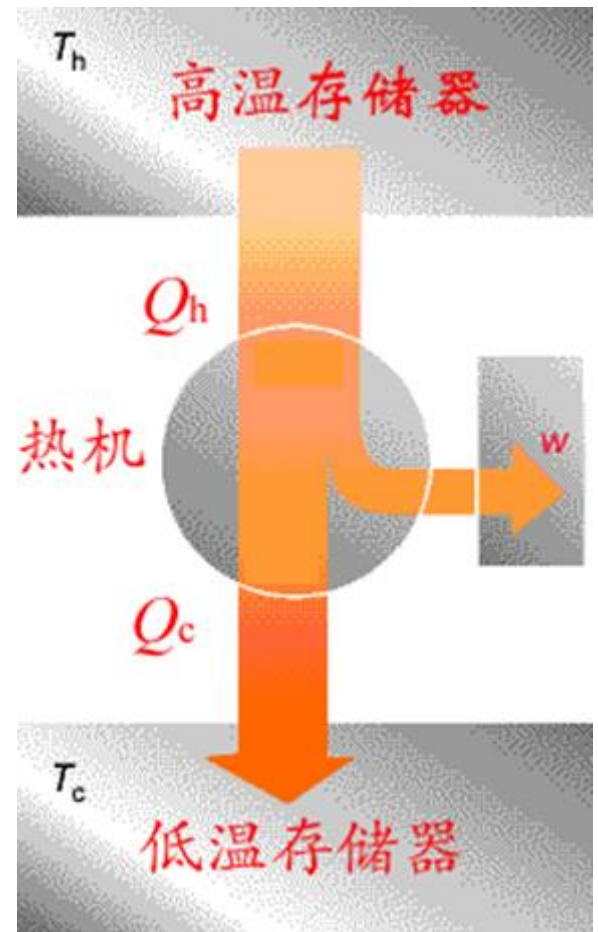
2.3.3 卡诺定理



2.3.1 卡诺循环 (Carnot cycle)

热机是将热能转变为功的一种机械。热机均在两个不同温度的热源之间工作，从高温(T_h)热源吸收 Q_h 的热量，一部分通过理想热机用来对外做功 W ，另一部分 Q_c 的热量放给低温(T_c)热源。

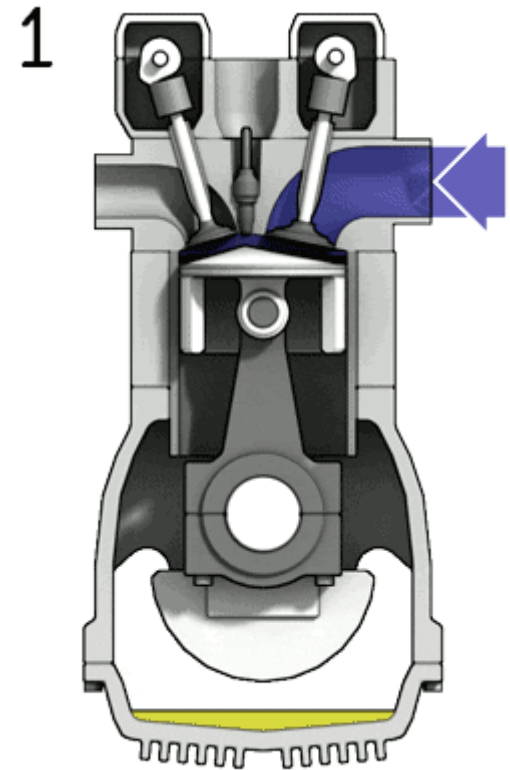
常见的热机如：汽车，飞机，火力发电机等等。





2.3.1 卡诺循环 (Carnot cycle)

1824 年，法国工程师 N.L.S.Carnot (1796~1832)设计了一个循环，以理想气体为工作物质，整个循环过程不存在摩擦力，由两个绝热过程和两个等温过程组成。这种循环称为卡诺循环。

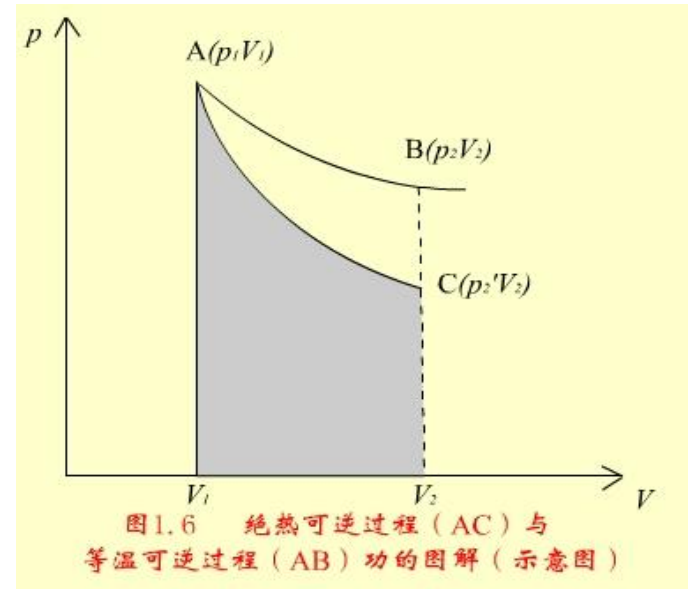


从两种可逆膨胀曲面在 PV 面上的投影图看出：

同样从A点出发，达到相同的终态体积，等温可逆过程所作的功（AB线下面积）**大于**绝热可逆过程所作的功（AC线下面积）。

AB线斜率：
$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = -\frac{p}{V}$$

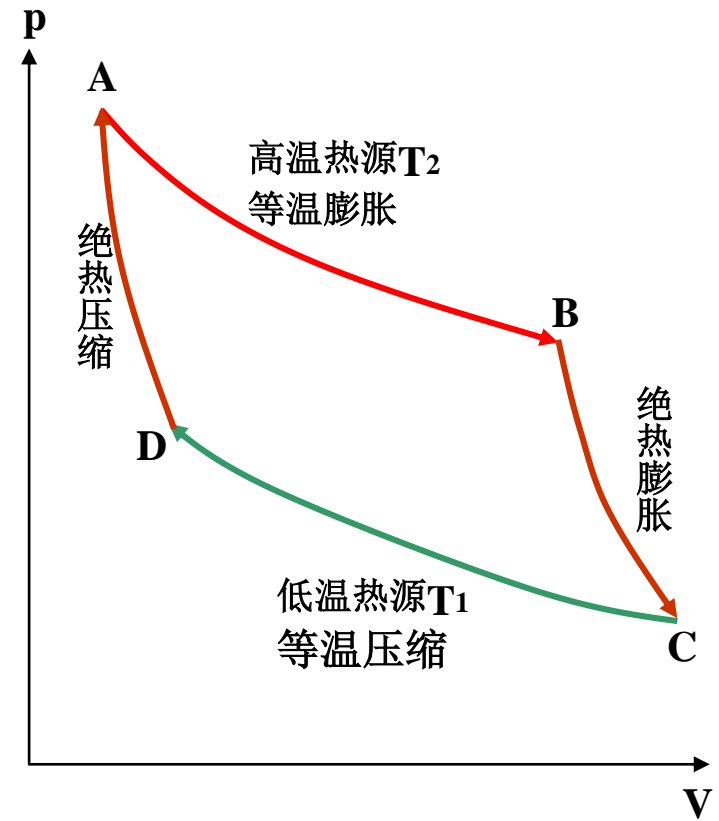
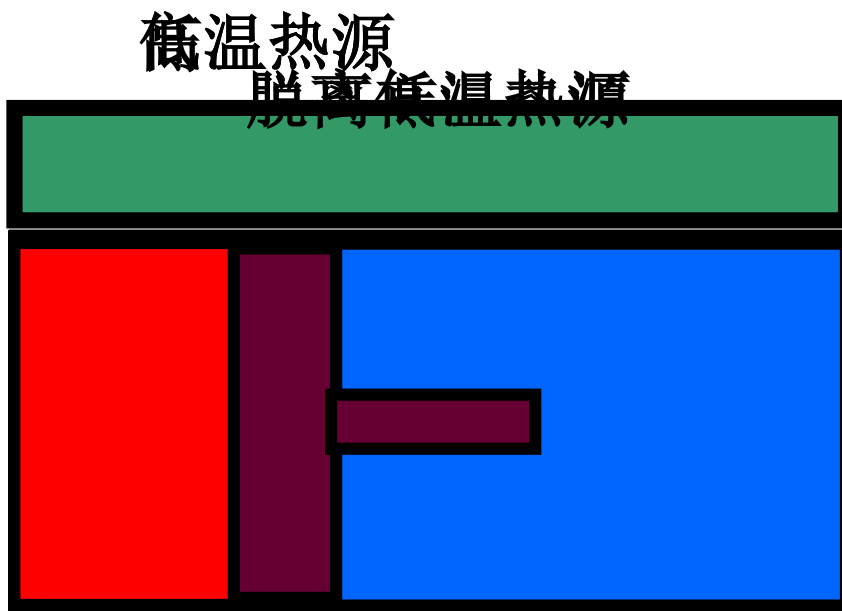
AC线斜率：
$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S = -\gamma \frac{p}{V} \quad \gamma > 1$$



因为绝热过程靠消耗热力学能做功，要达到相同终态体积，温度和压力必定比B点低。



2.3.1 卡诺循环 (Carnot cycle)

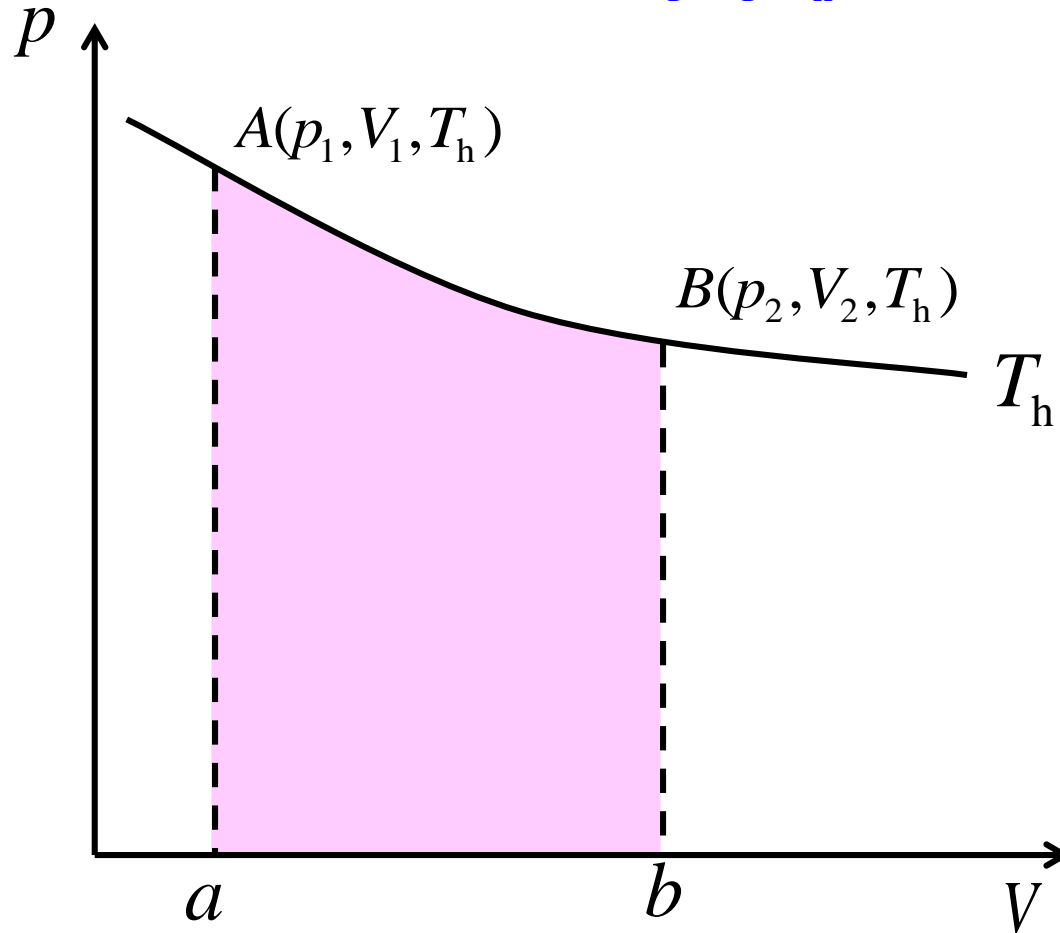




2.3.1 卡诺循环 (Carnot cycle)

1mol 理想气体的卡诺循环在 pV 图上可以分为四步：

过程1：等温可逆膨胀 $A(p_1, V_1, T_h) \rightarrow B(p_2, V_2, T_h)$





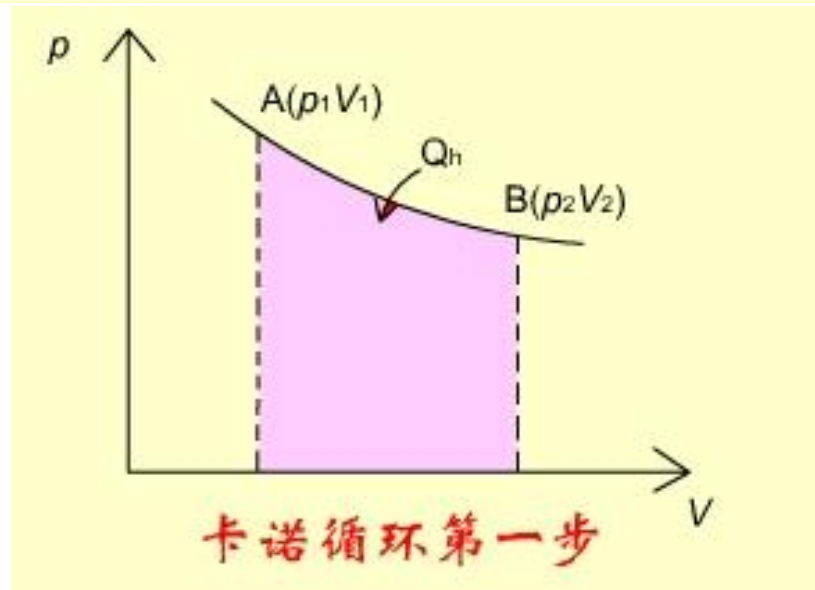
2.3.1 卡诺循环 (Carnot cycle)

过程1：等温(T_h)可逆膨胀由 p_1V_1 到 p_2V_2 ($A \rightarrow B$)

$$\Delta U_1 = 0$$

$$W_1 = -nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1} \quad Q_h = -W_1$$

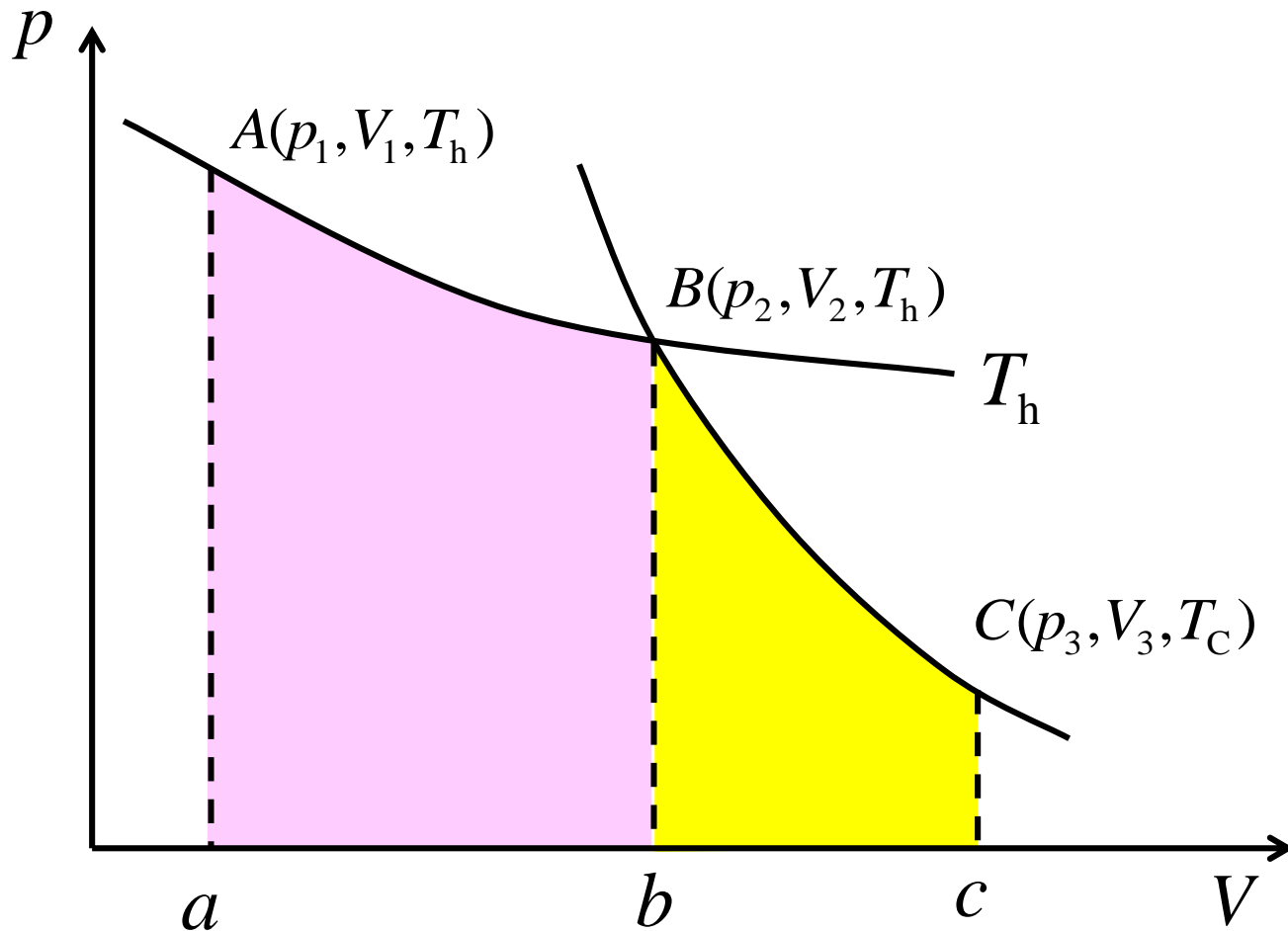
所作功如AB曲线下的面积所示。





2.3.1 卡诺循环 (Carnot cycle)

过程2：绝热可逆膨胀 $B(p_2, V_2, T_h) \rightarrow C(p_3, V_3, T_C)$





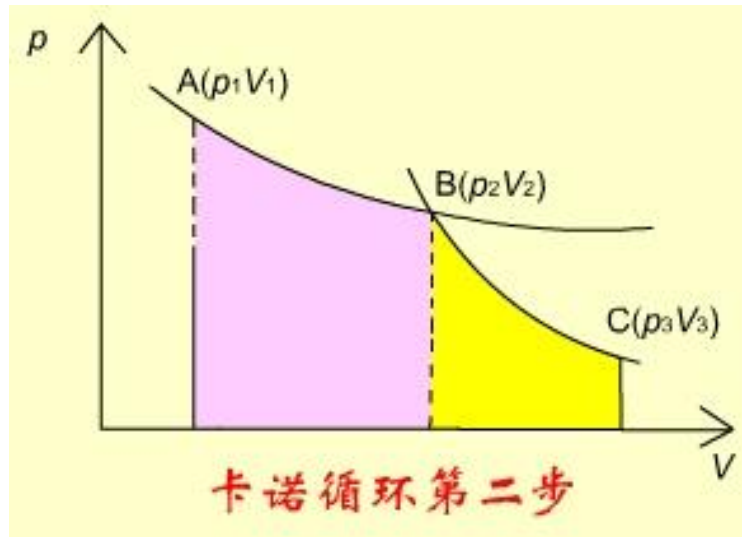
2.3.1 卡诺循环 (Carnot cycle)

过程2：绝热可逆膨胀由 $p_2V_2T_h$ 到 $p_3V_3T_c$ ($B \rightarrow C$)

$$Q_2 = 0$$

$$W_2 = \Delta U_2 = \int_{T_h}^{T_c} C_{V,m} dT$$

所作功如BC曲线下的面积所示。

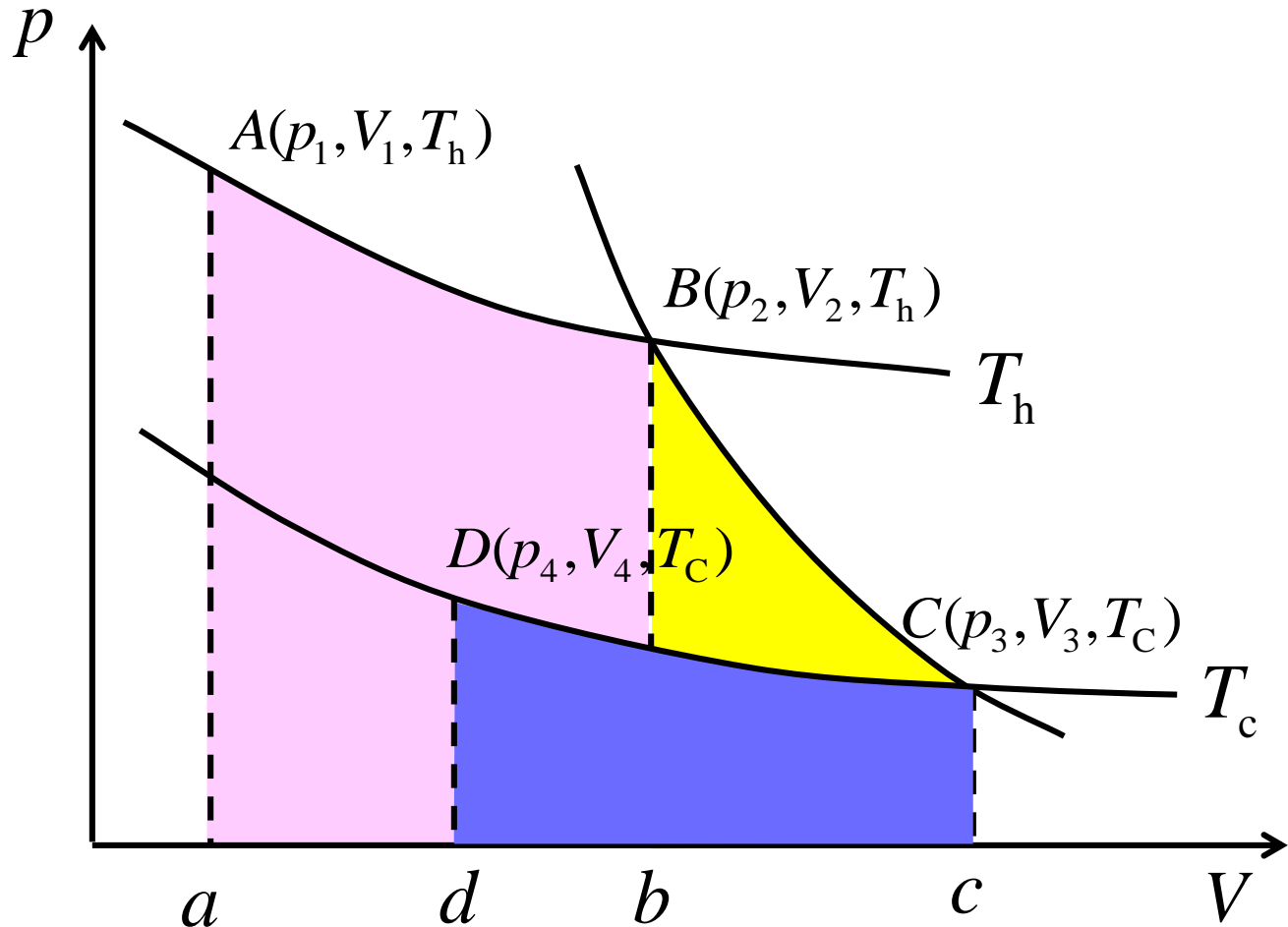




2.3.1 卡诺循环 (Carnot cycle)

过程3: 等温可逆压缩

$$C(p_3, V_3, T_C) \rightarrow D(p_4, V_4, T_C)$$





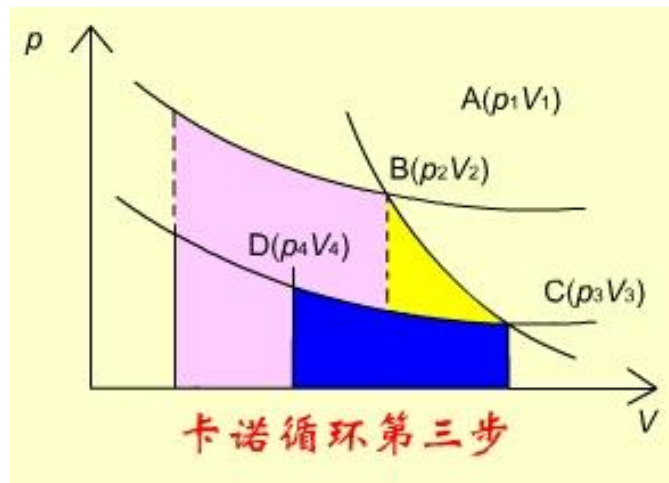
2.3.1 卡诺循环 (Carnot cycle)

过程3：等温 (T_c) 可逆压缩由 p_3V_3 到 p_4V_4 ($C \rightarrow D$)

$$\Delta U_3 = 0$$

$$W_3 = -nRT_c \ln \frac{V_4}{V_3} \quad Q_c = -W_3$$

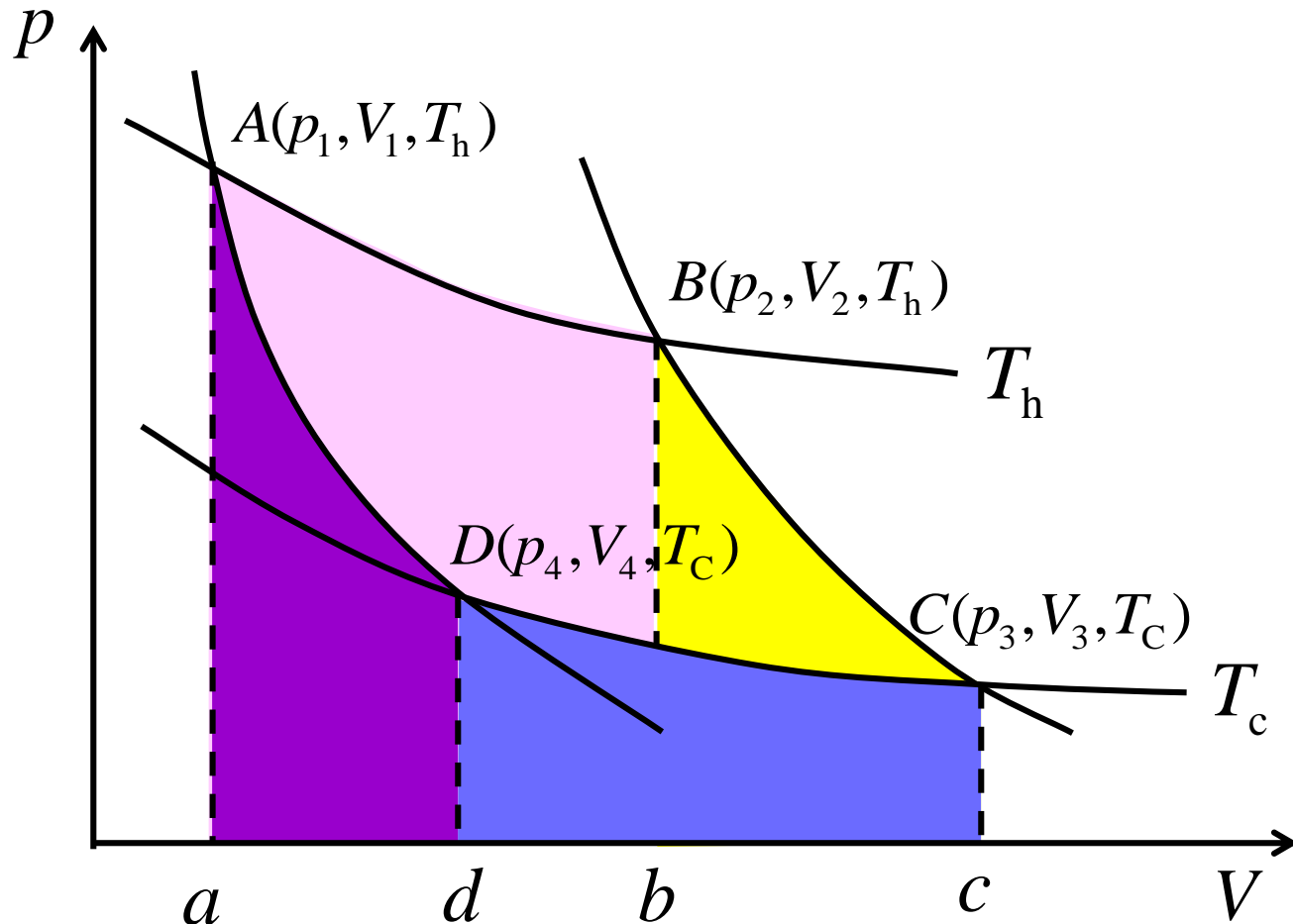
环境对体系所作功如DC曲线下的面积所示





2.3.1 卡诺循环 (Carnot cycle)

过程4: 绝热可逆压缩 $D(p_4, V_4, T_C) \rightarrow A(p_1, V_1, T_h)$





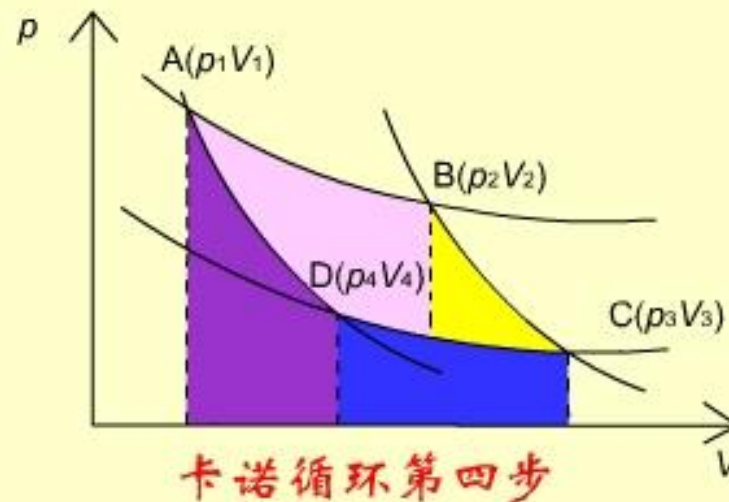
2.3.1 卡诺循环 (Carnot cycle)

过程4：绝热可逆压缩由 $p_4V_4T_c$ 到 $p_1V_1T_h$ (D \rightarrow A)

$$Q_4 = 0$$

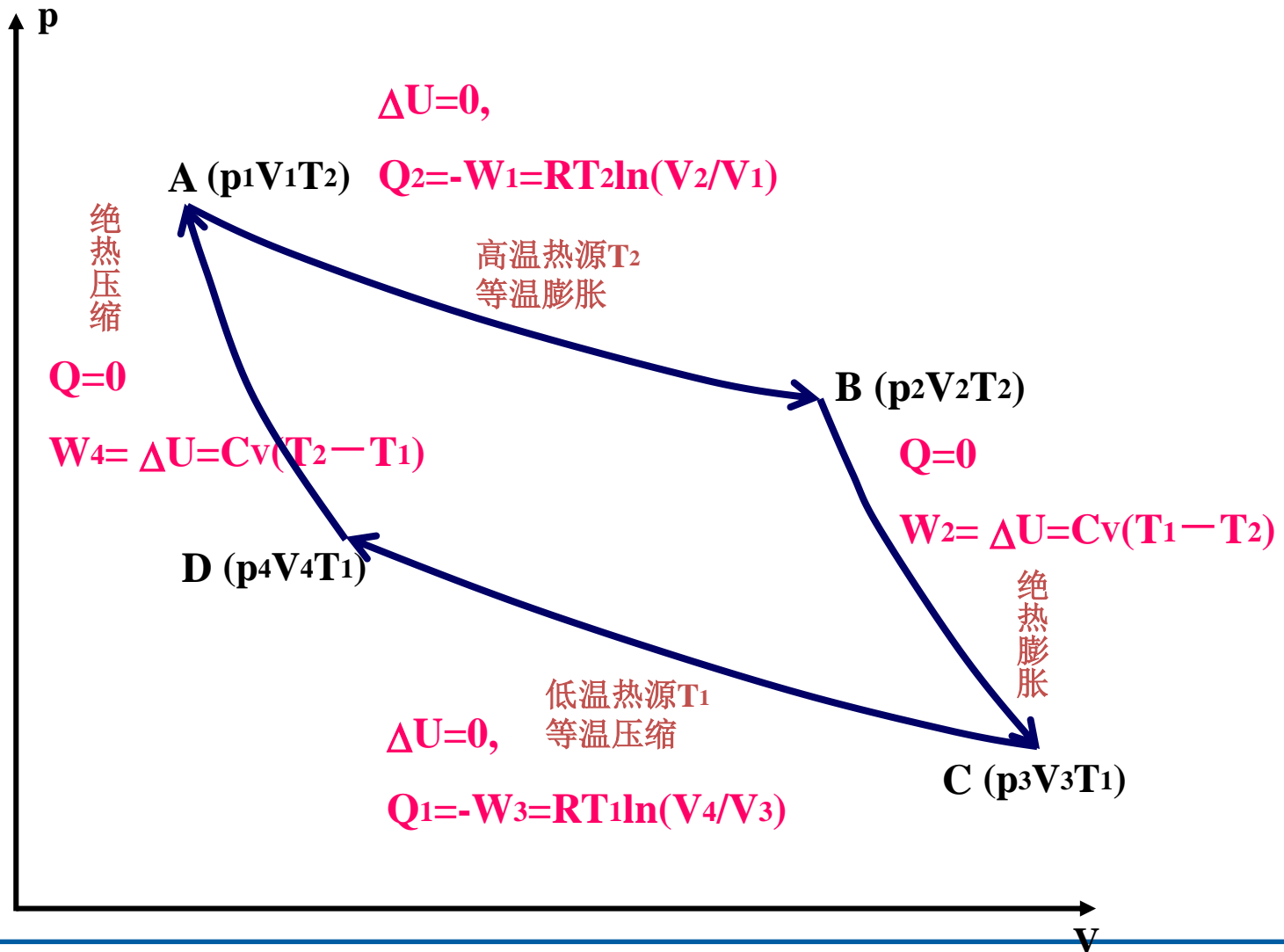
$$W_4 = \Delta U_4 = \int_{T_c}^{T_h} C_{V,m} dT$$

环境对体系所作的功如DA曲线下的面积所示。





2.3.1 卡诺循环 (Carnot cycle)





2.3.1 卡诺循环 (Carnot cycle)

整个循环：

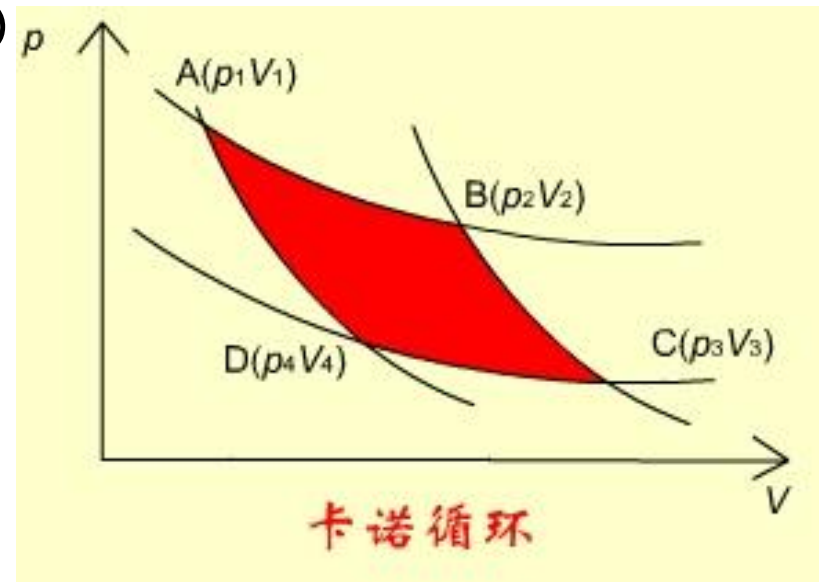
$$\Delta U = 0$$

$$Q = Q_h + Q_c$$

Q_h 是体系所吸的热，为正值，
 Q_c 是体系放出的热，为负值。

$$W = W_1 + W_3 \quad (W_2 \text{ 和 } W_4 \text{ 对消})$$

即ABCD曲线所围面积为
热机所作的功。





2.3.1 卡诺循环 (Carnot cycle)

•根据绝热可逆过程方程式

过程2: $T_h V_2^{\gamma-1} = T_c V_3^{\gamma-1}$

过程4: $T_h V_1^{\gamma-1} = T_c V_4^{\gamma-1}$

相除得 $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$

所以
$$\begin{aligned} W_1 + W_3 &= -nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1} - nRT_c \ln \frac{V_4}{V_3} \\ &= -nR(T_h - T_c) \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$



2.3.2 热机效率 (efficiency of the engine)

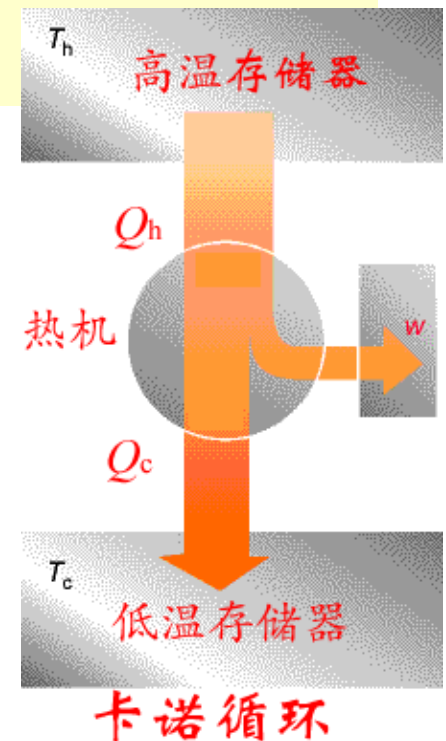
任何热机从高温 (T_h) 热源吸热 Q_h , 一部分转化为功 W , 另一部分 Q_c 传给低温 (T_c) 热源. 将**热机所作的功与所吸的热之比值称为热机效率**, 或称为热机转换系数, 用 η 表示。 η 恒小于1。

$$\eta = \frac{-W}{Q_h} = \frac{Q_h + Q_c}{Q_h} \quad (Q_c < 0)$$

或

$$\eta = \frac{nR(T_h - T_c) \ln(\frac{V_2}{V_1})}{nRT_h \ln(\frac{V_2}{V_1})} = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

$$\eta < 1$$





2.3.3 卡诺定理

卡诺定理：在相同高温热源和低温热源间工作的热机，其效率不可能超过卡诺热机，且所有可逆热机的效率均相等，为： $\eta = 1 - T_1/T_2$

思考：为什么可逆机效率最大？

卡诺定理推论：所有工作于同温热源与同温冷源之间的可逆机，其热机效率都相等，即热机效率只与热源温度有关，而与工作物质无关。



2.3.3 卡诺定理

$$\eta \leq \eta_R = 1 - \frac{T_c}{T_h} \left\{ \begin{array}{ll} < \text{可能, 不可逆} \rightarrow \text{方向问题} \\ = \text{可能, 可逆} \rightarrow \text{限度问题} \\ > \text{不可能} \end{array} \right.$$

卡诺定理的意义：（1）引入了一个不等号 $\eta_I < \eta_R$ ，原则上解决了化学反应的**方向问题**；（2）解决了热机效率的**极限值问题**。



2.4 熵的概念

2.4.1 从卡诺循环得到的结论

2.4.2 任意可逆循环的热温商

2.4.3 熵的引出

2.4.4 熵的定义



2.4.1 从卡诺循环得到的结论

$$\eta = \frac{-W}{Q_h} = \frac{Q_h + Q_c}{Q_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$

$$1 + \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad \frac{Q_c}{T_c} = -\frac{Q_h}{T_h}$$

或：

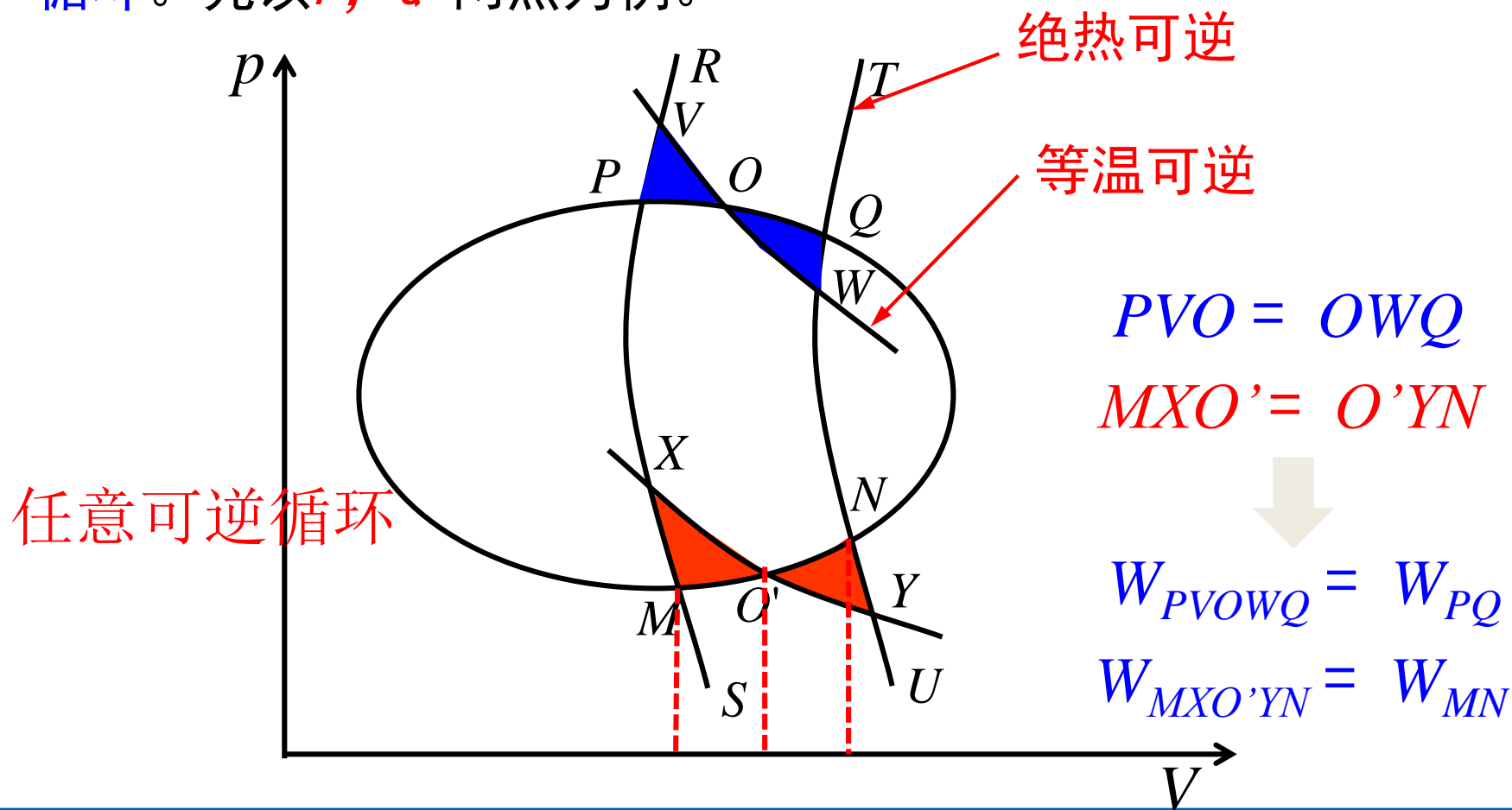
$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_h}{T_h} = 0$$

任意可逆循环？

即卡诺循环中，热效应与温度商值（即热温商）的加和等于零。



对于任意的可逆循环，都可以分解为若干个小Carnot循环。先以 P, Q 两点为例。





2.4.2 任意可逆循环的热温商

证明如下：(1) 在如图所示的任意可逆循环的曲线上取很靠近的PQ过程；

(2) 通过P, Q点分别作RS和TU两条可逆绝热膨胀线，

(3) 在P, Q之间通过O点作等温可逆膨胀线VW，使两个三角形PVO和OWQ的面积相等，

这样使PQ过程与PVOWQ过程所作的功相同。

同理，对MN过程作相同处理，使MXO'YN折线所经过程作的功与MN过程相同。

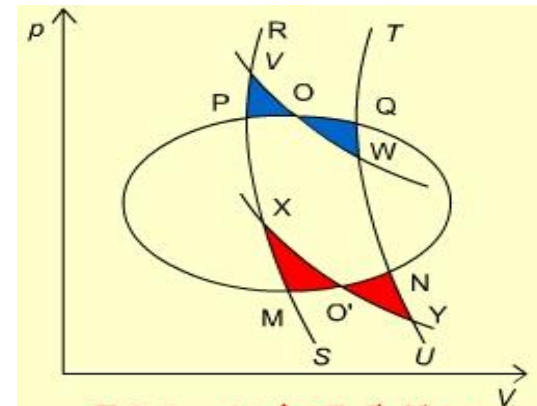


图2.3 任意可逆循环

→ 循环过程PQNM就转变成为一个卡诺循环VWYX。

2.4.2 任意可逆循环的热温商

用相同的方法把任意可逆循环分成许多首尾连接的小卡诺循环，前一个循环的绝热可逆膨胀线就是下一个循环的绝热可逆压缩线，如图所示的虚线部分，这样两个过程的功恰好抵消。

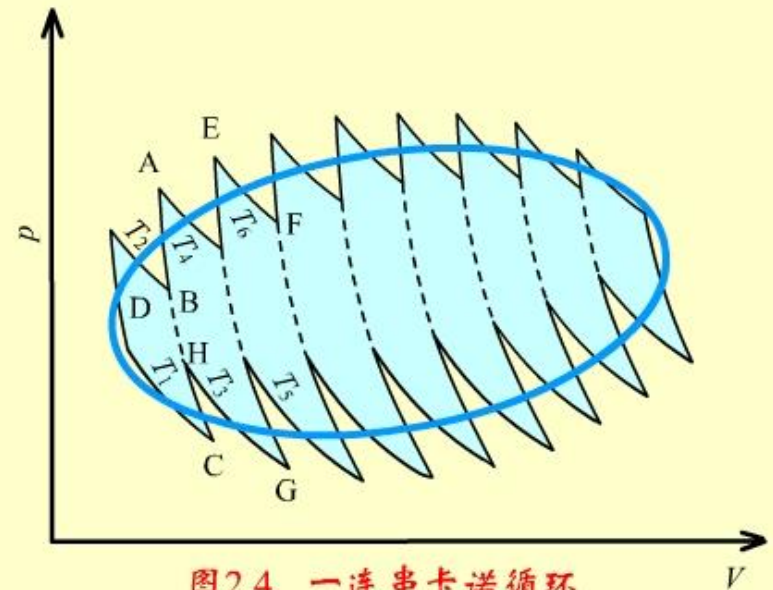
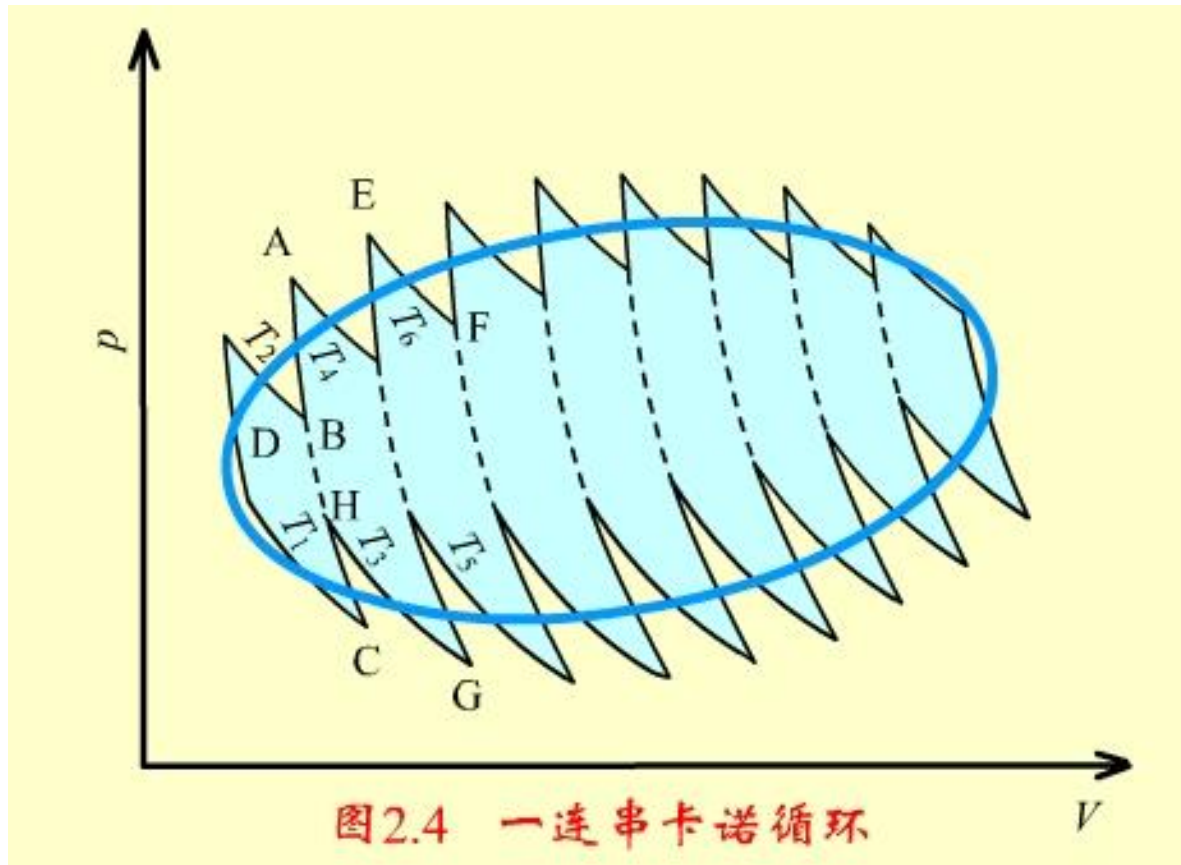


图2.4 一连串卡诺循环

从而使众多小卡诺循环的总效应与任意可逆循环的封闭曲线相当，所以任意可逆循环的热温商的加和等于零，或它的环程积分等于零。

2.4.2 任意可逆循环的热温商



$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R = 0$$

卡诺循环 \longrightarrow 任意可逆循环



2.4.3 熵的引出

用一闭合曲线代表任意可逆循环。

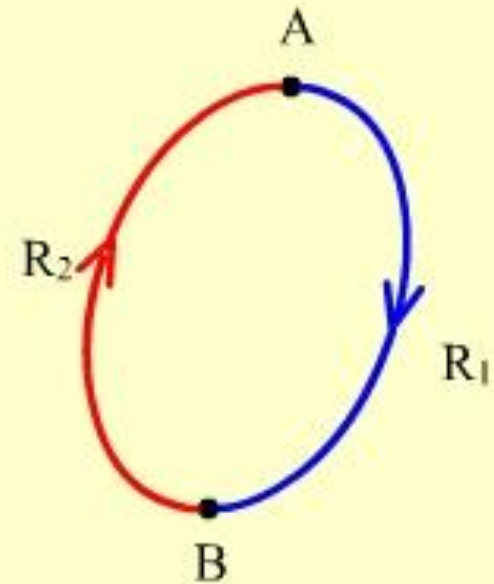
在曲线上任意取A, B两点, 把循环分成A→B和B→A两个可逆过程。

根据任意可逆循环热温商的公式:

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R = 0$$

可分成两项的加和

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{R_1} + \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{R_2} = 0$$



任意可逆循环

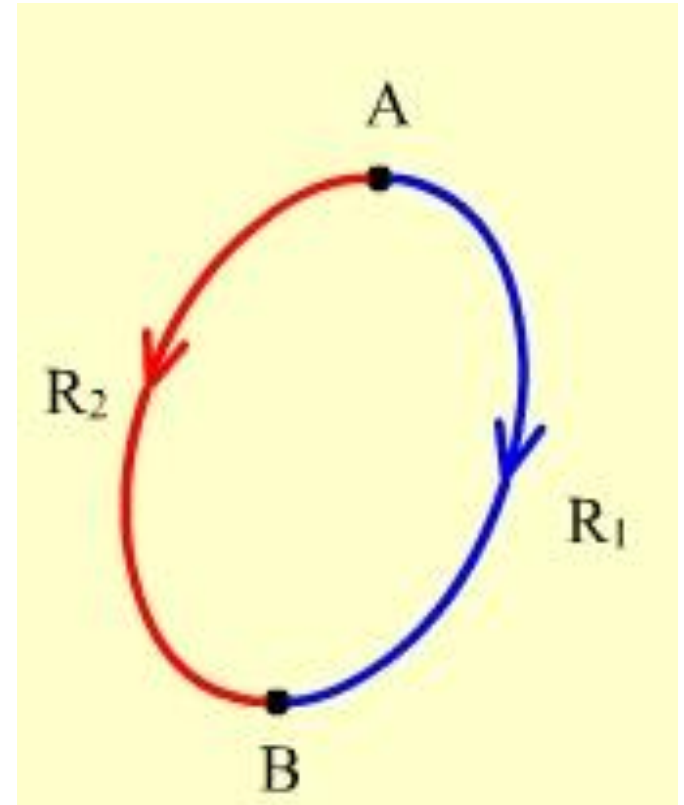
2.4.3 熵的引出

移项得：

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{R_1} = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{R_2}$$

→→ 积分与路径无关！

说明任意可逆过程的热温商的值决定于始终状态，而与可逆途径无关，这个热温商具有状态函数的性质。



任意可逆过程



2.4.4 熵的定义

Clausius根据可逆过程的热温商值决定于始终态而与途径无关这一事实定义了“熵” (entropy) 这个函数，用符号“ S ”表示，单位为： $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$
设始、终态A，B的熵分别为 S_A 和 S_B ，则：

$$S_B - S_A = \Delta S = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R$$

或

$$\Delta S = \sum_i \left(\frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_R$$

对微小变化

$$dS = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R$$

这几个熵变的计算式习惯上称为熵的定义式，
即熵的变化值可用可逆过程的热温商值来衡量。



思考题

1. 理想气体恒温膨胀过程中吸收的热完全转换为功，这是否与热力学第二定律矛盾？
2. 熵是强度性质还是广度性质？为什么？
3. 如何得到不可逆过程的熵变呢？
4. 不可逆过程的熵变可以用热温商表述么？

用可逆过程来计算不可逆过程的熵变



2.5 Clausius 不等式与熵增加原理

2.5.1 Clausius 不等式

2.5.2 熵增加原理

2.5.3 Clausius不等式的意义



2.5.1 Clausius不等式

设温度相同的两个高、低温热源间有一个可逆机和一个不可逆机。

则：
$$\eta_{\text{IR}} = \frac{Q_h + Q_c}{Q_h} = 1 + \frac{Q_c}{Q_h} \qquad \eta_{\text{R}} = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

根据卡诺定理： $\eta_{\text{IR}} < \eta_{\text{R}}$

则
$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_h}{T_h} < 0$$

推广为与多个热源接触的任意不可逆过程得：

$$\left(\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_{\text{IR}} < 0$$



2.5.1 Clausius不等式

设有一个循环， $A \rightarrow B$ 为不可逆过程， $B \rightarrow A$ 为可逆过程，整个循环为不可逆循环。

则有
$$\left(\sum_i \frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{IR}, A \rightarrow B} + \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{R}} < 0$$

$$\int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{R}} = S_A - S_B$$

$$S_B - S_A > \left(\sum_i \frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{IR}, A \rightarrow B}$$

或

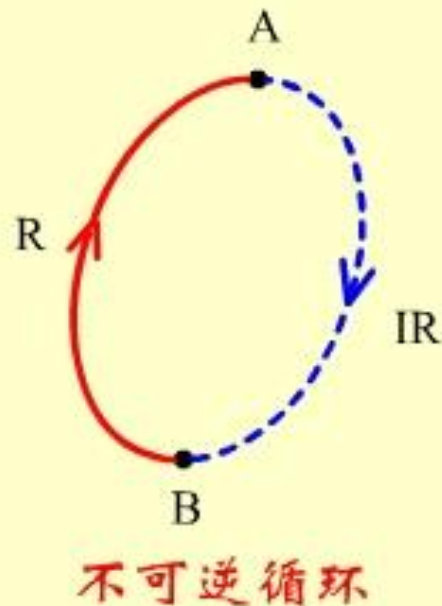
$$\Delta S_{A \rightarrow B} - \left(\sum_i \frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{IR}, A \rightarrow B} > 0$$

如 $A \rightarrow B$ 为可逆过程

$$\Delta S_{A \rightarrow B} - \left(\sum_i \frac{\delta Q}{T}\right)_{\text{R}, A \rightarrow B} = 0$$

将两式合并得 **Clausius 不等式**：

$$\Delta S_{A \rightarrow B} - \left(\sum_i \frac{\delta Q}{T}\right)_{A \rightarrow B} \geq 0$$





2.5.1 Clausius不等式

$$\Delta S_{A \rightarrow B} - \left(\sum_i \frac{\delta Q}{T} \right)_{A \rightarrow B} \geq 0$$

δQ 是实际过程的热效应， T 是环境温度。若是不可逆过程，用“ $>$ ”号，可逆过程用“ $=$ ”号，这时环境与体系温度相同。

对于微小变化：

$$dS - \frac{\delta Q}{T} \geq 0$$

或

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

这些都称为 Clausius 不等式，也可作为热力学第二定律的数学表达式。



2.5.2 熵增加原理

对于绝热体系， $\delta Q = 0$ ，所以Clausius不等式为

$$dS \geq 0$$

等号表示绝热可逆过程，不等号表示绝热不可逆过程。熵增加原理可表述为：在绝热条件下，趋向于平衡的过程使体系的熵增加。或者说在绝热条件下，不可能发生熵减少的过程。

如果是一个孤立体系，环境与体系间既无热的交换，又无功的交换，则熵增加原理可表述为：一个孤立体系的熵永不减少。



2.5.3 Clausius不等式的意义

Clausius 不等式引进的不等号，在热力学上可以作为变化方向与限度的判据。

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

“>” 号为不可逆过程

“=” 号为可逆过程

$$dS_{\text{iso}} \geq 0$$

“>” 号为自发过程

“=” 号为处于平衡状态

因为孤立系统中一旦发生一个不可逆过程，则一定是自发过程。



2.5.3 Clausius不等式的意义

有时把与体系密切相关的环境也包括在一起，用来判断过程的自发性，即：

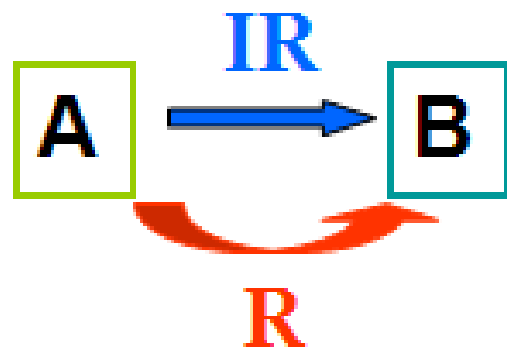
$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S(\text{体系}) + \Delta S(\text{环境}) \geq 0$$

“>” 号为自发过程

“=” 号为可逆过程



思考



两过程的熵变和热温商的关系如何？

$$\Delta S_R = \Delta S_{IR} = \int_A^B \frac{\delta Q_R}{T} \neq \sum \left(\frac{\delta Q_{IR}}{T} \right)_{A \rightarrow B}$$



上次课程回顾

✓ 热力学第二定律

✓ 卡诺循环与卡诺定理 $\eta \leq \eta_R = 1 - \frac{T_c}{T_h}$

✓ 熵的定义 $dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_R$ $\Delta S = \frac{Q_R}{T}$

✓ 克劳修斯不等式 $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ $\Delta S \geq \frac{Q}{T}$



2.6 热力学第二定律的本质和熵的统计意义

- 有序和混乱



氧气

氮气

混合气体



2.6 热力学第二定律的本质和熵的统计意义

气体混合过程的不可逆性

将 N_2 和 O_2 放在一盒内隔板的两边，抽去隔板， N_2 和 O_2 自动混合，直至平衡。

这是混乱度增加的过程，也是熵增加的过程，是自发的过程，其逆过程决不会自动发生。



2.6 热力学第二定律的本质和熵的统计意义

热与功转换的不可逆性

热是分子混乱运动的一种表现，而功是分子有序运动的结果。

功转变成热是从规则运动转化为不规则运动，混乱度增加，是自发的过程；

而要将无序运动的热转化为有序运动的功就不可能自动发生。



2.6.1 热力学第二定律的本质

热力学第二定律指出，凡是自发的过程都是不可逆的，而一切不可逆过程都可以归结为热转换为功的不可逆性。

从以上几个不可逆过程的例子可以看出，一切不可逆过程都是向混乱度增加的方向进行，而熵函数可以作为体系混乱度的一种量度，这就是热力学第二定律所阐明的不可逆过程的本质。



热力学概率和数学概率

热力学概率就是实现某种宏观状态的**微观状态数**，通常用 Ω 表示。数学概率是热力学概率与总的微观状态数之比。

研究大量粒子组成的宏观系统的平衡性质，
建立系统微观状态与宏观性质之间的联系。

——统计热力学



热力学概率和数学概率

例如：有4个气体分子分装在两个容器中，总的分装方式应该有16种。因为这是一个组合问题，有如下几种分配方式，其热力学概率是不等的。

分配方式

分配微观状态数

(4, 0)

$$\Omega(4, 0) = C_4^4 = 1$$

(3, 1)

$$\Omega(3, 1) = C_4^3 = 4$$

(2, 2)

$$\Omega(2, 2) = C_4^2 = 6$$

(1, 3)

$$\Omega(1, 3) = C_4^1 = 4$$

(0, 4)

$$\Omega(0, 4) = C_4^0 = 1$$



热力学概率和数学概率

每一种微态数出现的概率都是 $1/16$ ，但以 $(2, 2)$ 均匀分布出现的数学概率最大，为 $6/16$ ，

其中，所有粒子完全集中于一个容器的热力学概率最小，**均匀分布的热力学概率最大。**

如果粒子数很多，则以均匀分布的热力学概率将无限接近于1。



2.6.2 Boltzmann公式

宏观状态实际上是大量微观状态的平均，自发变化的方向总是向热力学概率增大（混乱度增大）的方向进行。这与熵的变化方向相同。

另外，热力学概率 Ω 和熵 S 都是热力学能 U ，体积 V 和粒子数 N 的函数，两者之间必定有某种联系，用函数形式可表示为：

$$S = S(\Omega)$$



2.6.2 Boltzmann公式

Boltzmann认为这个函数应该有如下的对数形式：

$$S = k \ln \Omega$$

这就是Boltzmann公式，式中 k 是Boltzmann常数。

因熵是容量性质，具有加和性，而复杂事件的热力学概率应是各个简单、互不相关事件概率的乘积，所以两者之间应是对数关系。

Boltzmann公式把热力学宏观量 S 和微观量概率 Ω 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. 6. 2 Boltzmann公式

熵值的大小通常有如下规律：

(1) 对同一物质，当温度升高时，它的运动越激烈，混乱越大，熵值越大；

(2) 同一物质，气、液、固态相比，混乱度递减， $S(g) > S(l) > S(s)$ 。

(3) 一般来说，一种分子中，原子数目越多，混乱度越大，熵值越大；

(4) 对气相反应，分解反应由于质点数目增多而混乱度加大，熵值加大。



2.7 熵变的计算

2.7.1 恒温过程的熵变

2.7.2 变温过程的熵变

2.7.3 环境的熵变



2.7.1 恒温过程的熵变

(1) 理想气体恒温变化

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = nR \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right)$$

思考：是否需要过程可逆？

(2) 恒温等压可逆相变（若是不可逆相变，应设计可逆过程）

$$\Delta S(\text{相变}) = \frac{\Delta H(\text{相变})}{T(\text{相变})}$$

(3) 理想气体（或理想溶液）的恒温混合过程，并符合分体积定律，即 $x_B = \frac{V_B}{V_{\text{总}}}$

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R \sum_B n_B \ln x_B$$



2.7.1 恒温过程的熵变

例1： 1mol理想气体在恒温下通过：(1)可逆膨胀，(2)真空膨胀，体积增加到10倍，分别求其熵变。

解： (1) 可逆膨胀

$$\begin{aligned}\Delta S(\text{体系}) &= \left(\frac{Q}{T}\right)_R = \frac{-W_{\max}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= nR \ln 10 = 19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta S(\text{隔离}) = \Delta S(\text{体系}) + \Delta S(\text{环境}) = 0$$

(1) 为可逆过程。



2.7.1 恒温过程的熵变

(2) 真空膨胀

熵是状态函数，始终态相同，体系熵变也相同，所以：

$$\Delta S(\text{体系}) = 19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

但环境没有熵变（真空膨胀，环境不吸热），则：

$$\Delta S(\text{隔离}) = \Delta S(\text{体系}) = 19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

(2) 为不可逆过程



2.7.1 恒温过程的熵变

例2：求下述过程熵变。已知 H_2O (l) 的汽化热为 $40.620 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



解：

$$\begin{aligned}\Delta S (\text{体系}) &= \left(\frac{Q}{T} \right)_R = \frac{n\Delta_{\text{vap}} H_m}{T_b} \\ &= \frac{40.620 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{373.15 \text{ K}} = 108.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

如果是不可逆相变，可以设计可逆相变求 ΔS 值。



2.7.1 恒温过程的熵变

例3： 在273 K时，将一个22.4 dm³ 的盒子用隔板一分为二，一边放 0.5 mol O₂(g)， 另一边放 0.5 mol N₂(g) 。

求抽去隔板后，两种气体混合过程的熵变？

解法1：

$$\Delta S(\text{O}_2) = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 0.5R \ln \frac{22.4}{12.2}$$

$$\Delta S(\text{N}_2) = 0.5R \ln \frac{22.4}{12.2}$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = \Delta S(\text{O}_2) + \Delta S(\text{N}_2) = R \ln \frac{22.4}{12.2} = R \ln 2$$



2.7.1 恒温过程的熵变

解法2:

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}} S &= -R \sum_B n_B \ln x_B \\ &= -R \left[n(\text{O}_2) \ln \frac{1}{2} + n(\text{N}_2) \ln \frac{1}{2} \right] \\ &= -R \ln \frac{1}{2} \\ &= R \ln 2\end{aligned}$$



2.7.2 变温过程的熵变

(1)物质的量一定的**恒容**变温过程

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m} dT}{T}$$

(2)物质的量一定的**恒压**变温过程

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m} dT}{T}$$



2.7.2 变温过程的熵变

(3)物质的量一定从 p_1, V_1, T_1 到 p_2, V_2, T_2 的过程。这种情况一步无法计算，要分两步计算，有三种分步方法：

1. 先恒温后等容

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m} dT}{T}$$

2. 先恒温后等压

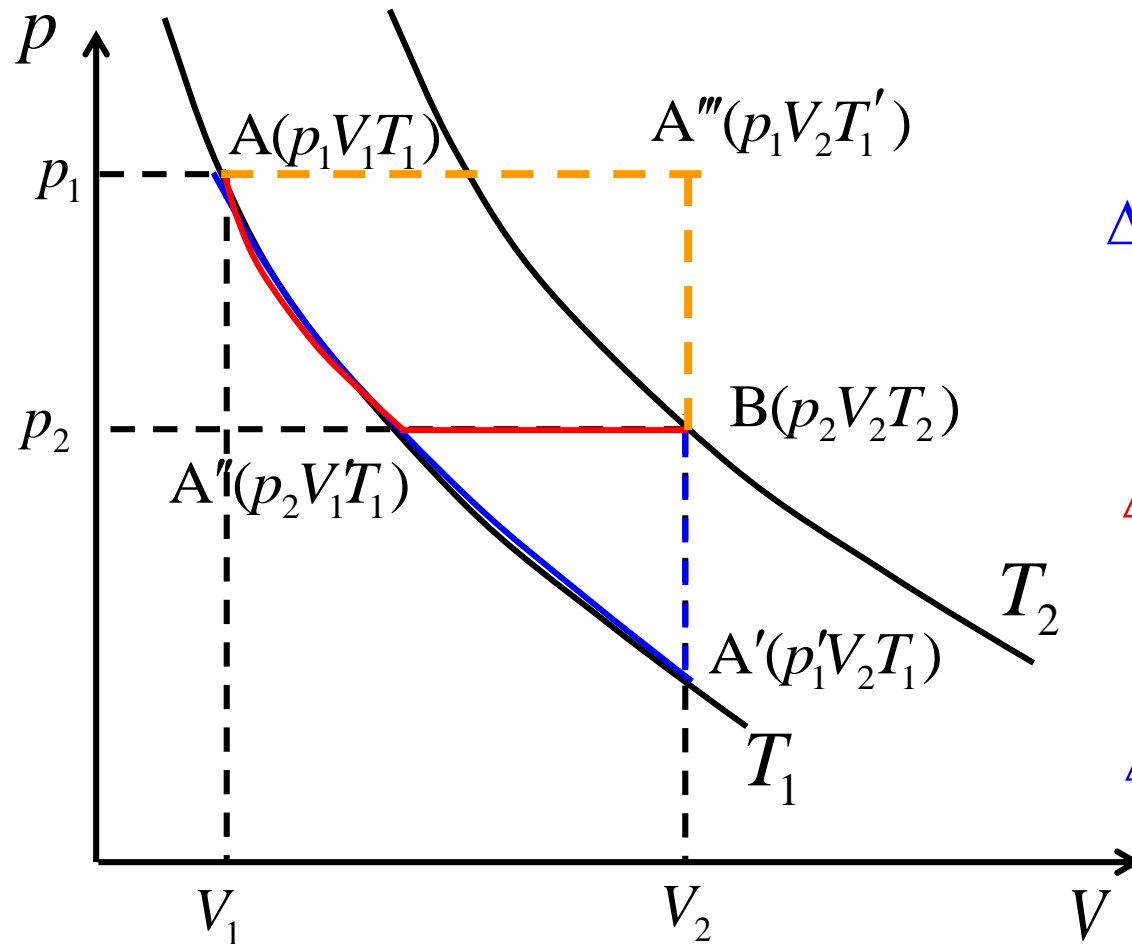
$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m} dT}{T}$$

3. 先等压后等容

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



2.7.2 变温过程的熵变



1. 先等温后等容

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m} dT}{T}$$

2. 先等温后等压

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m} dT}{T}$$

3. 先等压后等容

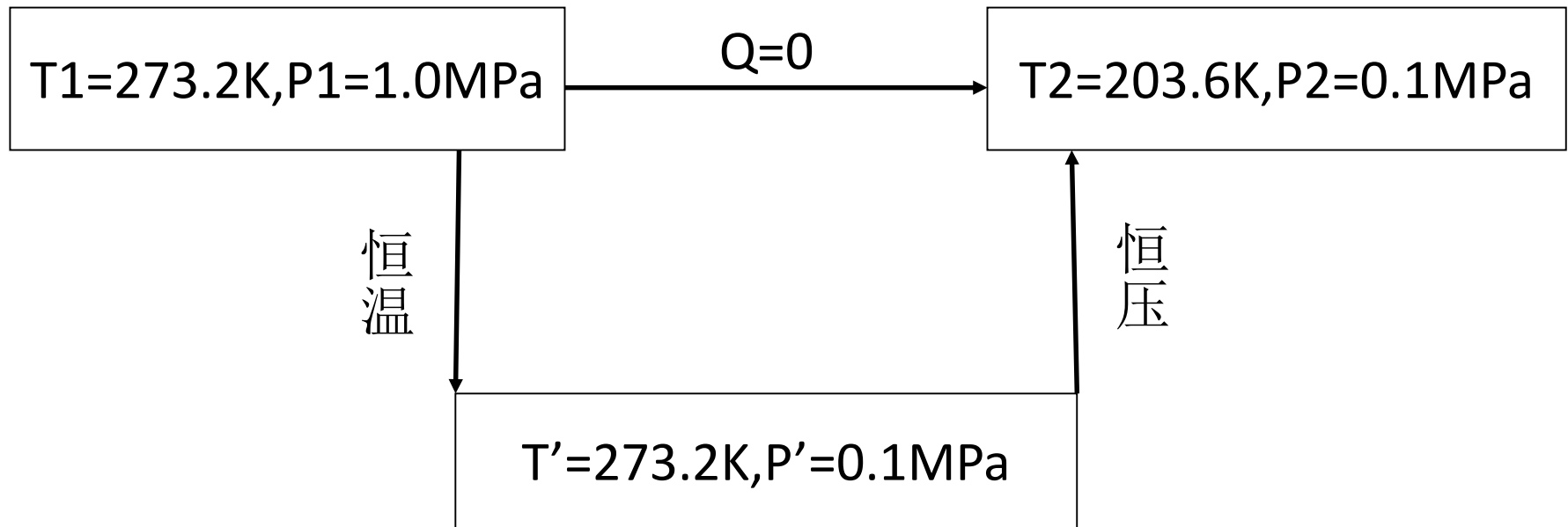
$$\Delta S = nC_{p,m} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + nC_{V,m} \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$



2.7.2 变温过程的熵变

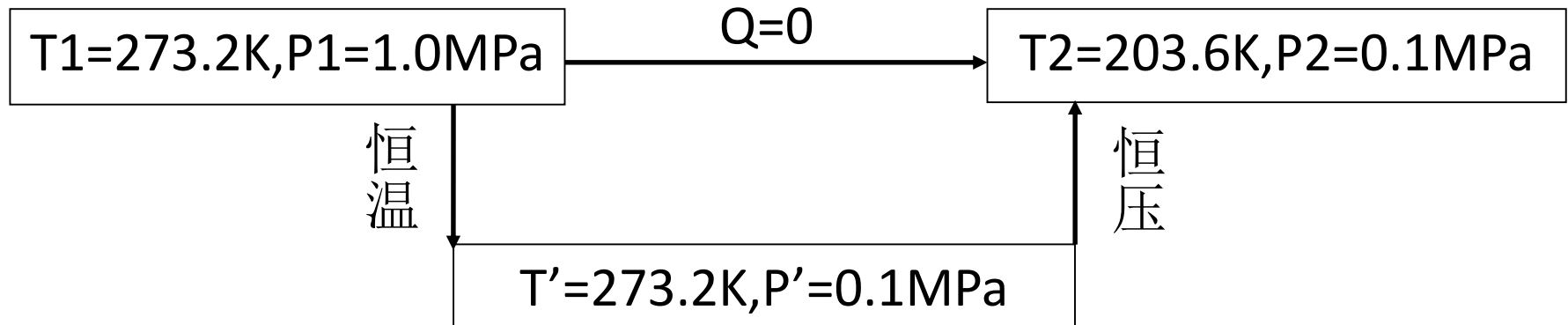
例： 2 mol某理想气体($C_{p,m}=29.36 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)在绝热条件下由273.2K, 1.0 MPa膨胀到203.6K, 0.1MPa, 求该过程的 Q 、 W 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔU 。

解： $n = 2\text{mol}, C_{p,m} = 29.36 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$





2.7.2 变温过程的熵变



$$Q=0$$

$$\Delta U = nC_{v,m}(T_2 - T_1) = n(C_{p,m} - R)(T_2 - T_1)$$

$$= 2 \times 21.046 \times (203.6 - 273.2) = -2.93\text{kJ}$$

$$\Delta H = nC_{p,m}(T_2 - T_1) = 2 \times 29.36 \times (203.6 - 273.2) = -4.087\text{kJ}$$

$$\Delta U = W = -2.93\text{kJ}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2} + nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} = 2 \times 8.314 \ln \frac{1}{0.1} + 29.36 \ln \frac{203.6}{273.2} = 21.02\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$



2.7.3 环境的熵变

(1)任何可逆变化时环境的熵变

$$dS(\text{环}) = \delta Q_R(\text{环}) / T(\text{环})$$

(2)体系的热效应可能是不可逆的，但由于环境很大，对环境可看作是可逆热效应

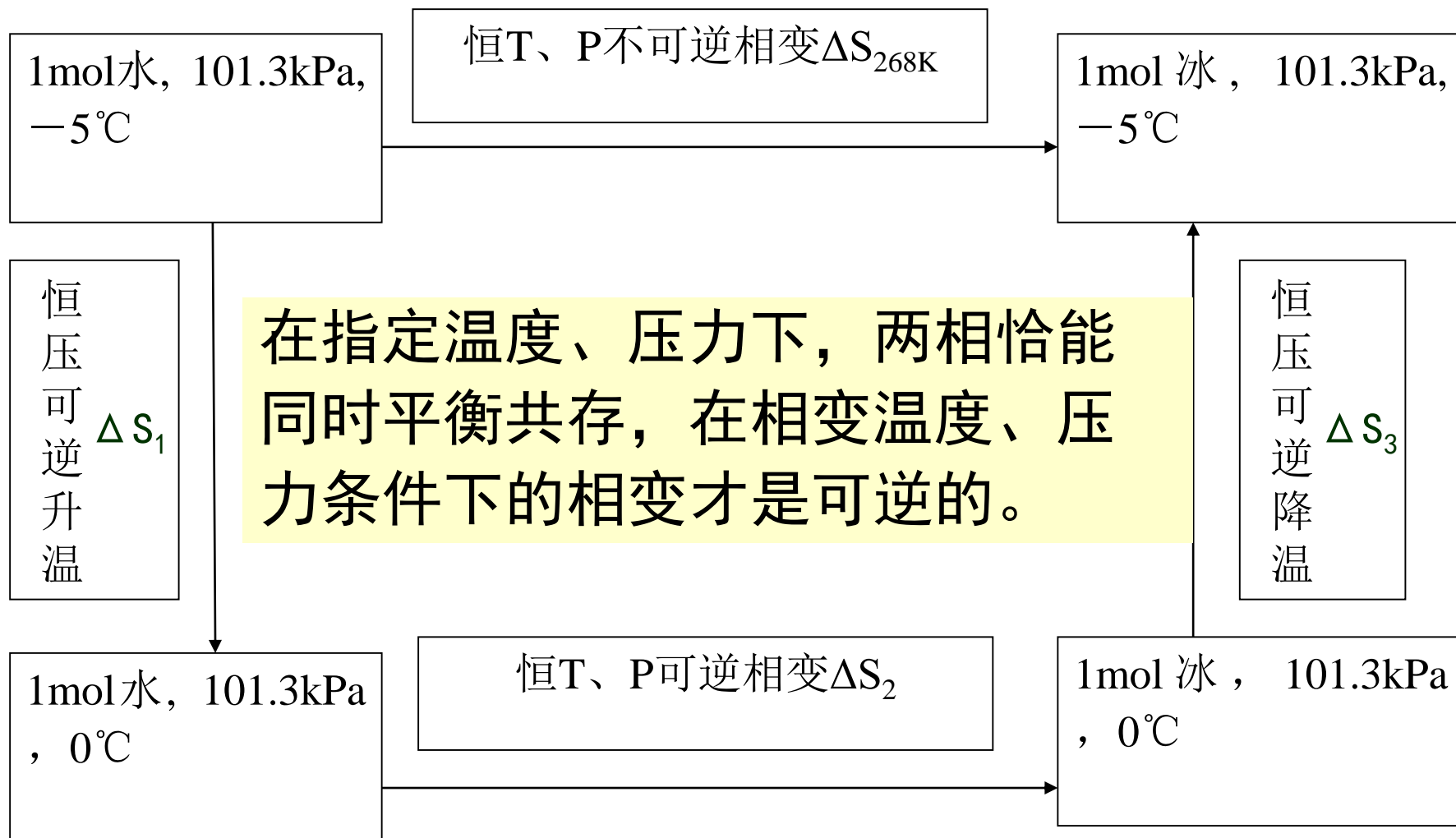
$$dS(\text{环}) = -\delta Q(\text{体系}) / T(\text{环})$$



2.7.3 环境的熵变

例1：1mol 过冷水在101.3kPa和 -5°C 的条件下凝结成冰。求此过程的总熵变。已知水和冰的恒压热容分别为 4.18 和 $1.97\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。101.3kPa和 0°C 的条件下，冰的熔化热是 $333.5\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

解：水和冰在101.3kPa和 -5°C 的条件下不能平衡共存，故此过程为恒温恒压**不可逆相变**。为了计算 ΔS ，必须**设计一个可逆过程**：





因为熵是状态函数，其变化值只决定于初末状态：

$$\Delta S_{268K} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$$

$$\Delta S_1 = nC_{p, m, \text{水}} \ln (T_2/T_1) = 1.38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = \Delta H_{\text{凝固}}/T = -22.01 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \quad \text{该处} T \text{是指?}$$

$$\Delta S_3 = nC_{p, m, \text{冰}} \ln (T_1/T_2) = -0.67 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\text{所以: } \Delta S_{268K} = -21.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{环境}} &= Q_{\text{环境, 可逆}}/T \\ &= -Q_{\text{体系}}/T = -\Delta H_{268K}/T \end{aligned}$$

该处T是指?

$$\Delta H_{268K} = \Delta H_{273K} + \int_{273}^{268} \Delta C_p dT$$

$$\Delta S_{\text{环境}} = 21.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{环境}} + \Delta S_{\text{体系}} = 0.4 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

该相变过程不可逆



2.7.3 环境的熵变

例2： 1mol, 100°C、101325Pa的液体水向真空蒸发，全部变成100°C、101325Pa的水蒸气，求过程的熵变，并判断过程是否自发。（已知100°C、101325Pa时水的摩尔蒸发焓为40.68kJ·mol⁻¹；水蒸气可视为理想气体。）

✓思考：该过程是否可逆？

✓不可逆过程，因此设计可逆过程来计算熵变。

1mol H₂O(l), 101.3kPa, 100°C

$P_{\text{外}} = 101.3\text{kPa}$

1mol H₂O(g), 101.3kPa, 100°C



2.7.3 环境的熵变

解：

$$\Delta S_{\text{系统}} = \frac{Q_R}{T} = \frac{n\Delta H_{\text{蒸发}}}{T} = \frac{1\text{mol} \times 40680\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}}{373.15\text{K}}$$
$$= 109.02\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

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

需求出实际过程的 $Q_{\text{系统}}$ ，由于向真空蒸发， $W=0$

$$Q = \Delta U = \Delta H - RT \sum \nu_B(\text{g}) = 40680 - 8.314 \times 373.15 \times 1$$

$$\Delta S_{\text{环境}} = \frac{-Q_{\text{系统}}}{T} = \frac{-37577\text{J}}{373.15\text{K}} = -100.7\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{隔离}} = \Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环境}} = 8.32\text{J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$



上次课程回顾

- ✓ 热力学第二定律的本质与熵的统计意义
- ✓ 熵变的计算
 - 恒温过程
 - 变温过程
 - 环境熵变



2.8 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能

2.8.1 为什么要定义新函数

2.8.2 亥姆霍兹自由能

2.8.3 吉布斯自由能



2.8.1 为什么要定义新函数

热力学**第一定律**导出了**热力学能**这个状态函数，为了处理热化学中的问题，又定义了**焓**。

热力学**第二定律**导出了**熵**这个状态函数，但用熵作为判据时，体系必须是**孤立体系**，也就是说必须同时考虑体系和环境的熵变，这很不方便。

通常反应总是在**等温、等压或等温、等容条件下**进行，有必要引入新的热力学函数，利用体系自身状态函数的变化，来判断自发变化的方向和限度。



2.8.2 亥姆霍兹自由能

根据热力学第二定律： $dS_{\text{系统}} + dS_{\text{环境}} \geq 0$

认为环境的变化是可逆的，则 $dS_{\text{环境}} = \frac{\delta Q_{\text{环境}}}{T_{\text{环境}}}$

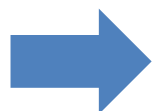
环境的热量与系统的热量互为相反数，即

$$\delta Q_{\text{环境}} = -\delta Q_{\text{系统}} \quad dS_{\text{系统}} - \frac{\delta Q_{\text{系统}}}{T_{\text{环境}}} \geq 0$$

根据热力学第一定律： $\delta Q_{\text{系统}} = dU_{\text{系统}} - \delta W_{\text{系统}}$

将 δQ 代入不等式： $-\delta W_{\text{系统}} \leq -(dU_{\text{系统}} - T_{\text{环境}} dS_{\text{系统}})$

等温条件下， $T_{\text{环境}} = T_{\text{系统}} = T_1 = T_2$


$$-\delta W \leq -d(U - TS)$$



2.8.2 亥姆霍兹自由能

亥姆霍兹 (von Helmholtz, H.L.P., 1821~1894, 德国人) 定义了一个状态函数

$$A \stackrel{\text{def}}{=} U - TS$$

A 称为亥姆霍兹自由能 (Helmholtz free energy)，是状态函数，具有容量性质。



2.8.2 亥姆霍兹自由能

$$dA = dU - TdS - SdT$$

$$= \delta Q + \delta W - TdS - SdT \quad (dU = \delta Q + \delta W)$$

$$= \delta W_{\max} \quad (\text{等温, 可逆: } \delta Q = TdS)$$

或 $(-dA)_{T,R} = -\delta W_{\max}$

即：等温、可逆过程中，体系对外所作的最大功等于体系亥姆霍兹自由能的减少值，所以把A称为**功函**（work function）。若是不可逆过程，体系所作的功小于A的减少值。



2.8.2 亥姆霍兹自由能

如果体系在等温、等容且不做非体积功的条件下

$$(-dA)_{T,V,W_f=0} \geq 0$$

或

$$(dA)_{T,V,W_f=0} \leq 0$$

等号表示可逆过程，不等号表示是一个自发的不可逆过程，即自发变化总是朝着亥姆霍兹自由能减少的方向进行。这就是亥姆霍兹自由能判据。



2.8.3 吉布斯自由能

等温条件下，根据热力学第一定律和第二定律联合公式：

$$-\delta W \leq -d(U - TS)$$

$$\delta W = \delta W_e + \delta W' = -pdV + \delta W'$$

代入得： $pdV - \delta W' \leq -d(U - TS)$

等压条件下， $p_{\text{环境}} = p_{\text{系统}} = p_1 = p_2$

$$\begin{aligned} -\delta W' &\leq -d(U + pV - TS) \\ &\leq -d(H - TS) \end{aligned}$$



2.8.3 吉布斯自由能

吉布斯 (Gibbs J.W., 1839~1903) 定义了一个状态函数：

$$G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS$$

G 称为吉布斯自由能 (Gibbs free energy)，是状态函数，具有容量性质。



2.8.3 吉布斯自由能

$$dG = dH - TdS - SdT$$

因为

$$dH = dU + d(pV)$$

$$= \delta Q + \delta W_e + \delta W_f + pdV + Vdp \quad (\delta W_e = -pdV)$$

$$= \delta Q + \delta W_f + Vdp$$

所以

$$dG = \delta Q + \delta W_f + Vdp - TdS - SdT$$

$$= \delta W_{f,\max} \quad (dT = 0, dp = 0, \text{可逆})$$

或

$$(-dG)_{T,p,R} = -\delta W_{f,\max}$$

即：等温、等压、可逆过程中，体系对外所作的最大非体积功等于体系吉布斯自由能的减少值。若是不可逆过程，体系所作的功小于吉布斯自由能的减少值。



2.8.3 吉布斯自由能

如果体系在等温、等压、且不做非体积功的条件下，

$$(-dG)_{T,p,W_f=0} \geq 0$$

或

$$(dG)_{T,p,W_f=0} \leq 0$$

等号表示可逆过程，不等号表示是一个自发的不可逆过程，即自发变化总是朝着吉布斯自由能减少的方向进行。这就是吉布斯自由能判据，所以dG又称之为等温、等压位。因为大部分实验在等温、等压条件下进行，所以这个判据特别有用。不等号的引入见下节。



2.8.3 吉布斯自由能

在等温、等压、可逆电池反应中

$$\Delta_r G = W_{f, \max} = -nEF$$

式中 n 为电池反应中电子的物质的量， E 为可逆电池的电动势， F 为法拉第常数。

这是联系热力学和电化学的桥梁公式。因电池对外做功， E 为正值，所以加“-”号。



2.9 变化的方向和平衡条件

2.9.1 熵判据

2.9.2 亥姆霍兹自由能判据

2.9.3 吉布斯自由能判据



小结：两种自由能

A

- U-TS
- 适用于封闭系统
- 等温过程
- 最大功 = A减少

G

- H-TS
- 适用于封闭系统
- 等温等压过程
- 最大非体积功 = G减少



2.9.1 熵判据

熵判据在所有判据中处于特殊地位，因为所有判断反应方向和达到平衡的不等式都是由熵的Clausius不等式引入的。但由于熵判据用于孤立系统（保持 U ， V 不变），要考虑环境的熵变，使用不太方便。

$$(dS)_{U,V} \geq 0$$

"="表示可逆，平衡
">"表示不可逆，自发

在孤立系统中，如果发生一个不可逆变化，则必定是自发的，自发变化总是朝熵增加的方向进行。自发变化的结果使体系处于平衡状态，这时若有反应发生，必定是可逆的，熵值不变。



2.9.1 熵判据

对于绝热体系

$$dS(\text{绝热}) \geq 0$$

等号表示可逆，不等号表示不可逆，但不能判断其是否自发。

例如绝热不可逆压缩过程熵变值大于零，但该过程是非自发过程。



2.9.2 亥姆霍兹自由能判据

不等号的引入

$$dS - \frac{\delta Q}{T(\text{环})} \geq 0$$

根据第一定律

$$\delta Q = dU - \delta W$$

代入得：

$$-\delta W \leq -(dU - T(\text{环})dS)$$

当 $T_1 = T_2 = T_{\text{环}}$ ，即体系的始、终态温度与环境温度相等，
得 $-\delta W \leq -d(U - TS)$

即

$$-\delta W \leq -dA$$

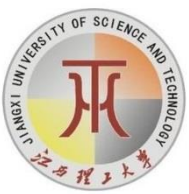
(这就是定义A的出发点)

判据：

$$(dA)_{T,V,W_f=0} \leq 0$$

"="表示可逆，平衡

"<"表示不可逆，自发



2.9.3 吉布斯自由能判据

不等号的引入

$$dS - \frac{\delta Q}{T(\text{环})} \geq 0$$

根据第一定律 $\delta Q = dU - \delta W$, 代入得:

$$-\delta W \leq -(dU - T(\text{环})dS)$$

当 $T_1 = T_2 = T_{\text{环}} = T$, $\delta W = \delta W_e + \delta W_f = -pdV + \delta W_f$, 得:

$$pdV - \delta W_f \leq -d(U - TS)$$

当始、终态压力与外压相等时, 即 $p_1 = p_2 = p_e = p$,

$$-\delta W_f \leq -d(U + pV - TS)$$

$$\leq -d(H - TS)$$

$$\leq -dG$$

(这就是定义 G 的出发点)

判据:

$$(dG)_{T,p,W_f=0} \leq 0$$

"=" 表示可逆, 平衡

"<" 表示不可逆, 自发



2. 10

ΔG 的计算

2. 10. 1 恒温物理变化中的 ΔG

2. 10. 2 恒温化学变化中的 ΔG



2.10.1 恒温物理变化中的 ΔG

根据 G 的定义式：

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

$$= A + pV$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$= dA + pdV + Vdp$$

根据具体过程，代入就可求得 ΔG 值。因为 G 是状态函数，只要始、终态定了，总是可以设计可逆过程来计算 ΔG 值。



2. 10. 1 恒温物理变化中的 ΔG

(1) 恒温恒压可逆相变的 ΔG

因为相变过程中不做非体积功, $dA = \delta W_e$

$$\begin{aligned} dG &= dA + pdV + Vdp \\ &= \delta W_e + pdV + Vdp \quad (\delta W_e = -pdV, dp = 0) \\ &= 0 \end{aligned}$$

(2) 恒温恒压不可逆相变的 ΔG

$$\begin{aligned} dG &= dH - TdS - SdT \quad (dT = 0) \\ &= dH - TdS \end{aligned}$$



2. 10. 1 恒温物理变化中的 ΔG

(3) 恒温下，体系从 p_1, V_1 改变到 p_2, V_2 ，设 $W_f = 0$

$$dG = \delta W_e + pdV + Vdp \quad (\delta W = -pdV)$$

$$= Vdp$$

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

(适用于任何物质)

对理想气体：

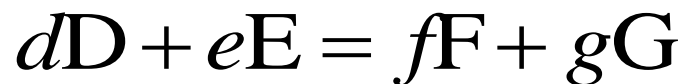
$$\Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

思考：此处 ΔG 是否为0，为什么？



2. 10. 2 恒温化学变化中的 ΔG

(1) 对于化学反应



$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p_F^f p_G^g}{p_D^d p_E^e}$$

$$= -RT \ln K_p + RT \ln Q_p$$

这公式称为 van't Hoff 等温式，也称为**化学反应等温式**。 $\Delta_r G_m$ 是化学反应进度为1mol时的变化值， K_p 是利用van't Hoff 平衡时导出的平衡常数， Q_p 是反应给定的始终态压力的比值。



2. 10. 2 恒温化学变化中的 ΔG

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_p + RT \ln Q_p$$

当 $Q_p < K_p$ 时, $\Delta_r G_m < 0$,

反应正向进行

当 $Q_p = K_p$ 时, $\Delta_r G_m = 0$,

反应处于平衡状态

当 $Q_p > K_p$ 时, $\Delta_r G_m > 0$,

反应不能正向进行



例1：把1mol氦气在127℃， $5 \times 10^5 \text{Pa}$ 下，恒温可逆压缩至 10^6Pa （设氦气为理想气体），试求其 Q ， W ， ΔU ， ΔH ， ΔA ， ΔG 和 ΔS 。

解：理想气体恒温过程 $\Delta U = \Delta H = 0$

$$Q = -W = nRT \ln \frac{P_1}{P_2} = 1 \times 8.314 \times 400 \times \ln \frac{5 \times 10^5}{10^6} = -2.31 \times 10^3 \text{J}$$

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = 2.31 \times 10^3 \text{(J)}$$

$$\Delta A = \Delta G - \Delta(PV) = \Delta G - \Delta nR\Delta T = \Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = 2.31 \times 10^3 \text{(J)}$$

$$\Delta S = \frac{Q_R}{T} = nR \ln \frac{P_1}{P_2} = \frac{-2.31 \times 10^3}{400} = -5.78 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$



例2：苯的正常沸点为353.1K，在此温度压力下，
1molC₆H₆(l)完全蒸发为蒸气，已知C₆H₆(l)的汽化热为
34.7kJ·mol⁻¹，计算此过程的W、ΔU、Q、ΔS、ΔA、ΔG。

解：设C₆H₆(g)为理想气体

$$W=-p\Delta V=-p(V(g)-V(l))\approx -pV(g)=-RT=-2.94\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$Q=\Delta H=34.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta U=Q+W=31.8\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \Delta U \text{ 和 } \Delta H \text{ 之间存在什么关系?}$$

$$\Delta S=\Delta H/T=98.3\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G=0$$

$$\Delta A=\Delta G-p\Delta V-V\Delta p=\Delta G-p\Delta V=-2.94\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



上次课程回顾

✓ 引入两个新函数 $A = U - TS$ $G = H - TS$

✓ 三个判据

$$(dS)_{U,V} \geq 0 \quad (dA)_{T,V,W_f=0} \leq 0 \quad (dG)_{T,p,W_f=0} \leq 0$$

✓ ΔG 的计算

$$\begin{aligned} dG &= dH - TdS - SdT \\ &= dA + pdV + Vdp \end{aligned}$$

$$\Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$



2.11 几个热力学函数间的关系

- 2.11.1 几个函数的定义式
- 2.11.2 函数间关系的图示式
- 2.11.3 四个基本公式
- 2.11.4 从基本公式导出的关系式
- 2.11.5 特性函数
- 2.11.6 Maxwell 关系式
- 2.11.7 Maxwell 关系式的应用



2.11.1 几个函数的定义式

定义式适用于任何热力学平衡态体系，只是在特定的条件下才有明确的物理意义。

(1) 焓的定义式。在等压、 $W_f = 0$ 的条件下, $\Delta H = Q_p$

$$H = U + pV$$

$$\Delta H = Q_p \quad (dp = 0, W_f = 0)$$

(2) Helmholtz 自由能定义式。在等温、可逆条件下，它的降低值等于体系所作的最大功。

$$A = U - TS$$

$$-\Delta A = -W_{\max} \quad (dT = 0, \text{可逆})$$



2.11.1 几个函数的定义式

(3)Gibbs 自由能定义式。在等温、等压、可逆条件下，它的降低值等于体系所作最大非膨胀功。

$$G = H - TS$$

或

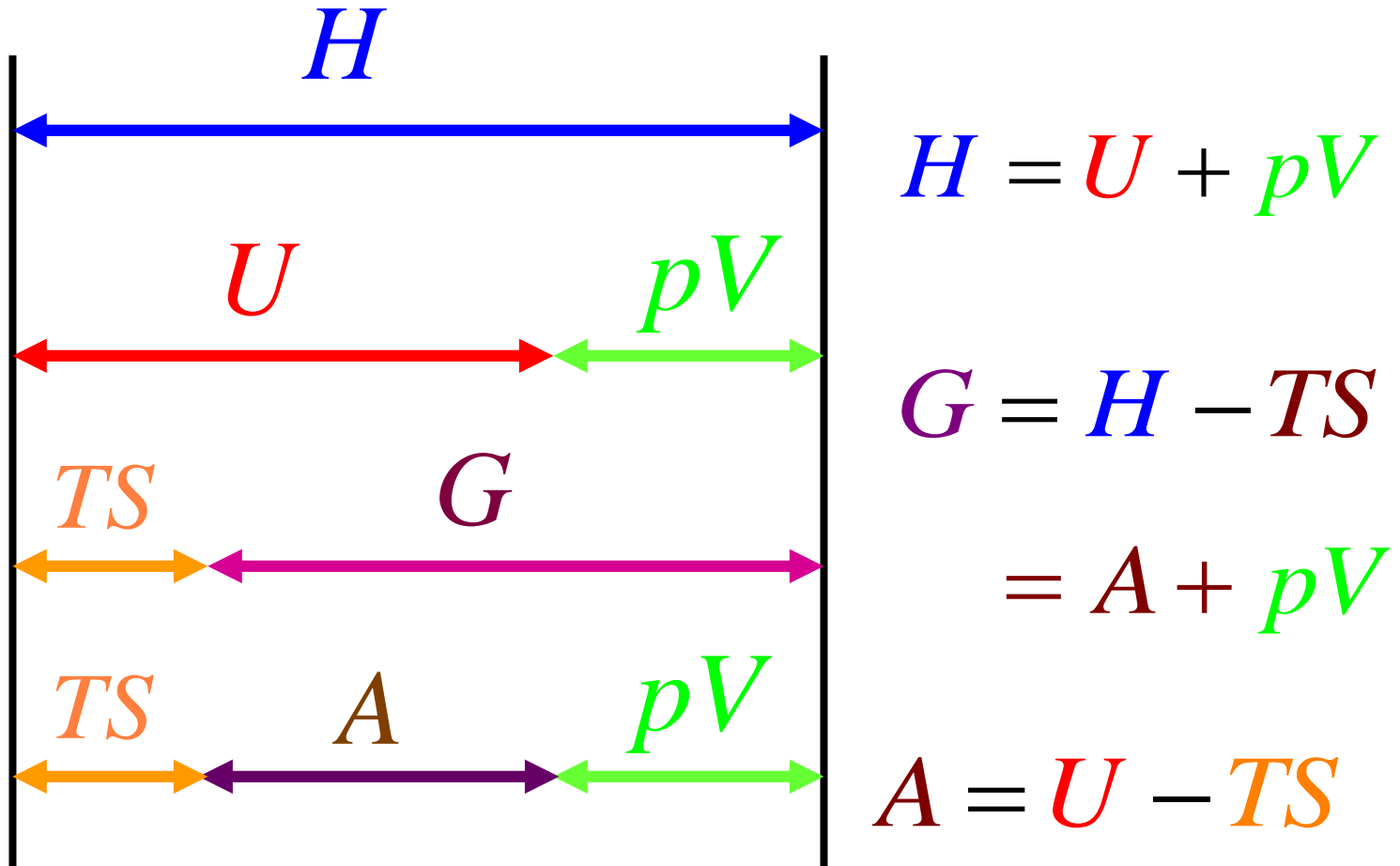
$$G = A + pV$$

$$-\Delta G = -W_{f,\max}$$

$$(dT = 0, dp = 0, \text{可逆})$$



2.11.2 函数间关系的图示式



U, H, A, G 四种状态函数量纲均为能量, SI单位是J



2.11.3 四个基本公式

$$(1) \quad dU = TdS - pdV$$

因为

$$dU = \delta Q - pdV$$

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

代入上式即得。

这是热力学第一与第二定律的联合公式，适用于组成恒定、不作非膨胀功的封闭体系。

虽然用到了 $\delta Q = TdS$ 的公式，但适用于任何可逆或不可逆过程，因为式中的物理量皆是状态函数，其变化值仅决定于始、终态。但只有在可逆过程中 TdS 才代表 δQ_R ， $-pdV$ 才代表 δW_e 。

公式（1）是四个基本公式中最基本的的一个。



2.11.3 四个基本公式

(2) $dH = TdS + Vdp$

因为

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dU = TdS - pdV$$

所以

$$dH = TdS + Vdp$$



2.11.3 四个基本公式

$$(3) \quad dA = -SdT - pdV$$

因为 $A = U - TS$

$$dA = dU - TdS - SdT$$

$$dU = TdS - pdV$$

所以 $dA = -SdT - pdV$



2.11.3 四个基本公式

$$(4) \quad dG = -SdT + Vdp$$

因为

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dH = TdS + Vdp$$

所以

$$dG = -SdT + Vdp$$



热力学基本方程

$$dU = TdS - pdV \quad U = U(S, V)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad H = H(S, p)$$

$$dA = -SdT - pdV \quad A = A(T, V)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad G = G(T, p)$$

适用条件：

组成恒定的封闭体系中不做非体积功的过程



2.11.4 从基本公式导出的关系式

$$(1) \quad dU = TdS - pdV$$

$$(2) \quad dH = TdS + Vdp$$

$$(3) \quad dA = -SdT - pdV$$

$$(4) \quad dG = -SdT + Vdp$$

从公式 (1), (2) 导出

从公式 (1), (3) 导出

从公式 (2), (4) 导出

从公式 (3), (4) 导出

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

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

$$S \leftrightarrow T$$

$$p \leftrightarrow V$$



2.11.5 特性函数

对于 U, H, S, A, G 等热力学函数，只要其独立变量选择合适，就可以从一个已知的热力学函数求得所有其它热力学函数，从而可以把一个热力学体系的平衡性质完全确定下来。

这个已知函数就称为**特性函数**，所选择的独立变量就称为该特性函数的**特征变量**。

常用的特征变量为：

$$G(T, p)$$

$$A(T, V)$$

$$S(H, p)$$

$$U(S, V)$$

$$H(S, p)$$



2.11.5 特性函数

例如，从特性函数 G 及其特征变量 T, p ，求 H, U, A, S 等函数的表达式。

$$G(T, p)$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

导出：

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

$$H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

$$U = H - pV = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

$$A = G - pV = G - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$



2.11.6 Maxwell I 关系式

全微分的性质

设函数 z 的独立变量为 x, y , z 具有全微分性质

$$z = z(x, y)$$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy = Mdx + Ndy$$

M 和 N 也是 x, y 的函数

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}, \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$$

所以

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



2.11.6 Maxwell 关系式

热力学函数是状态函数，数学上具有全微分性质，将上述关系式用到四个基本公式中， $(\frac{\partial M}{\partial y})_x = (\frac{\partial N}{\partial x})_y$ 就得到Maxwell关系式：

(1) $dU = TdS - pdV$	$(\frac{\partial T}{\partial V})_S = -(\frac{\partial p}{\partial S})_V$
(2) $dH = TdS + Vdp$	$(\frac{\partial T}{\partial p})_S = (\frac{\partial V}{\partial S})_p$
(3) $dA = -SdT - pdV$	$(\frac{\partial S}{\partial V})_T = (\frac{\partial p}{\partial T})_V$
(4) $dG = -SdT + Vdp$	$(\frac{\partial S}{\partial p})_T = -(\frac{\partial V}{\partial T})_p$

利用该关系式可将实验可测偏微商来代替那些不易直接测定的偏微商。



2. 11. 7 Maxwell I 关系式的应用

(1) 求 U 随 V 的变化关系

已知基本公式 $dU = TdS - pdV$

等温对 V 求偏微分

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



2.11.7 Maxwell I 关系式的应用

$(\frac{\partial S}{\partial V})_T$ 不易测定，根据Maxwell关系式

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

所以

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

只要知道气体的状态方程，就可得到 $(\frac{\partial U}{\partial V})_T$ 值，即等温时热力学能随体积的变化值。



2.11.7 Maxwell 关系式的应用

(2) 求 H 随 p 的变化关系

已知基本公式 $dH = TdS + Vdp$

等温对 p 求偏微分 $(\frac{\partial H}{\partial p})_T = T(\frac{\partial S}{\partial p})_T + V$

$(\frac{\partial S}{\partial p})_T$ 不易测定，据Maxwell关系式 $(\frac{\partial S}{\partial p})_T = -(\frac{\partial V}{\partial T})_p$

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

只要知道气体的状态方程，就可求得 $(\frac{\partial H}{\partial p})_T$ 值，即等温时焓随压力的变化值。



小结

$$dU = TdS - pdV \quad U = U(S, V)$$

$$dH = TdS + Vdp \quad H = H(S, p)$$

$$dA = -SdT - pdV \quad A = A(T, V)$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad G = G(T, p)$$

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

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$$

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

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

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

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

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



2.12 克拉贝龙方程

等温等压下平衡时 $\Delta G=0$ 的条件，因为 $G_1=G_2$ ，所以 $dG_1=dG_2$ ，根据热力学的基本公式， $dG=-SdT+Vdp$ ，得

$$-S_1dT + V_1dp = -S_2dT + V_2dp$$

$$\text{或} \frac{dp}{dT} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1}$$

在一定温度和压力下，两相处于平衡态（可逆）

$$\text{所以} \Delta S_m = \frac{Q_R}{T}$$

$$\text{而恒压过程中} \Delta_{\text{相变}} H_m = Q_R$$

$$\therefore \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{相变}} H_m}{T \Delta V_m}$$



2.12 克拉贝龙方程

在一定温度和压力下，任何纯物质达到两相平衡时，**蒸气压随温度的变化率**可用下式表示：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$$

ΔH 为相变时的焓的变化值， ΔV 为相应的体积变化值。
这就是克拉贝龙方程式（Clapeyron equation）。

$\frac{dp}{dT}$ 变化值就是单组分相图上两相平衡线的斜率。

对于气-液两相平衡

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T\Delta_{\text{vap}} V}$$

对于液-固两相平衡

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T\Delta_{\text{fus}} V}$$



克劳修斯-克拉贝龙方程

对于气-液两相平衡，并假设气体为1mol理想气体，将液体体积忽略不计，则

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{TV_m(\text{g})} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T(RT/p)} \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$$

这就是克劳修斯-克拉贝龙方程， $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 是摩尔气化热。

假定 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 的值与温度无关，积分得：

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

此公式可用来计算不同温度下的蒸气压或摩尔蒸发热。

气固两相平衡呢？



克劳修斯-克拉贝龙方程

例1：某物质的固体及液体的蒸气压可分别用下式表示：

$$\lg(p/\text{Pa}) = 11.454 - 1864.8/(T/\text{K}) \quad (\text{固体}) \quad ①$$

$$\lg(p/\text{Pa}) = 9.870 - 1453/(T/\text{K}) \quad (\text{液体}) \quad ②$$

试求其：(1) 摩尔升华焓 (2) 正常沸点 (3) 三相点的温度和压力 (4) 三相点的摩尔熔化熵

解：(1) $\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{sub}} H_m}{RT^2}$ $\Delta_{\text{sub}} H_m = 35.71 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(2) $p = p^\theta$ 时，气液两相平衡的温度 $T_b = 298.7 \text{ K}$

(3) 液、固蒸气压相等解出三相点的温度和压力分别为 260.0 K 和 19130 Pa

(4) $\Delta_{\text{fus}} H_m = \Delta_{\text{sub}} H_m - \Delta_{\text{vap}} H_m = 7.89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\Delta_{\text{fus}} S_m = \Delta_{\text{fus}} H_m / T_{\text{fus}} = 30.30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$



克劳修斯-克拉贝龙方程

例2：环己烷的正常沸点为 80.75°C ，在正常沸点的摩尔气化焓 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}=30.08\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，在此温度及 101325Pa 下，液体和蒸气的摩尔体积分别为 $116.7\times 10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $28.97\times 10^{-3}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

- （1）计算环己烷在正常沸点时 dp/dT 的近似值（即忽略液体的体积）和精确值（考虑液体体积）；
- （2）估计 100kPa 时的沸点；
- （3）应将压力降低到多少 Pa ，可使环己烷在 25°C 时沸腾？



克劳修斯-克拉贝龙方程

解： 已知 $T=80.75^{\circ}\text{C}$ ， $p=101325\text{Pa}$ ， $V_{\text{m}}(\text{l})=116.7 \times 10^{-6}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ，
 $V_{\text{m}}(\text{g})=28.97 \times 10^{-3}\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}=30.08\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(1) 由克拉佩龙方程式 $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}$ $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}}{T(V_{\text{m}}(\text{g}) - V_{\text{m}}(\text{l}))}$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}}{TV_{\text{m}}(\text{g})} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}}{T(RT/p)} = 30.08 \times 10^3 \times 101325 / 8.314 \times (353.75)^2$$
$$= 2929.5 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1} (\text{近似值})$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}}{T(V_{\text{m}}(\text{g}) - V_{\text{m}}(\text{l}))} = 30.08 \times 10^3 / 353.75 \times (28.97 \times 10^{-3} - 0.1167 \times 10^{-3}) = 2947 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$(2) \Delta p / \Delta T \approx dp/dT = 2947 \text{ Pa} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta T = \Delta p / 2947 = (100000 - 101325) / 2947 = -0.4496\text{K}$$

$$T = 353.3 \text{ K}$$



克劳修斯-克拉贝龙方程

解： 已知 $T=80.75^{\circ}\text{C}$ ， $p=101325\text{Pa}$ ， $V_{\text{m}}(\text{l})=116.7\times 10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ，
 $V_{\text{m}}(\text{g})=28.97\times 10^{-3}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}=30.08\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(3) 由克-克方程积分式

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{p(298.15\text{K})}{101325} = \frac{30.08 \times 10^3}{8.314} \times \left(\frac{1}{353.75} - \frac{1}{298.15} \right)$$

$$p = 15044.7 \text{ Pa}$$



本章重点难点

- (1) 了解自发过程的特征，明确热力学第二定律的意义。
- (2) 理解卡诺定理、热力学第二定律、克劳修斯不等式之间的联系，理解熵函数的导出过程。
- (3) 熟练掌握 ΔS ， ΔG 和 ΔA 的计算，学会如何设计可逆过程，能够判断过程是否自发。
- (4) 熟悉热力学函数间的几个基本关系式
- (5) 掌握克拉贝龙方程的计算和应用



思考题

1. 指出下列公式的适用条件

(1) $dU = \delta Q - PdV$

答案：封闭体系非膨胀功为0

(2) $\Delta H = Q_P$; $\Delta U = Q_V$

答案：

$\Delta H = Q_P$, 封闭体系、平衡态, 不作非膨胀功, 等压过程

$\Delta U = Q_V$, 封闭体系、平衡态, 不作非膨胀功, 等容过程



(3) $\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT$ 封闭体系、平衡态，状态连续变化的等压过程 (无相变)

$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$ 封闭体系、平衡态，状态连续变化的等容过程 (无相变)

(任何理想气体的简单变化)

(4) $W = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

答案：封闭体系、平衡态，不作非膨胀功，理想气体等温可逆过程。



(5) $W = -P \Delta V$

答案：封闭体系、平衡态，不作非膨胀功，等外压过程

(6) $PV^\gamma = \text{常数}$

**答案：封闭体系、平衡态，不作非膨胀功，
理想气体绝热可逆过程。**



2. 1mol理想气体，在TK时经一恒温可逆膨胀过程，则系统（ A ）

- (A) $\Delta S > 0$ (B) $\Delta S = 0$ (C) $\Delta U > 0$ (D) $\Delta S < 0$

3. 100°C ， 10^5Pa 的水蒸气变成 100°C ， $5 \times 10^4\text{Pa}$ 的水蒸气，该过程的 ΔG 与 ΔA 的关系是（ B ）

- (A) $\Delta G = \Delta A = 0$ (B) $\Delta G = \Delta A < 0$
(C) $\Delta G < \Delta A$ (D) $\Delta G > \Delta A$



4. 从热力学四个基本方程可导出 $\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V = (\text{ B })$

(A) $\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T$

(B) $\left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_P$

(C) $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$

(D) $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$