

第三章 热力学第二定律

教学基本要求

- 理解自发过程、卡诺循环、卡诺定理。
- 掌握热力学第二定律的文字表述和数学表达式。
- 理解熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数定义；掌握熵增原理、熵判据、亥姆霍兹函数判据、吉布斯函数判据。
- 掌握物质纯**PVT**变化、相变化中熵、亥姆霍兹函数、吉布斯函数的计算及热力学第二定律的应用。
- 掌握主要热力学公式的推导和适用条件。
- 掌握热力学基本方程和麦克斯韦关系式；理解推导热力学公式的演绎方法。
- 理解克拉佩龙方程、克劳修斯——克拉佩龙方程，掌握其计算。

第三章 热力学第二定律

§ 3-1 热力学第二定律

§ 3.2 卡诺循环与卡诺定理

§ 3-3 熵与克劳修斯不等式

§ 3.4 熵变的计算

§ 3.5 热力学第三定律及化学变化过程熵变的计算

§ 3.6 亥姆霍兹函数和吉布斯函数

§ 3.7 热力学基本方程及麦克斯韦关系式

§ 3.8 热力学第二定律在单组份系统相平衡中的应用

第三章 热力学第二定律

热力学第一定律即能量转化与守恒原理

- 违背热力学第一定律的变化与过程一定不能发生
- 不违背热力学第一定律过程却未必能自动发生：

例：两物体的传热问题

- 温度不同的两个物体相接触，最后达到平衡态，两物体具有相同的温度。但其逆过程是不可能的，即具有相同温度的两个物体，不会自动回到温度不同的状态，尽管该逆过程不违背热力学第一定律。

第三章 热力学第二定律

- 热力学第一定律的意义

利用热力学第一定律并不能判断一定条件下什么过程不可能进行，什么过程可能进行，进行的最大限度是什么。要解决此类过程方向与限度的判断问题，就需要用到自然界的另一普遍规律——**热力学第二定律**。

- 热力学第二定律的产生

热力学第二定律是随着蒸汽机的发明、应用及热机效率等理论研究逐步发展、完善并建立起来的。卡诺(Carnot)、克劳修斯(Clausius)、开尔文(Kelvin)等人在热力学第二定律的建立过程中做出了重要贡献。热力学第二定律是实践经验的总结，反过来，它指导生产实践活动,热力学第二定律关于某过程不能发生的断言是十分肯定的。而关于某过程可能发生的断言则仅指有发生的可能性，它不涉及速率问题。

§ 3-1 热力学第二定律

热力学第二定律的重要作用就是判断一个过程能否自动发生--自发

1. 自发过程

自发过程：在自然条件(不需外力帮助)下能够自动发生的过程

非自发过程：自发过程的逆过程

一切自发过程都是不可逆的。

不过要注意，自发过程并非不可逆转，只是必须有外力帮助(外界对之做功)。

1. 自发过程

例如：

- 用制冷机可以将热由低温物体转移到高温物体；
- 用压缩机可将气体由低压容器抽出，压入高压容器；
- 用水泵可以将水从低处打到高处。

但这一切外界必须付出代价，做出相应的功，而不是自发逆转。也就是说自发过程进行后，虽然可以逆转，使系统回复到原状，但环境必须消耗功。系统复原，但环境不能复原。

所以一切自发过程都是不可逆的。

2. 热、功转换

热力学第二定律是人们在研究热机效率的基础上建立起来的，所以早期的研究与热、功转换有关。

热功转换的方向性：

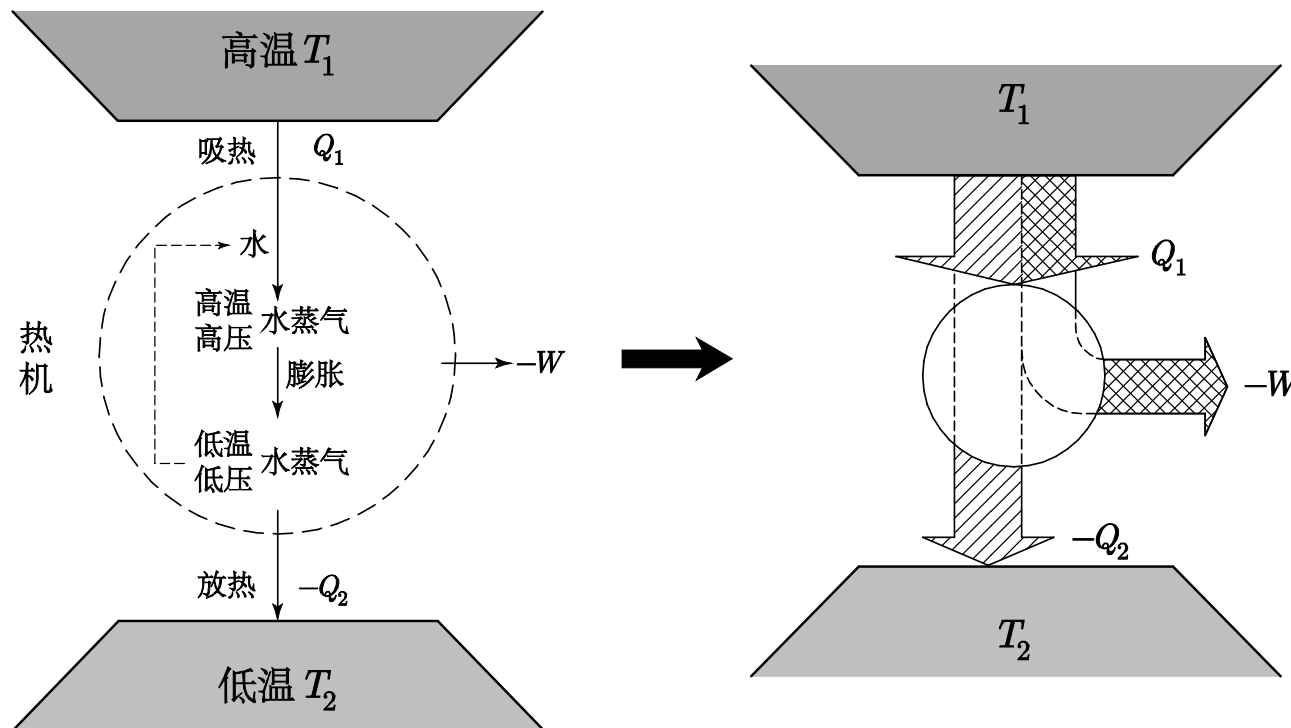
功可以全部转化为热

热转化为功却是有限制的——热机效率问题

蒸汽热机工作原理：利用燃料煤燃烧产生的热，使水(工作介质)在高压锅炉内变为高温、高压水蒸气，然后进入绝热的气缸膨胀从而对外做功，而膨胀后的水蒸气进入冷凝器降温并凝结为水(向冷凝器散热过程)，然后水又被泵入高压锅炉循环使用。

蒸汽热机能量转化总结果：

从高温热源吸收的热(Q_1)，一部分对外做了功($-W$)，
另一部分(Q_2)传给了低温热源(冷凝器)



热机效率 η :

指热机对外做的功与从高温热源吸收的热量之比

$$\eta = \frac{-W}{Q_1}$$

若热机不向低温热源散热，即吸收的热全部用来对外做功，此时热机效率可达到100%，

实践证明，这样的热机——第二类永动机不能实现。

第二类永动机的不可能性说明热转化为功是有限度的

3. 热力学第二定律

❖ “热不能自动从低温物体传给高温物体而不产生其它变化”。

——Clausius说法

❖ “不可能从单一热源吸热使之全部对外作功而不产生其它变化”。(第二类用动机是不可能的)

——Kelvin说法

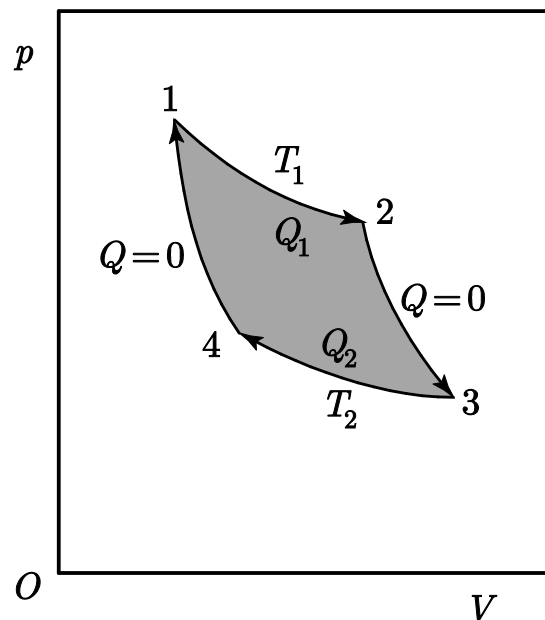
- Clausius说法指明高温向低温传热过程的不可逆性
- Kelvin说法指明了功热转换的不可逆性
- 两种说法完全等价

§ 3.2 卡诺循环与卡诺定理

1. 卡诺循环

Carnot从理论上证明了热机效率的极限

卡诺循环：
恒温可逆膨胀
绝热可逆膨胀
恒温可逆压缩
绝热可逆压缩



卡诺循环示意图

热机效率 η

Carnot 循环的热、功分析(理想气体为工作介质)

❖ 1→2: 恒温可逆膨胀。 $\Delta U_1 = 0$

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

❖ 2 →3, 绝热可逆膨胀

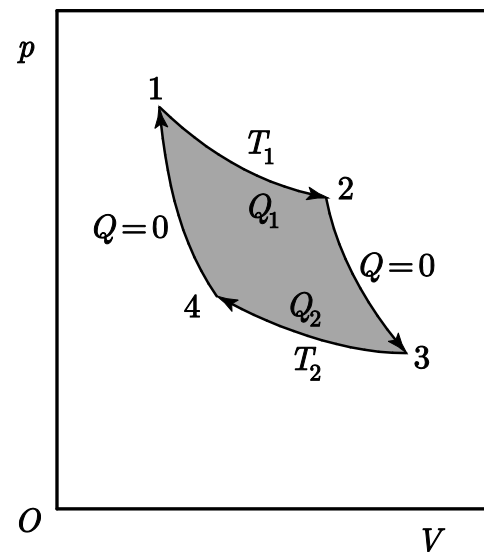
$$W_2 = \Delta U_2 = C_{V,m} \cdot (T_2 - T_1)$$

❖ 3 → 4, 恒温可逆压缩 $\Delta U_2 = 0$

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

❖ 4 → 1, 绝热可逆压缩

$$W_4 = \Delta U_4 = C_{V,m} \cdot (T_1 - T_2)$$



整个循环过程系统对外作的功：

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

因2→3过程和4→1过程为绝热可逆过程，应用理想气体绝热可逆过程方程式，有：

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_4}{V_1} \right)^{R/C_{V,m}} = \left(\frac{V_3}{V_2} \right)^{R/C_{V,m}}$$

得：

$$\frac{V_4}{V_1} = \frac{V_3}{V_2} \Rightarrow \frac{V_3}{V_4} = \frac{V_2}{V_1}$$

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

卡诺热机效率：

$$\eta = \frac{-W}{Q_1} = \frac{nR(T_1 - T_2) \ln \frac{V_2}{V_1}}{nRT_1 \ln \frac{V_2}{V_1}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = 1 - \frac{T_2}{T_1}$$

- 卡诺热机效率仅与两个热源的温度有关。要提高热机效率，应尽可能提高 T_1 (高)，降低 T_2 (低)
- T_2 相同的条件下，则 T_1 越高，热机效率越大→意味着从 T_1 热源传出同样的热量时， T_1 越高，热机对环境所作的功越大——能量除了有量的多少外，还有“品位”或“质量”的高低，而热的“品位”或“质量”与温度有关，温度越高，热的“品位”或“质量”越高。

可逆热温商之和

- 在卡诺循环中，可逆热温商之和等于零

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

- 由于卡诺循环为可逆循环，故当所有四步都逆向进行时，环境对系统做功，可把热从低温物体转移到高温物体——冷冻机的工作原理

2. 卡诺定理

卡诺循环：

两个绝热可逆过程的功数值相等，符号相反

两个恒温可逆过程的功则不同：

恒温可逆膨胀时因过程可逆使得热机对外作的功最大

恒温可逆压缩时因过程可逆使系统从外界得的功最小

故一个循环过程的总结果是热机以极限的作功能力向外界提供了最大功，因而其效率是最大的。对此卡诺以定理形式给出了如下表述：

在两个不同温度的热源之间工作的所有热机，以可逆热机效率最大——卡诺定理。

卡诺定理的推论：在两个不同热源之间工作的所有可逆热机中，其效率都相等，且与工作介质、变化的种类无关

§ 3-3 熵与克劳修斯不等式

1. 熵的导出

卡诺循环：

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

无限小的卡诺循环：

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

——任何卡诺循环的可逆热温商之和为零。

任意可逆循环

对任意可逆循环：可分成无限多的小卡诺循环

而每个小卡诺循环有：

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

$$\frac{\delta Q'_1}{T'_1} + \frac{\delta Q'_2}{T'_2} = 0$$

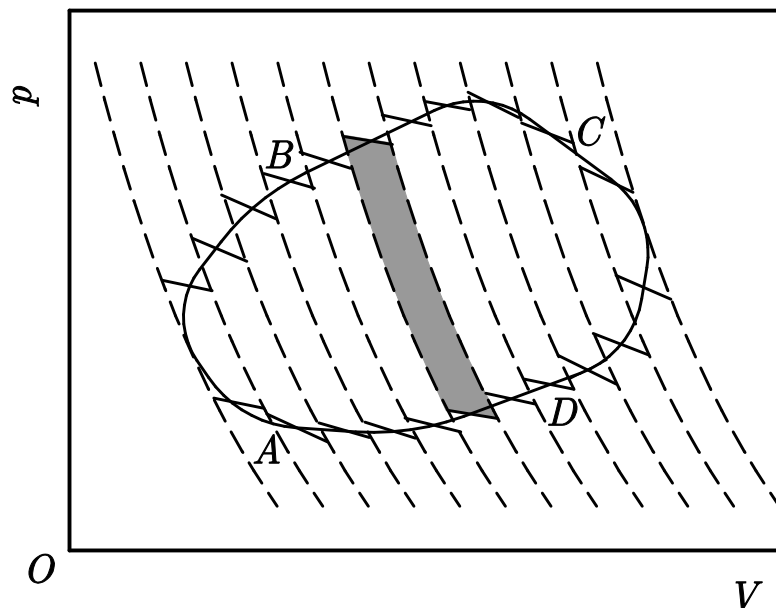
.....

对整个大循环有：

$$\left(\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} \right) + \left(\frac{\delta Q'_1}{T'_1} + \frac{\delta Q'_2}{T'_2} \right) + \dots = 0$$

$$\text{即：} \sum \frac{\delta Q_r}{T} = 0$$

$$\text{当小卡诺循环无限多时：} \oint \frac{\delta Q_r}{T} = 0$$



熵的定义:

积分定理:

若沿封闭曲线的环积分为零，则所积变量应当是某函数的全微分。该变量的积分值就应当只取决于系统的始、末态，而与过程的具体途径无关，即该变量为状态函数，Clausius将此状态函数定义为熵

熵的定义:

$$dS \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q_r}{T}$$

S 为状态函数、广延量，单位： $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

从态 1 到态 2 的熵变为:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T}$$

熵的物理意义

对于熵的确切物理意义，将在第九章“统计力学初步”讲述。玻耳兹曼熵定理：

$$S = k \ln \Omega$$

k — 玻耳兹曼常数

Ω — 系统总的微观状态数

系统总的微观状态数 Ω 越大，系统愈混乱，系统的熵越大。

熵的物理意义

只做一些简单的说明：

熵的定义式
$$dS = \frac{\delta Q_r}{T}$$

温度 T 总是为正值，对于可逆吸热过程 $\delta Q_r > 0$

$$dS > 0$$
 (可逆吸热过程)

一定量的纯物质发生可逆相变 $s \rightarrow l \rightarrow g$ 时吸热，系统的熵不断增加：

$$S_g > S_l > S_s$$

气态：无序度最大——气体分子可在整个空间自由运动而

固态：无序度最小——分子只能在其平衡位置附近振动

液态：无序度介于气态、固态之间

熵可以看成是系统无序度的量度

2. 克劳修斯不等式

卡诺定理：工作于两个热源间的任意热机 ir 与可逆热机 r ，其热机效率间关系：

$$\eta_{\text{ir}} \leq \eta_{\text{r}}$$

不可逆
可逆

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

不可逆
可逆

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

不可逆
可逆

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} \leq 0$$

不可逆
可逆

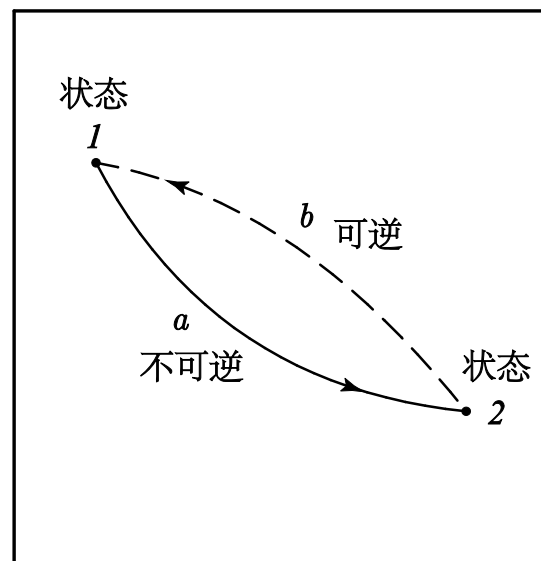
任意循环

将任意的一个循环用无限多个微小的循环代替：

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array}$$

如图所示由不可逆途径 a 和可逆途径 b 组成的不可逆循环：

$$\int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{ir}}}{T} + \int_2^1 \frac{\delta Q_{\text{r}}}{T} < 0$$



可逆途径 b : $\int_2^1 \frac{\delta Q_{\text{r}}}{T} = -\int_1^2 \frac{\delta Q_{\text{r}}}{T} = -\Delta_1^2 S$

热力学第二定律的数学表达式

$$\Delta_1^2 S \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

不可逆
可逆

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

不可逆
可逆

——Clausius不等式

过程的方向与限度判断：

若过程的热温商小于熵差，则过程不可逆

若过程的热温商等于熵差，则过程可逆

Clausius不等式也称为热力学第二定律的数学表达式

3. 熵增原理

对于绝热过程：

$$\Delta S \geq 0 \quad \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array} \quad (\text{绝热过程})$$

即在绝热过程中熵不可能减小，这就是熵增原理

对于隔离系统，由于与外界不再有热交换：

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{amb}} \geq 0 \quad \begin{array}{l} \text{不可逆} \\ \text{可逆} \end{array}$$

即隔离系统的熵不可能减小，熵增原理的另一种说法

熵判据

在隔离系统中：

不可逆过程 = 自发过程

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{amb}} \geq 0$$

自发
平衡

$$dS_{\text{iso}} = dS_{\text{sys}} + dS_{\text{amb}} \geq 0$$

自发
平衡

——利用隔离系统的熵差来判断过程方向与限度，故又称熵判据。

§ 3.4 熵变的计算

1. 单纯 pVT 变化过程熵变计算

$$\Delta S_{\text{sys}} \text{ 的计算: } \left. \begin{array}{l} \text{单纯 } pVT \text{ 变化} \\ \text{相变化} \\ \text{化学反应} \end{array} \right\} \begin{array}{l} + \Delta S_{\text{amb}} \text{ —— § 3.4} \\ \text{—— § 3.5} \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{熵的定义式: } dS = \frac{\delta Q_r}{T} \Rightarrow \delta Q_r = TdS \\ \text{可逆、} W' = 0 \text{ 过程: } \delta Q_r = dU + pdV = dH - Vdp \end{array} \right\}$$

$$\left. \begin{array}{l} dS = \frac{dU + pdV}{T} \\ dS = \frac{dH - Vdp}{T} \end{array} \right\} \text{—— } pVT \text{ 变化熵变计算出发点}$$

(1) 理想气体单纯 pVT 状态变化过程

$$\left. \begin{array}{l} \text{理想气体: } dU = nC_{V,m}dT \\ \frac{p}{T} = \frac{nR}{V} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{代入} \\ \Rightarrow dS = \frac{dU + pdV}{T} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{积分: } \Delta S = nC_{V,m} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \\ \qquad \qquad \qquad C_{V,m} = C_{p,m} - R \quad \downarrow \quad \frac{T_1}{T_2} \cdot \frac{V_2}{V_1} = \frac{p_1}{p_2} \\ \Delta S = nC_{p,m} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) \\ \qquad \qquad \qquad \frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1} \cdot \frac{V_2}{V_1} \quad \downarrow \quad C_{p,m} - C_{V,m} = R \\ \Delta S = nC_{p,m} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + nC_{V,m} \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \Delta S = nC_{V,m} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \\ \Delta S = nC_{p,m} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) \\ \Delta S = nC_{p,m} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + nC_{V,m} \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right) \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{理想} \\ \text{气体} \\ \text{单纯} \\ pVT \\ \text{变化} \end{array}$$

理想气体绝热可逆过程方程

说明：计算熵变的公式由熵定义式与可逆过程热力学第一定律而来，但由于熵是状态函数，其熵变只与始末态有关，而与途径无关，故对不可逆过程同样适用

理想气体绝热可逆过程为等熵过程， $\Delta S = 0$

前述三式移项、整理得：

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{R/C_{p,m}} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{R/C_{V,m}}$$

$$p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma$$

——即前面的理想气体绝热可逆过程方程式

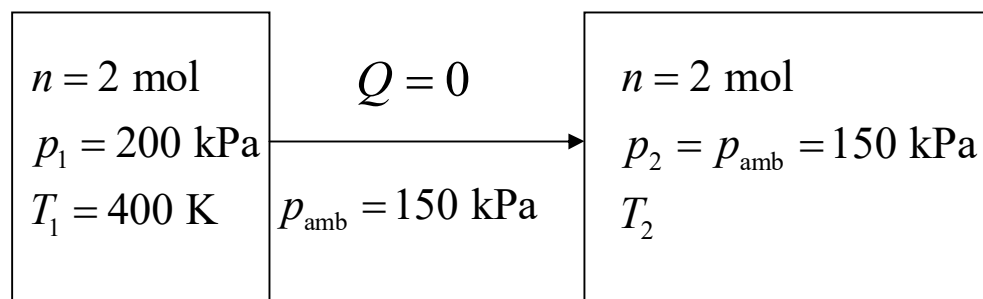
例1：计算 ΔS

2 mol双原子理想气体，由始态 $T_1 = 400\text{ K}$ 、 $p_1 = 200\text{ kPa}$ 经绝热、反抗恒定的环境压力 $p_2 = 150\text{ kPa}$ 膨胀到平衡态，求该膨胀过程系统的 ΔS

例1：计算 ΔS

2 mol双原子理想气体，由始态 $T_1 = 400 \text{ K}$ 、 $p_1 = 200 \text{ kPa}$ 经绝热、反抗恒定的环境压力 $p_2 = 150 \text{ kPa}$ 膨胀到平衡态，求该膨胀过程系统的 ΔS

解： 这是一个恒外压膨胀过程，是一个不可逆过程



双原子理想气体 $C_{V,m} = \frac{5R}{2}$ $C_{p,m} = \frac{7R}{2}$

过程绝热 $Q = 0, \Delta U = W = -p_{\text{amb}}(V_2 - V_1)$

解续

$$nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -p_2V_2 + p_2V_1 = -nRT_2 + \frac{nRT_1}{p_1} p_2$$

代入已知数值，可求得末态温度： $T_2 = 371.4 \text{ K}$

$$\begin{aligned}\Delta S &= nC_{p,m} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) \\ &= \left\{ 2 \times 3.5 \times 8.315 \times \ln\frac{371.4}{400} + 2 \times 8.315 \times \ln\frac{200}{150} \right\} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 0.466 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

注：该过程绝热，但因为过程不可逆，其熵变不为零。
绝热不可逆过程不能用绝热可逆过程方程式

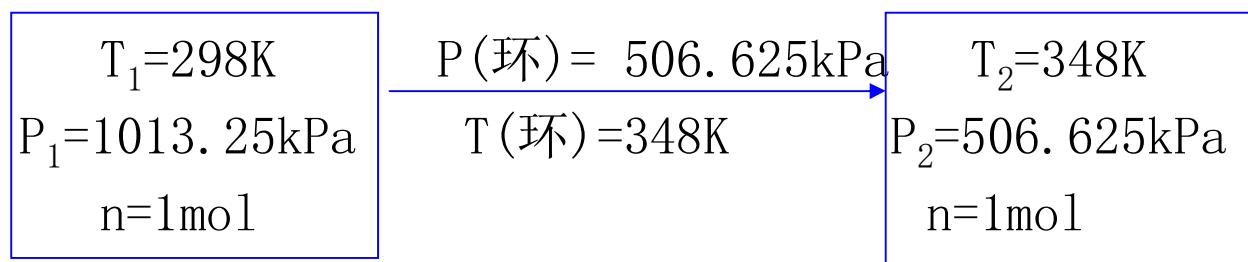
例2:计算 ΔS

1mol的298K、1013.25kPa理想气体，用348K的恒温热源，在506.625kPa恒定外压下加热至与外界平衡。求 ΔS 、 $\Delta S(\text{环})$ 、 $\Delta S(\text{隔})$ 。(已知 $C_{V,m}=20.79\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

例2:计算 ΔS

1mol的298K、1013.25kPa理想气体，用348K的恒温热源，在506.625kPa恒定外压下加热至与外界平衡。求 ΔS 、 $\Delta S(\text{环})$ 、 $\Delta S(\text{隔})$ 。(已知 $C_{V,m}=20.79\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

解



$$\Delta S = nC_{V,m} \ln(T_2/T_1) + nR \ln(V_2/V_1)$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= (1 \times 20.79 \ln \frac{348}{298} + 1 \times 8.314 \ln \frac{348 \times 1013.25}{298 \times 506.625}) J \cdot K^{-1} \\ &= 10.277 J / K \end{aligned}$$

解续

$$\Delta U = nC_{V,m}(T_2 - T_1) = 1039.5 \text{ J}$$

$$\begin{aligned} W &= -P(\text{环})(V_2 - V_1) = -P(\text{环})(nRT_2/P_2 - nRT_1/P_1) \\ &= -1654.5 \text{ J} \end{aligned}$$

$$Q = \Delta U - W = 2694 \text{ J}$$

$$\Delta S(\text{环}) = -Q/T(\text{环}) = -2694 \text{ J}/348 \text{ K} = -7.741 \text{ J/K}$$

$$\Delta S(\text{隔}) = \Delta S + \Delta S(\text{环}) = 2.536 \text{ J/K} > 0$$

\therefore 隔离系统自发过程

(2) 凝聚态物质单纯 pVT 状态变化过程

a) 恒容过程:
$$\left. \begin{array}{l} dV = 0 \\ dU = nC_{V,m}dT \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{代入} \\ \Rightarrow dS = \frac{dU + pdV}{T} \end{array}$$

$$\Delta_V S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{V,m}}{T} dT \stackrel{\substack{C_{V,m} \\ \text{恒定}}}{=} nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{恒容})$$

b) 对恒压过程:

$$\left. \begin{array}{l} dp = 0 \\ dH = nC_{p,m}dT \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{代入} \\ \Rightarrow dS = \frac{dH - Vdp}{T} \end{array}$$

$$\Delta_p S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}}{T} dT \stackrel{\substack{C_{p,m} \\ \text{恒定}}}{=} nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (\text{恒压})$$

(2) 凝聚态物质单纯 pVT 状态变化过程

c) 对非恒容、非恒压 pVT 过程

p 对液体、固体等凝聚态物质的 S 影响一般很小——忽略

$$dH = nC_{p,m}dT \quad \begin{array}{c} \text{代入} \\ \Rightarrow \end{array} dS = \frac{dH - Vdp}{T}$$

$$\Delta S = n \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_{p,m}}{T} dT \stackrel{\substack{C_{p,m} \\ \text{恒定}}}{=} nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

(2) 凝聚态物质单纯 pVT 状态变化过程

实际上, 对任何物质, 若设 $S = f(T, p)$

$$\Rightarrow dS = \frac{nC_{p,m}}{T}dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \quad (\text{通式})$$

$$\left\{ \begin{array}{ll} \text{①凝聚态物质} & \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cong 0 \Rightarrow \Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \\ \text{②理想气体} & \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{nR}{p} \\ & \Rightarrow \Delta S = nC_{p,m} \ln \left(\frac{T_2}{T_1}\right) + nR \ln \left(\frac{p_1}{p_2}\right) \\ \text{③真实气体} & V = (p, T) \Rightarrow \text{可算} \end{array} \right.$$

(3) 理想气体、凝聚态物质的混合或传热过程

这里的混合仅限两种或两种以上不同理想气体的混合，或不同温度的两部分或多部分同一种液态物质的混合。

混合过程熵变：分别计算各组成部分的熵变，然后求和

注意：计算理想气体混合物各组分熵变时

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

V —各气体实际占有的体积(即混合气体的总体积)

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

p —各气体的分压

例3：计算 ΔS

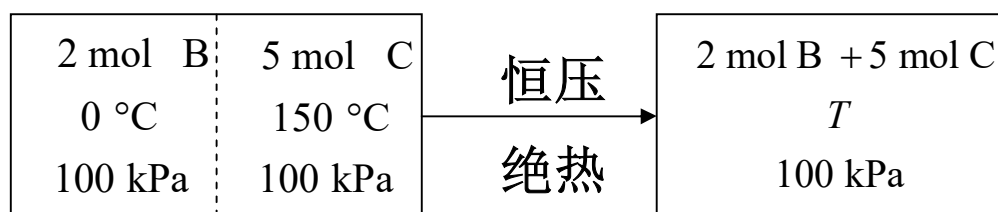
始态为 0°C 100 kPa的2 mol单原子理想气体B与 150°C 100kPa的5 mol双原子理想气体C，在恒压100 kPa下绝热混合达到平衡态，求过程的 W 、 ΔU 及 ΔS 。

例3：计算 ΔS

始态为 0°C 100 kPa 的 2 mol 单原子理想气体B与 150°C 100 kPa 的 5 mol 双原子理想气体C，在恒压 100 kPa 下绝热混合达到平衡态，求过程的 W 、 ΔU 及 ΔS 。

解：单原子理想气体B $C_{p,m}(\text{B}) = 2.5R$ $C_{V,m}(\text{B}) = 1.5R$

双原子理想气体C $C_{p,m}(\text{C}) = 3.5R$ $C_{V,m}(\text{C}) = 2.5R$



要计算功需要知道压力、体积或者温度等参数

这是一个混合过程，绝热、恒压，即 $Q_p = \Delta H = 0$

$$\begin{aligned}\text{利用 } \Delta H &= n_B C_{p,m,B} (T - T_{B_0}) + n_C C_{p,m,C} (T - T_{C_0}) \\ &= n_B C_{p,m,B} (T - 273.15\text{K}) + n_C C_{p,m,C} (T - 423.15\text{K})\end{aligned}$$

可以得到末态温度： $T = 389.82\text{ K}$

例3：计算 ΔS

始态为 0°C 100 kPa 的 2 mol 单原子理想气体B与 150°C 100 kPa 的 5 mol 双原子理想气体C，在恒压 100 kPa 下绝热混合达到平衡态，求过程的 W 、 ΔU 及 ΔS 。

解：过程绝热

$$W = \Delta U = \Delta U_B + \Delta U_C$$

$$= n_B C_{V,m,B} (T - T_{B0}) + n_C C_{V,m,C} (T - T_{C0})$$

$$= \{2 \times 1.5 \times 8.315 \times (389.82 - 273.15) + 5 \times 2.5 \times 8.315 \times (389.82 - 423.15)\} \text{ J}$$

$$= -554 \text{ J}$$

终态混合气体中各组分的分压：

$$p_B = p y_B = \frac{2}{7} \times 100 \text{ kPa} = 28.57 \text{ kPa}$$

$$p_C = p y_C = \frac{5}{7} \times 100 \text{ kPa} = 71.43 \text{ kPa}$$

$$\Delta S = \Delta S_B + \Delta S_C$$

$$= \left\{ n_B C_{p,m,B} \ln \frac{T}{T_{B0}} + n_B R \ln \frac{p_0}{p_B} \right\} + \left\{ n_C C_{p,m,C} \ln \frac{T}{T_{C0}} + n_C R \ln \frac{p_0}{p_C} \right\}$$

$$= \left\{ 2 \times 2.5 \times 8.315 \ln \frac{389.82}{273.15} + 2 \times 8.315 \ln \frac{100}{28.57} \right\} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$+ \left\{ 5 \times 3.5 \times 8.315 \ln \frac{389.82}{423.15} + 5 \times 8.315 \ln \frac{100}{71.43} \right\} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= (35.62 + 2.05) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$= 37.67 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

2. 相变化过程熵变的计算

(1) 恒温恒压可逆相变

可逆相变：在某一温度及其平衡压力下进行的相变
上一章基础热数据摩尔相变焓——即摩尔可逆相变焓

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} S = \frac{n\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m}{T}$$

若温度 T 下的可逆摩尔相变焓 $\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T)$ ——未知，
但另一温度 T_0 下的可逆摩尔相变焓 $\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T_0)$ ——已知
则可先求 $\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T)$ (上一章)

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} S(T) = \frac{n \left[\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m(T_0) + \int_{T_0}^T \Delta_{\alpha}^{\beta} C_{p,m} dT \right]}{T}$$

(2) 不可逆相变

不可逆过程的 ΔS 需借助状态函数性质通过设计过程计算 ΔS

设计过程的思路: pVT 变化 + 可逆相变

例: 1 mol 过冷水在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 101.325 kPa 下结冰。

已知: 水的凝固热

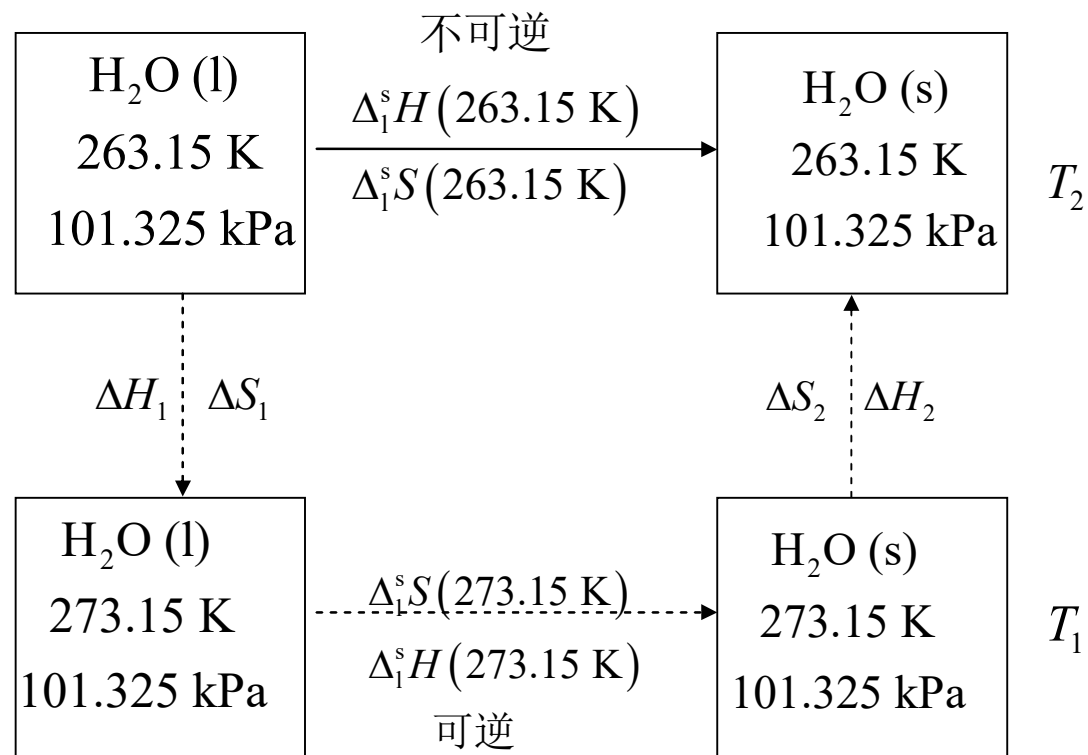
$$\Delta_{\text{f}}^{\text{s}} H_{\text{m}} (273.15\text{ K}, 101.325\text{ kPa}) = -6020\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,\text{m}}(\text{冰}) = 37.6\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1},$$

$$C_{p,\text{m}}(\text{水}) = 75.3\text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}.$$

求: $\Delta S = ?$

不可逆相变熵变计算



$$\Delta_1^s S(263.15 \text{ K}) = \Delta_1^s S(273.15 \text{ K}) + \Delta S_1 + \Delta S_2$$

$$\Delta_1^s S(273.15 \text{ K}) = n \frac{\Delta_1^s H_m}{T} = \left(1 \times \frac{-6020}{273.15} \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = -22.039 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

不可逆相变熵变计算

$$\Delta S_1 = nC_{p,m}(\text{水}) \ln \frac{T_1}{T_2} = \left\{ 1 \times 75.3 \times \ln \frac{273.15}{263.15} \right\} \text{ J} \cdot \text{ K}^{-1}$$

$$= 2.808 \text{ J} \cdot \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = nC_{p,m}(\text{冰}) \ln \frac{T_2}{T_1} = \left\{ 1 \times 37.6 \times \ln \frac{263.15}{273.15} \right\} \text{ J} \cdot \text{ K}^{-1}$$

$$= -1.402 \text{ J} \cdot \text{ K}^{-1}$$

$$\Delta_1^s S(263.15 \text{ K}) = \{-22.039 + 2.808 - 1.402\} \text{ J} \cdot \text{ K}^{-1}$$

$$= -20.633 \text{ J} \cdot \text{ K}^{-1}$$

熵变为负值说明系统的有序度增加了；不过此时不能将此熵变结果作为熵判据，因它只是系统的熵变

3. 环境熵变计算

一般环境往往是大气或很大的恒温热源，当系统与环境中发生有限量的热量交换时，仅引起环境温度、压力无限小的变化，环境可认为时刻处于无限接近平衡的状态。

这样，整个热交换过程对环境而言可看成是在恒温下的可逆过程，对原来的系统部分而言仍然是一个不可逆过程

则由熵的定义 $\Delta S_{\text{amb}} = \frac{Q_{\text{amb}}}{T_{\text{amb}}}$

又 $Q_{\text{amb}} = -Q_{\text{sys}}$

$$\Delta S_{\text{amb}} = \frac{-Q_{\text{sys}}}{T_{\text{amb}}}$$

例：不可逆相变熵变计算

求上题中过冷水结冰过程中的 ΔS_{amb} 及 ΔS_{iso}

解：

$$\begin{aligned} Q_{\text{sys}} &= \Delta_1^s H(263.15\text{K}) = \Delta_1^s H(273.15\text{K}) + \Delta H_1 + \Delta H_2 \\ &= -6020\text{J} + nC_{p,m}(\text{水})(T_2 - T_1) + nC_{p,m}(\text{冰})(T_2 - T_1) \\ &= \{-6020 + 1 \times 75.3 \times 10 + 1 \times 37.6 \times (-10)\} \text{ J} \\ &= -5643 \text{ J} \end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{amb}} = \frac{-Q_{\text{sys}}}{T_{\text{amb}}} = \frac{5643}{263.15} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} = 21.44 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{iso}} &= \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{amb}} = (-20.63 + 21.44) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \\ &= 0.81 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0 \end{aligned}$$

说明过冷水凝固是一自发的不可逆过程

§ 3.5 热力学第三定律及化学变化过程熵变计算

1. 热力学第三定律

(1) 热力学第三定律的实验基础

在二十世纪初，低温下凝聚系统电池反应实验发现：
随着温度的降低，凝聚系统恒温反应对应的熵变下降
当温度趋于0 K时，熵变最小。

在此基础上，Nernst 1906年提出如下假定：

凝聚系统在恒温过程中的熵变，随温度趋于0 K而趋于零

$$\lim_{T \rightarrow 0 \text{ K}} \Delta_T S = 0 \quad \text{——能斯特热定理}$$

(1) 热力学第三定律的实验基础

在不违背Nernst热定理的前提下，为了应用方便，1911年Planck进一步做了如下假定：

0 K下凝聚态、纯物质的熵为零，即

$$S^*(0 \text{ K}, \text{凝聚态}) = 0$$

0K下的凝聚相态没有特别指明，而玻璃体、晶体等又都是凝聚相态，故为了更严格起见，路易斯(Lewis G N)和吉布森(Gibson G E)在1920年对此进行了严格界定，提出了完美晶体的概念，这才使得热力学第三定律的表述更加科学、严谨

(2) 热力学第三定律

纯物质、完美晶体、0K时的熵为零，即

$$S^*(0\text{K}, \text{完美晶体}) = 0$$

——热力学第三定律最普遍的表述

与熵的物理意义一致：

在0 K下、纯物质、完美晶体的有序度最大，其熵值最小。完美晶体的微观状态数 $\Omega = 1$ ，由玻耳兹曼熵定理 $S = k\ln\Omega$ 知，熵也为零

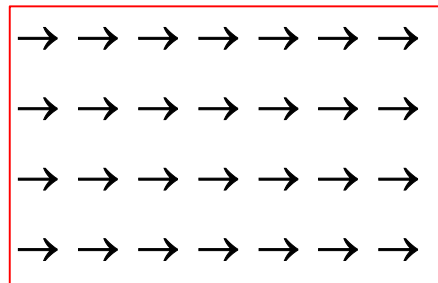
完美晶体:

晶体中质点的排列只有一种方式。

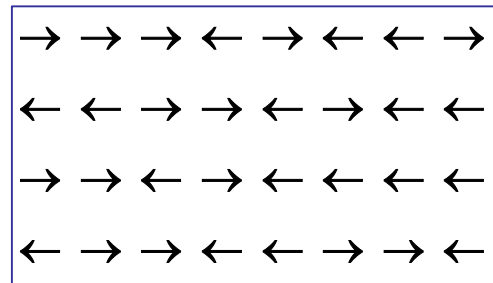
例: NO、CO等不对称分子的晶体:

完美晶体排列应: NO NO NO NO……;

实际晶体排列: NO NO ON …… , $S^*(0K) \neq 0$



完美晶体



非完美晶体

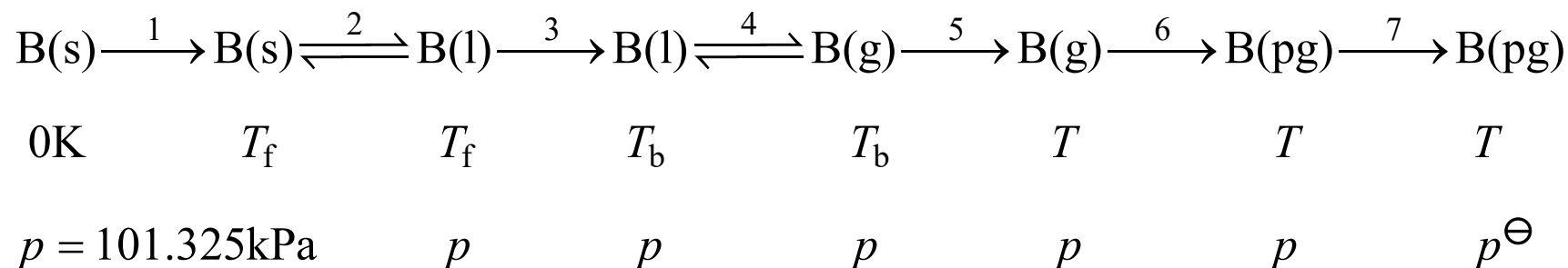
玻璃体、固溶体等无序结构固体, $S^*(0K) \neq 0$

2. 规定熵与标准熵

相对于 $S^*(0\text{K}, \text{完美晶体})=0$ 这一基准，一定量的**B**物质在某一状态下的熵，称为该物质在该状态下的**规定熵**。

1mol物质在标准态下、温度 T 时的规定熵即为温度 T 时的标准摩尔熵 $S_m^\ominus(T)$

气态**B**物质标准摩尔熵的获得：



温度的下标**f**代表熔化，**b**代表沸腾；**pg**代表理想气体

$$S_m^\ominus(\text{g}, T) = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 + \Delta S_6 + \Delta S_7$$

气态B物质标准摩尔熵

$$\begin{aligned} S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{g}, T) &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 + \Delta S_6 + \Delta S_7 \\ &= \int_{0\text{K}}^{T_{\text{f}}} \frac{C_{p,\text{m}}(\text{s})}{T} \text{d}T + \frac{\Delta_{\text{s}}^{\text{l}} H_{\text{m}}}{T_{\text{f}}} + \int_{T_{\text{f}}}^{T_{\text{b}}} \frac{C_{p,\text{m}}(\text{l})}{T} \text{d}T + \frac{\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}}{T_{\text{b}}} \\ &\quad + \int_{T_{\text{b}}}^T \frac{C_{p,\text{m}}(\text{g})}{T} \text{d}T + \Delta_{\text{g}}^{\text{pg}} S_{\text{m}} + R \ln \frac{p}{p^{\ominus}} \end{aligned}$$

德拜(Debye)公式

说明:

ΔS_1 : 极低温度下固态 $C_{p,m}$ 测定困难, 一般缺乏 **15 K** 以下的热容数据。可通过德拜(Debye)公式计算 **0—15 K** 间的热容, 即

$$C_{p,m} \approx C_{V,m} = aT^3$$

$$\Delta S_1 = \int_{0K}^{15K} aT^2 dT + \int_{15K}^{T_f} \frac{C_{p,m}(s)}{T} dT$$

$$\Delta S_6 = \Delta_g^{pg} S_m :$$

实际气体变为理想气体过程的熵变, 其计算方法后边介绍

例：计算标准摩尔熵

已知101.325 kPa下气态环丙烷 C_3H_6 (以A表示)，A(s)的熔点为 $T_f=145.54\text{K}$ ，摩尔熔化焓为 $\Delta_s^l H_m^\ominus=5.436\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，A(l)的沸点 $T_b=240.30\text{K}$ ，其摩尔蒸发焓 $\Delta_l^g H_m^\ominus=20.065\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，计算240.30K时的标准摩尔熵 $S_m^\ominus(240.30\text{ K})$ 。

例:计算标准摩尔熵

已知101.325 kPa下气态环丙烷 C_3H_6 (以A表示), A(s)的熔点为 $T_f=145.54\text{K}$, 摩尔熔化焓为 $\Delta_s^l H_m^\ominus=5.436 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, A(l)的沸点 $T_b=240.30\text{K}$, 其摩尔蒸发焓 $\Delta_l^g H_m^\ominus=20.065 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 计算240.30K时的标准摩尔熵 $S_m^\ominus(240.30 \text{ K})$ 。

解: 根据前面的分析, 该计算过程可分为如下7步,

$$S_m^\ominus(240.30 \text{ K}) = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 + \Delta S_6 + \Delta S_7$$

见下表:

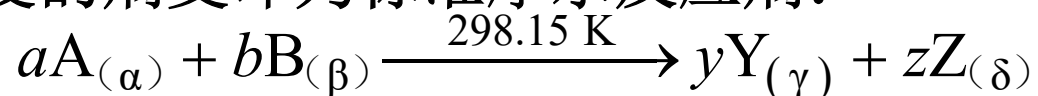
例:计算标准摩尔熵

	温度范围	变化过程	计算式	计算值 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	0—15 K	单纯 pVT	及德拜公式 $\Delta S_1 = \int_{0\text{K}}^{15\text{K}} \frac{C_{p,m}(\text{s})}{T} dT$	1.018
2	15 K—145.54 K	单纯 pVT	$\Delta S_2 = \int_{15\text{K}}^{145.54\text{K}} \frac{C_{p,m}(\text{s})}{T} dT$	65.80
3	145.54 K	可逆熔化	$\Delta S_3 = \frac{\Delta_{\text{s}}^{\text{l}} H_{\text{m}}}{T_{\text{f}}}$	37.35
4	145.54 K-240.30 K	单纯 pVT	$\Delta S_4 = \int_{145.54\text{K}}^{240.30\text{K}} \frac{C_{p,m}(\text{l})}{T} dT$	38.35
5	240.30 K	可逆气化	$\Delta S_5 = \frac{\Delta_{\text{l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}}{T_{\text{b}}}$	83.50
6	240.30 K	$\text{g} \rightarrow \text{pg}$ 的理想化	例3.7.5 可算	0.54
7	240.30 K	pg 变压过程	$\Delta S_7 = R \ln \frac{101.325}{100}$	0.11
$S_{\text{m}}^{\ominus} (240.30 \text{ K}) = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5 + \Delta S_6 + \Delta S_7$				226.67

3. 标准摩尔反应熵

(1) 298.15K下标准摩尔反应熵

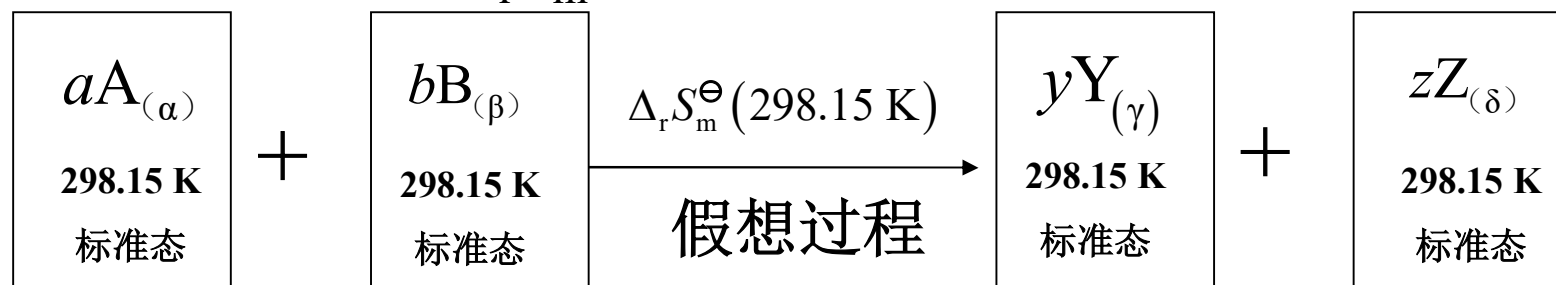
298.15K下物质的标准摩尔熵可查表，则如下反应在恒定298.15K、各反应组分均处于标准态时，进行1mol反应进度的熵变即为标准摩尔反应熵：



$$\Delta_r S_m^\ominus = (yS_{m,Y}^\ominus + zS_{m,Z}^\ominus) - (aS_{m,A}^\ominus + bS_{m,B}^\ominus) = \sum \nu_B S_{m,B}^\ominus$$

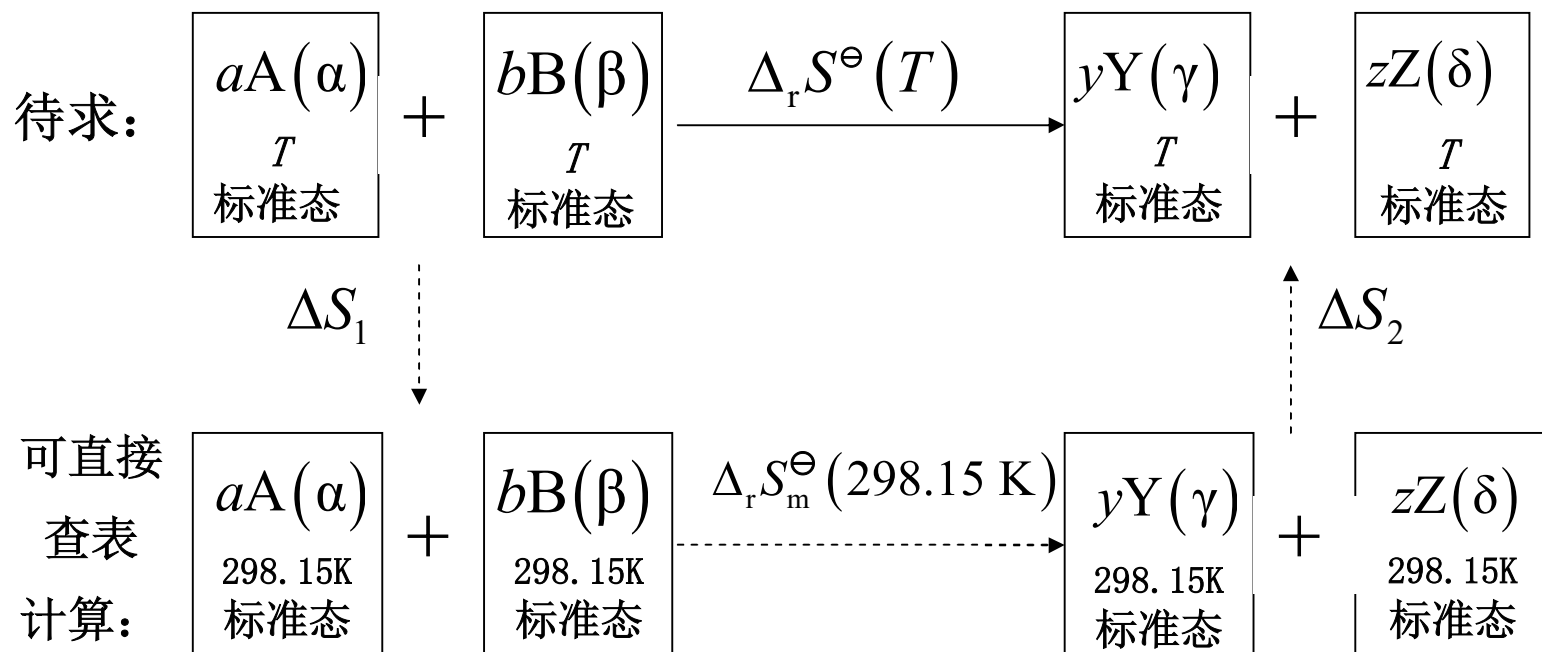
—298.15K下标准摩尔反应熵等于末态各产物标准摩尔熵之和减去始态各反应物标准摩尔熵之和。

注意：上述计算所得 $\Delta_r S_m^\ominus$ 实际是如下假想过程对应的熵变



反应前后各组分单独存在

(2)任意温度 T 下 $\Delta_r S_m^\ominus(T)$



$$\begin{aligned}
 \Delta_r S_m^\ominus(T) &= \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{ K}) + \Delta S_1 + \Delta S_2 \\
 &= \Delta_r S_m^\ominus(298.15\text{ K}) + \int_{298.15\text{ K}}^T \frac{aC_{p,m}(A) + bC_{p,m}(B)}{T} dT \\
 &\quad + \int_{298.15\text{ K}}^T \frac{yC_{p,m}(Y) + zC_{p,m}(Z)}{T} dT
 \end{aligned}$$

(2)任意温度 T 下

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15 \text{ K}}^T \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} dT$$

$$\begin{aligned}\Delta_r C_{p,m} &= \sum \nu_B C_{p,m}(B) \\ &= \{y C_{p,m}(Y) + z C_{p,m}(Z)\} - \{a C_{p,m}(A) + b C_{p,m}(B)\}\end{aligned}$$

其它 T 、 p 下的反应需设计过程：

25°C 、 p^\ominus 下的 $\Delta_r S_m^\ominus + pVT$ 变化；

§ 3.6 亥姆霍兹函数和吉布斯函数

方向限度判据:

熵增原理: 计算系统的熵变+环境熵变

- 多数化学反应是在恒温恒容或恒温恒压，而且非体积功等于零的条件下进行的。在这两种条件下，由克劳修斯不等式可引出两种新的判据，及两种新的状态函数——亥姆霍兹函数和吉布斯函数，从而避免了另外计算环境熵变的麻烦。

1. 亥姆霍兹函数

克劳修斯不等式

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

不可逆

可逆

恒温、恒容且 $W' = 0$

$$\delta Q_V = dU$$

代入

$$dS \geq \frac{dU}{T}$$

不可逆

可逆

两边同乘 T , 有: $dU - TdS \leq 0$

不可逆

可逆

因 T 恒定

$$d(U - TS) \leq 0$$

不可逆

可逆

(1)定义 $A \stackrel{\text{def}}{=} U - TS$

A 是状态函数，是广度量，单位为：J

$$(2) \text{判据} \quad dA_{T,V} \leq 0 \quad \text{自发平衡} \quad (W' = 0)$$

$$\Delta A_{T,V} \leq 0 \quad \text{自发平衡} \quad (W' = 0)$$

——亥姆霍兹函数判据

- 65/112

亥姆霍兹函数物理意义

(3) 物理意义 $\Delta A = \Delta U - \Delta(TS)$

$$\text{恒温时 } \Delta A_T = \Delta U - T\Delta S = \Delta U - Q_r$$

$$\Delta A_T = W_r$$

- 过程恒温可逆进行时，系统对环境作的功最大，可逆功表示系统所具有的对外作功的能力，故 ΔA_T 反映了系统进行恒温状态变化时所具有的对外作功能力的大小

W_r : 可逆体积功 + 可逆非体积功

$$\Delta A_T = -\int_{V_1}^{V_2} p dV + W_r'$$

若过程除恒温以外，且恒容，即 $dV=0$ ，则

$$\Delta A_T = W_r'$$

- 恒温、恒容过程的系统亥姆霍兹函数增量表示系统所具有的对外作非体积功的能力。

2. 吉布斯函数

克劳修斯不等式

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

不可逆

可逆

恒温、恒压且 $W' = 0$

$$\delta Q_p = dH$$

代入

$$dS \geq \frac{dH}{T}$$

不可逆

可逆

两边同乘 T , 有: $dH - TdS \leq 0$

不可逆

可逆

吉布斯函数判据

因 T 恒定 $d(H - TS) \leq 0$ 不可逆
可逆

(1) 定义 $G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS$ — G 称为吉布斯(Gibbs)函数
 G 是状态函数, 是广度量, 单位为: J

(2) 判据 $dG_{T,p} \leq 0$ 自发
平衡 ($W' = 0$)
 $\Delta G_{T,p} \leq 0$ 自发
平衡 ($W' = 0$)
——吉布斯函数判据

- 即恒温、恒压且 $W' = 0$ 条件下, 系统吉布斯函数减小的过程能够自动进行, 吉布斯函数不变时处于平衡状态, 不可能发生吉布斯函数增大的过程。

吉布斯函数物理意义

(3)物理意义

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS) = \Delta U + \Delta(pV) - \Delta(TS)$$

$$\text{恒}T、\text{恒}p\text{时} \quad \Delta G_{T,p} = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S$$

$$\Delta G_{T,p} = W_r'$$

恒温、恒压过程系统吉布斯函数的增量表示系统所具有的对外作非体积功的能力

判据小结:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \left\{ \begin{array}{l} \xrightarrow{\text{绝热 } Q=0} \Delta S \geq 0 \xrightarrow{\text{隔离系统}} \Delta S_{\text{iso}} \geq 0 \\ \xrightarrow[\text{W}'=0]{\text{恒 } T, \text{ 恒 } V} \Delta A_{T,V} \leq 0 \\ \xrightarrow[\text{W}'=0]{\text{恒 } T, \text{ 恒 } p} \Delta G_{T,p} \leq 0 \end{array} \right.$$

注意不同判据的适用条件和判断结果,

熵判据适用于隔离系统

亥姆霍兹函数判据适用于恒温恒容无非体积功系统

吉布斯函数判据适用于恒温恒压无非体积功系统

3. ΔA 及 ΔG 的计算

根据 A 、 G 的定义式: $A \equiv U - TS$

$$G \equiv H - TS$$

有:

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS)$$
$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$$

恒 T 过程:

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$$
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

由基本式: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

① pVT 变化: $\Delta G = \Delta H - (T_2S_2 - T_1S_1)$

$$\text{恒 } T: \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \xrightarrow{\text{理想气体}} \Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

② 相变: $\left\{ \begin{array}{l} \text{平衡相变} \quad \Delta G = 0 \\ \text{非平衡相变} \quad \text{设计过程: } pVT\text{变化} + \text{平衡相变} \end{array} \right.$

(1) 由 $\Delta H, \Delta S \rightarrow \Delta G$; (2) 由各步的 $\Delta G_i \rightarrow \Delta G$

③ 化学反应: $\left\{ \begin{array}{l} \text{由 } \Delta_r H_m, \Delta_r S_m \text{ 求} \quad \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T\Delta_r S_m^\ominus \\ \text{由 } \Delta_f G_m^\ominus \text{ 求:} \quad \Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f G_{m,B}^\ominus \\ \text{由其它反应求} \quad \Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r G_{m,1}^\ominus + \Delta_r G_{m,2}^\ominus + \dots \end{array} \right.$

例：将**2mol**氦气在 **p^\ominus** 压力下从**200℃**加热到**400℃**，
求在该过程中体系的 **ΔH** ， **ΔS** 及 **ΔG** 。已知氦的
 $C_{p,m}=5/2R$ ， **$S^\ominus(200^\circ\text{C})=135.7\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$** 。

例：将**2mol**氦气在 **p^\ominus** 压力下从**200℃**加热到**400℃**，
求在该过程中体系的 **ΔH** ， **ΔS** 及 **ΔG** 。已知氦的
 $C_{p,m}=5/2R$ ， **$S^\ominus(200^\circ\text{C})=135.7\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$** 。

$$\begin{aligned}\text{解: } \Delta H &= nC_{p,m}(T_2-T_1) \\ &= 2 \times 2.5 \times 8.314 \times (400-200) = 8314 \text{ (J)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S &= nC_{p,m} \ln(T_2/T_1) \\ &= 2 \times 2.5 \times 8.314 \times \ln(673.2/473.2) \\ &= 14.7 \text{ (J}\cdot\text{K}^{-1}\text{)}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - \Delta(TS) = \Delta H - (T_2S_2 - T_1S_1) \\ &= \Delta H - [T_2(S_1 + \Delta S) - T_1S_1] \\ &= 8314 - [673.2 \times (2 \times 135.7 + 14.7) - 473.2 \times 2 \times 135.7] \\ &= -56041 \text{ J}\end{aligned}$$

例：过冷水结冰

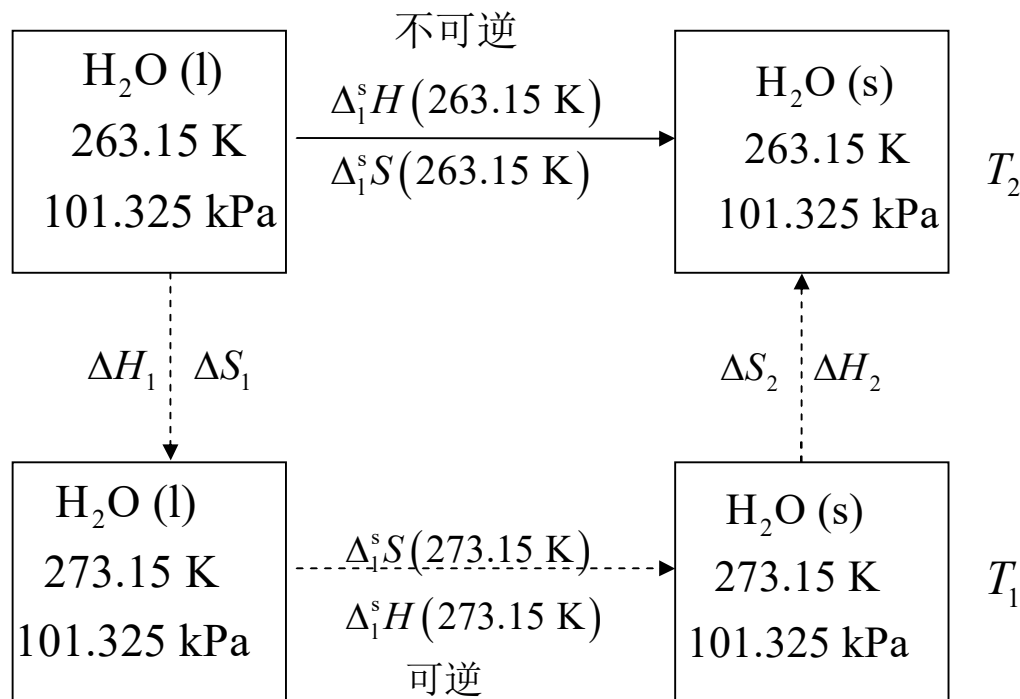
求1mol过冷水在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 101.325 kPa下凝结为冰的 ΔG

(已知焓变和熵变)

例：过冷水结冰

求1mol过冷水在 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 101.325 kPa 下凝结为冰的 ΔG

解：设计过程：



前已得出： $\Delta H_{(263\text{K})} = -5643\text{ J}$, $\Delta S_{(263\text{K})} = -20.63\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$

\because 过程恒温 $\therefore \Delta G = \Delta H - T\Delta S = -5643 - 263 \times (-20.63) = -214.2\text{ J} < 0$

——过程自发

标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus$

在温度为 T 的标准态下，由稳定相态的单质生成化学计量数 $\nu_B=1$ 的 β 相态的化合物 $B(\beta)$ ，该生成反应的吉布斯函数变即为该化合物 $B(\beta)$ 在温度 T 时的标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^\ominus$

$$\Delta_f G_m^\ominus(\beta, T) \quad \text{单位: } \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

热力学稳定相态的单质: $\Delta_f G_m^\ominus = 0$

反应的吉布斯函数变

$$\Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(B)$$

例:计算反应的吉布斯函数变

已知1000K时:



求: 1000K时反应3: $\text{C}(\text{石墨}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}), \quad \Delta_r G_{\text{m}3}^\ominus = ?$

例:反应的吉布斯函数变

已知1000K时:

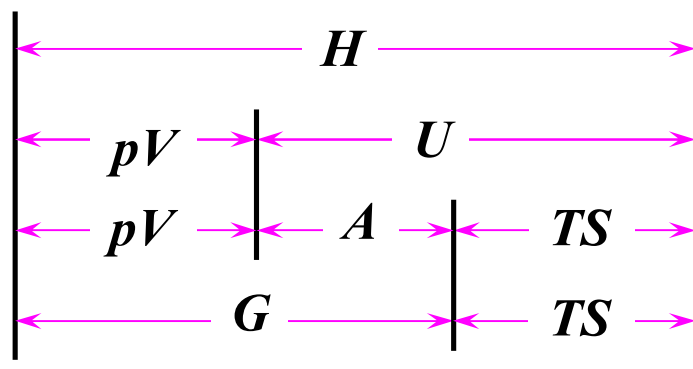


求: 1000K时反应3: $\text{C}(\text{石墨}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) = \text{CO}(\text{g}), \quad \Delta_r G_{\text{m}3}^{\ominus} = ?$

解: 反应3 = 反应1 - 反应2

$$\Delta_r G_{\text{m}3}^{\ominus} = \Delta_r G_{\text{m}1}^{\ominus} - \Delta_r G_{\text{m}2}^{\ominus} = -200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

§ 3.7 热力学基本方程及 Maxwell 关系式



- ❖ U 、 S —第一、二定律基本函数
- ❖ H 、 A 、 G —组合辅助函数
- ❖ U 、 H → 能量恒算
- ❖ S 、 A 、 G → 判断过程的方向与限度

热力学状态函数

可通过实验直接测定

p , V , T
 $C_{V,m}$, $C_{p,m}$ 等

不可通过实验直接测定

U , S
 H , A , G

——找出可测变量与不可直接测定的函数间的关系

1. 热力学基本方程:

由 $\begin{cases} \text{第一定律: } dU = \delta Q_r + \delta W_r & (\text{可逆 } W' = 0 \text{ 过程}) \\ \text{第二定律: } \delta Q_r = TdS \end{cases}$

可逆时: $\delta W_r = -pdV$, 将两定律结合, 有:

$$dU = TdS - pdV$$

代入其它函数的定义式, 有:

$$\begin{cases} H = U + pV \rightarrow dH = dU + pdV + Vdp \Rightarrow dH = TdS + Vdp \\ A = U - TS \rightarrow dA = dU - TdS - SdT \Rightarrow dA = -SdT - pdV \\ G = H - TS \rightarrow dG = dH - TdS - SdT \Rightarrow dG = -SdT + Vdp \end{cases}$$

1.热力学基本方程

$$\left. \begin{aligned} dU &= TdS - pdV \\ dH &= TdS + Vdp \\ dA &= -SdT - pdV \\ dG &= -SdT + Vdp \end{aligned} \right\} \text{——热力学基本方程}$$

适用条件： 封闭系统、 $W'=0$ 的可逆过程。

它不仅适用于无相变化、无化学变化的平衡系统(纯物质或多组分、单相或多相)发生的单纯变化的可逆过程，也适用于相平衡和化学平衡系统同时发生变化及相变化和化学变化的可逆过程。

1. 热力学基本方程

热力学基本方程在热力学计算中的直接应用：

封闭系统恒 T 的 pVT 变化：

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

$$\Rightarrow \left\{ \begin{array}{ll} \text{理想气体} & \Delta G = \int_{p_1}^{p_2} Vdp \stackrel{V=\frac{nRT}{p}}{=} nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \\ \\ \text{真实气体} & \Delta G = \int_{p_1}^{p_2} Vdp \stackrel{V=f(T,p)}{=} \stackrel{\text{状态方程}}{=} \dots \\ \\ \text{凝聚态物质} & \Delta G = \int_{p_1}^{p_2} Vdp \stackrel{V \approx \text{常数}}{=} V \Delta p \end{array} \right.$$

2. U 、 H 、 A 、 G 的一阶偏导数关系式

基本方程

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

热力学函数

$$\Rightarrow \begin{cases} U = f(S, V) \\ H = f(S, p) \\ A = f(T, V) \\ G = f(T, p) \end{cases}$$

2. U 、 H 、 A 、 G 的一阶偏导数关系式

利用状态函数全微分性质

结合基本方程, 可得:

$$\left\{ \begin{array}{l} \mathrm{d}U = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S \mathrm{d}V \\ \mathrm{d}H = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \mathrm{d}S + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S \mathrm{d}p \\ \mathrm{d}A = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \mathrm{d}V \\ \mathrm{d}G = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \mathrm{d}T + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_p \mathrm{d}p \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = T, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = -p \\ \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p = T, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = V \\ \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = -S, \quad \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = -p \\ \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \end{array} \right.$$

2. U 、 H 、 A 、 G 的一阶偏导数关系式

由方程 $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$ 还可推出:

$$\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p - \frac{G}{T^2} = -\frac{S}{T} - \frac{G}{T^2} = -\frac{TS + G}{T^2}$$

将 $G = H - TS$ 代入, 有:

$$\left.\begin{array}{l} \left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right)_p = -\frac{H}{T^2} \\ \text{同理} \quad \left(\frac{\partial(A/T)}{\partial T}\right)_V = -\frac{U}{T^2} \end{array}\right\} \text{——Gibbs-Helmholtz方程}$$

——后边讨论温度对化学反应平衡影响的基础

3. 麦克斯韦(Maxwell)关系式

根据高等数学，若有全微分 $dZ = Mdx + Ndy$

则： $M = \left(\frac{\partial Z}{\partial x}\right)_y, N = \left(\frac{\partial Z}{\partial y}\right)_x$ 而 $\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$

系数关系式

用于
基本
方程

$$\begin{cases} dU = TdS - pdV \\ dH = TdS + Vdp \\ dA = -SdT - pdV \\ dG = -SdT + Vdp \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \end{cases}$$

——麦克斯韦(Maxwell)关系式

4. 其它重要的热力学关系式

(1) 熵与热容和温度的关系

$$dU = TdS - pdV \xrightarrow[\text{两边除以} dT]{\text{恒容条件下}} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{nC_{V,m}}{T}$$

$$dH = TdS + Vdp \xrightarrow[\text{两边除以} dT]{\text{恒压条件下}} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{nC_{p,m}}{T}$$

循环关系式

(2)循环关系式

对纯物质和组成不变的单相系统,只有两个独立变量

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

z 恒定时, $dz = 0$, 整理上式得:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = -1 \quad \text{—循环公式}$$

z 、 x 、 y 三个变量顺序求偏导的积为-1

$$U = U(S, V) \Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_U \left(\frac{\partial V}{\partial U} \right)_S = -1$$

5. 热力学函数关系式应用—计算、证明

例1：热力学计算

已知25°C时液体汞Hg(l)的体膨胀系数 $\alpha_V = 1.82 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 密度 $\rho = 13.534 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。设外压改变时液体汞的体积不变。求在25°C、压力从100 kPa增至1 MPa时，Hg(l)的 ΔU_m 、 ΔH_m 、 ΔS_m 、 ΔA_m 和 ΔG_m 。

5. 热力学函数关系式应用—计算、证明

例1：热力学计算

已知25°C时液体汞Hg(l)的体膨胀系数 $\alpha_V = 1.82 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 密度 $\rho = 13.534 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。设外压改变时液体汞的体积不变。求在25°C、压力从100 kPa增至1 MPa时，Hg(l)的 ΔU_m 、 ΔH_m 、 ΔS_m 、 ΔA_m 和 ΔG_m 。

解：Hg的摩尔质量 $M = 200.59 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

摩尔体积为：

$$V_m = \frac{M}{\rho} = \frac{200.59 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{13.534 \times 10^3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}} = 14.82 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{麦克斯韦关系式: } \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$$

例1续:

$$dS_m = -\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p dp = -V_m \cdot \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p dp = -V_m \alpha_V dp$$

积分

$$\begin{aligned}\Delta S_m &= -\int_{p_1}^{p_2} V_m \alpha_V dp = -V_m \alpha_V \Delta p \\ &= -\left\{ 14.82 \times 10^{-6} \times 1.82 \times 10^{-4} \times (1 - 0.1) \times 10^6 \right\} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -2.43 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

由热力学基本方程, 有:

$$\Delta A_m = -\int_{V_1}^{V_2} p dV_m = 0 \quad (\text{恒温时 } dV_m \approx 0)$$

例1续:

$$\begin{aligned}\Delta G_{\text{m}} &= \int_{p_1}^{p_2} V_{\text{m}} \mathrm{d}p = V_{\text{m}} \Delta p = \left\{ 14.82 \times 10^{-6} \times (1 - 0.1) \times 10^6 \right\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 13.34 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta U_{\text{m}} &= \int_{S_1}^{S_2} T \mathrm{d}S_{\text{m}} = T \Delta S_{\text{m}} = \left\{ 298.15 \times (-2.43 \times 10^{-3}) \right\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -0.72 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{m}} &= \int_{S_1}^{S_2} T \mathrm{d}S_{\text{m}} + \int_{p_1}^{p_2} V_{\text{m}} \mathrm{d}p = T \Delta S_{\text{m}} + V_{\text{m}} \Delta p \\ &= \left\{ 298.15 \times (-2.43 \times 10^{-3}) + 14.82 \times 10^{-6} \times (1 - 0.1) \times 10^6 \right\} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 12.62 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

全微分性质

利用状态函数全微分的性质： 可导出：

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T dV \\ dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp \\ dS &= \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp \end{aligned} \quad \left\{ \begin{aligned} dU &= nC_{V,m}dT + \left\{ T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right\} dV \\ dH &= nC_{p,m}dT + \left\{ V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right\} dp \\ dS &= \frac{nC_{p,m}}{T}dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \end{aligned} \right.$$

——计算单纯 pVT 变化过程 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 的通式：
适用于理想气体、真实气体和凝聚态系统等

例2:

证明: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ 对理想气体: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

例2:

证明: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$ 对理想气体: $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

证 $\because dU = TdS - pdV$
 $\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$
又 $\because dA = -SdT - pdV$
 $\therefore \left[\frac{\partial S}{\partial V}\right]_T = \left[\frac{\partial p}{\partial T}\right]_V$
故 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$

对理想气体: $pV = nRT \Rightarrow \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$ 带入上式可得:
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T\left(\frac{nR}{V}\right) - p = 0$$

例3:证明

$$\left(\frac{\partial C_{p,m}}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2}\right)_p$$

例3:证明

$$\left(\frac{\partial C_{p,m}}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2}\right)_p$$

证:

$$\because C_{p,m} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p$$

$$\therefore \left(\frac{\partial C_{p,m}}{\partial p}\right)_T = \left[\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial H_m}{\partial T}\right)_p\right]_T = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T\right]_p$$

$$\text{又} \because dH_m = TdS_m + V_m dp \quad \therefore \left(\frac{\partial H_m}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S_m}{\partial p}\right)_T + V_m$$

$$\text{而} \because dG_m = -S_m dT + V_m dp \quad \therefore \left(\frac{\partial S_m}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p$$

证续:

$$\therefore \left(\frac{\partial C_{p,m}}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial (\partial V_m / \partial T)_p}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2} \right)_p$$

对理想气体 $V_m = \frac{RT}{p}$ $\left(\frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2} \right)_p = 0$

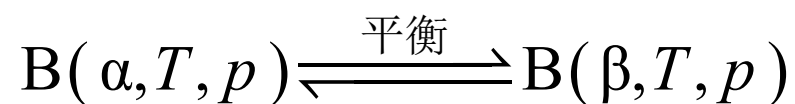
$$\left(\frac{\partial C_{p,m}}{\partial p} \right)_T = 0$$

——理想气体的摩尔定压热容仅仅是温度的函数

§ 3-8 热力学第二定律在单组分相平衡中的应用

1. 克拉佩龙方程

纯物质B的 α 相与 β 相两项平衡



$B(\alpha)$	$B(\beta)$
$G_m(\alpha)$	$G_m(\beta)$

$$T, p$$

$B(\alpha)$	$B(\beta)$
$G_m(\alpha) + dG_m(\alpha)$	$G_m(\beta) + dG_m(\beta)$

$$T + dT, \quad p + dp$$

1. 克拉佩龙方程

$$\begin{aligned}dG_m(\alpha) &= dG_m(\beta) \\ -S_m(\alpha)dT + V_m(\alpha)dp &= -S_m(\beta)dT + V_m(\beta)dp \\ \Rightarrow \frac{dp}{dT} &= \frac{S_m(\beta) - S_m(\alpha)}{V_m(\beta) - V_m(\alpha)} = \frac{\Delta_\alpha^\beta S_m}{\Delta_\alpha^\beta V_m}\end{aligned}$$

又因

$$\Delta_\alpha^\beta S_m = \Delta_\alpha^\beta H_m / T$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_\alpha^\beta H_m}{T \Delta_\alpha^\beta V_m} \quad \text{或} \quad \frac{dT}{dp} = \frac{T \Delta_\alpha^\beta V_m}{\Delta_\alpha^\beta H_m} \quad \text{——Clapeyron 方程}$$

适用于任意两相平衡时，平衡压力、平衡温度间关系

例：计算熔点

已知**100 kPa**下冰的熔点为**0°C**，此条件下冰的熔化焓 $\Delta_s^l H_m = 6008 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，冰和水的密度分别为 $\rho_s = 0.9168 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ $\rho_l = 0.9998 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。试求将外压增至**15 MPa**时，冰的熔点为多少？

例：计算熔点

已知**100 kPa**下冰的熔点为**0°C**，此条件下冰的熔化焓 $\Delta_s^1 H_m = 6008 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，冰和水的密度分别为 $\rho_s = 0.9168 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ $\rho_l = 0.9998 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。试求将外压增至**15 MPa**时，冰的熔点为多少？

解：由克拉佩龙方程有 $\frac{dT}{T} = \frac{\Delta_s^1 V_m}{\Delta_s^1 H_m} dp$

$$\text{积分，得} \quad \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta_s^1 V_m}{\Delta_s^1 H_m} (p_2 - p_1)$$

$$\begin{aligned} \Delta_s^1 V_m &= \left(\frac{1}{\rho_l} - \frac{1}{\rho_s} \right) M \\ &= \left\{ \left(\frac{1}{0.9998} - \frac{1}{0.9168} \right) \times 18.015 \times 10^{-6} \right\} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -1.631 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

例：计算熔点

解：

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta_s^1 V_m}{\Delta_s^1 H_m} (p_2 - p_1)$$
$$= \frac{-1.631 \times 10^{-6}}{6008} \times (15 \times 10^6 - 10^5)$$
$$= -4.045 \times 10^{-3}$$

得 $T_2 = 272.046 \text{ K}$

$$t_2 = -1.104 \text{ } ^\circ\text{C}$$

冰熔化时 $\begin{cases} \Delta_s^1 V_m < 0 \\ \Delta_s^1 H_m > 0 \end{cases} \Rightarrow \frac{dT}{dp} < 0$ 即加压后
熔点降低

例：计算熔点

已知：冰的正常熔点 $T_f=273.2\text{ K}$ ，摩尔熔化热为 6.01 kJ.mol^{-1} ，冰的密度为 920 kg.m^{-3} ，水的密度为 999.8 kg.m^{-3} 。滑冰鞋下面的冰刀与冰接触面长度为 $7.62\times 10^{-2}\text{m}$ ， $0.45\times 10^{-2}\text{m}$ ，若某人重 60kg ，则该压力下冰的熔点是多少？



例：计算熔点

解：

$$p = F/(2S) = \frac{60 \times 9.8}{2 \times 7.62 \times 10^{-2} \times 4.45 \times 10^{-2}} \text{ Pa}$$
$$= 1.575 \times 10^8 \text{ Pa}$$

$$\therefore \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} H_{\text{m}}}{T \Delta_{\alpha}^{\beta} V_{\text{m}}}, \quad \therefore \int_{p_1}^{p_2} dp = \int_{T_1}^{T_2} dT \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} H_{\text{m}}}{T \Delta_{\alpha}^{\beta} V_{\text{m}}},$$

即

$$p_2 - p_1 = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} H_{\text{m}}}{\Delta_{\alpha}^{\beta} V_{\text{m}}} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta_{\alpha}^{\beta} V_{\text{m}} = V_{\text{m}}(\text{l}) - V_{\text{m}}(\text{s}) = 0.018 \times (1/999.8 - 1/920) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$
$$= -1.565 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T_1 = 273.2 \text{ K} \quad \Delta_{\alpha}^{\beta} H_{\text{m}} = 6.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\therefore T_2 = 262.2 \text{ K}$$

2 克劳修斯-克拉佩龙方程

克拉佩龙方程在液-气(固-气)平衡中的应用
蒸发、升华平衡的共同特点：一相为气相

假设：(1) 远低于临界温度时， $\Delta V_m = V_m(g) - V_m(l) \approx V_m(g)$

(2) 气相可看作理想气体，即 $V_m(g) = \frac{RT}{p}$

$$\text{则：} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T \Delta V_m} = \frac{p \Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$$

$$\text{即：} \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2} \quad \text{——Clausius-Clapeyron方程}$$

例：计算沸点

水在101.325 kPa 下的沸点为100 °C

求：西藏某地区大气压力为78.50 kPa下水的沸点。

已知： $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}=40.668 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，水蒸气可作为理想气体

例：计算沸点

水在**101.325 kPa** 下的沸点为**100 °C**

求：西藏某地区大气压力为**78.50 kPa**下水的沸点。

已知： $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}=40.668 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，水蒸气可作为理想气体

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

$$\ln \frac{78.50}{101.325} = -\frac{40.668 \times 10^3}{8.315} \left(\frac{1}{T_2/\text{K}} - \frac{1}{373.15} \right)$$

$$T_2 = 366.02 \text{ K}$$

$$t_2 = 92.87 \text{ °C}$$

即该地区水沸腾时的温度为 **92.87°C**

本章小结

利用热力学第二定律，可判断热力学过程的方向和限度。

- 在本章中，熵 S 、亥姆霍兹函数 A 、吉布斯函数 G 等热力学函数被引入，其中 S 是热力学第二定律中最基本的状态函数，而 A 和 G 是由 U 、 S 及 p 、 V 、 T 组合得出的，它们均为状态函数。
- 熵函数 S 是通过可逆过程的热温商定义的，即 $dS = \frac{\delta Q_r}{T}$ 。定义了 S 以后，在卡诺定理的基础上，得出了热力学第二定律的数学表达式，即克劳修斯不等式 $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$ ，将其应用于不同的过程、系统分别得出了熵判据(即熵增原理)、亥姆霍兹函数判据和吉布斯函数判据——通过热力学的定量计算来判断过程的方向和限度

本章小结

- 计算过程的 ΔS 、 ΔA 及 ΔG 等也常常要用到状态函数法，所用基础热力学数据除了 $C_{V,m}$ 、 $C_{p,m}$ 、 $\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m$ 、 $\Delta_f H_m^{\ominus}$ 、 $\Delta_c H_m^{\ominus}$ 外，还有标准摩尔熵 S_m^{\ominus} 及标准摩尔生成吉布斯函数 $\Delta_f G_m^{\ominus}$
- 热力学基本方程及麦克斯韦关系式等热力学关系式是本章另一重要内容。这些关系式将 U 、 H 、 S 、 A 、 G 等不可测量的量与 p 、 V 、 T 等可测量的量联系起来，其应用：
 - 单纯 pVT 变化中——可计算热力学状态函数的增量
 - 相平衡系统中——克拉佩龙方程
 - 化学平衡系统中——标准平衡常数随 T 的变化也是通过利用吉布斯—亥姆霍兹方程这一热力学关系式导出