

物理化学笔记

Du Jiajie

目录

1	气体	1
1.1	理想气体状态方程	1
1.2	实际气体的 van der Waals 方程	1
1.3	实际气体气液间的转化	2
1.4	对比状态与对比状态定律	3
1.5	压缩因子图	4
1.6	Virial 方程	4
2	热力学定律	5
2.1	热力学基本概念	5
2.2	热力学第一定律	7
2.2.1	恒压热和恒容热	7
2.2.2	Gay-Lussac-Joule 实验	8
2.2.3	热容	9
2.2.4	气体的 C_p 与 C_V 之差	9
2.2.5	绝热过程与多方过程	10
2.2.6	节流过程与 Joule-Thomson 效应	11
2.3	Kirchhoff 定律	13
2.4	绝热反应/非等温反应	14
2.5	Carnot 循环	14
2.6	热力学第二定律	16
2.7	熵	17
2.8	Carnot 定理与 Clausius 不等式	18
2.9	熵变的计算	21
2.10	Helmholtz 函数	22
2.11	Gibbs 函数	23
2.12	热力学第三定律	23
2.13	热力学函数之间的关系	24
2.13.1	热力学函数的基本关系	24
2.13.2	Maxwell 关系	24
2.14	pVT 变化中热力学函数的变化	25

2.15 相变	27
3 多组分系统热力学	28
3.1 偏摩尔量	28
3.2 化学势	29
3.3 平衡条件	31
3.4 气体混合物的化学势	31
3.5 稀溶液的经验定律	32
3.5.1 Raoult 定律	32
3.5.2 Henry 定律	33
3.6 理想液态混合物的化学势	33
3.7 理想稀溶液的化学势	34
3.8 稀溶液的依数性	35

Chapter 1

气体

1.1 理想气体状态方程

理想气体模型：1. 气体分子之间不存在相互作用力；2. 气体分子的体积可以忽略。理想气体客观上不存在，可以看作是实际气体在压力很低时的一种极限情况。

理想气体 p, V, T 之间的关系

$$\boxed{pV = nRT} \quad (\text{理想气体状态方程})$$

R 称为**摩尔气体常量**，是 $p \rightarrow 0$ 时 $\frac{pV_m}{T}$ 的极限值，即 $R = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{pV_m}{T}$

如果 N_A 为 Avogadro 常数，令 $k = \frac{R}{N_A}$ ，称为 Boltzmann 常数，那么理想气体状态方程变为

$$pV = NkT$$

Dalton 分压定律

如果在一定温度下，把不同几种气体混合于容积为 V 的容器中，那么其中一种气体的分压 $p_i = px_i$ ，其中 x_i 为该气体的摩尔分数。

Amagat 分体积定律

如果在一定温度和压力下，混合气体的体积为 V ，那么其中一种气体的分体积为 $V_i = Vx_i$ ，其中 x_i 为该气体的摩尔分数。

1.2 实际气体的 van der Waals 方程

将分子看作具有一定体积的小球，互相之间具有吸引力，对理想气体状态方程进行修正，得到 **van der Waals 方程**

$$\boxed{\left(p + \frac{a}{V_m^2}\right)(V_m - b) = RT \quad \text{或} \quad \left(p + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - bn) = nRT}$$

van der Waals 方程的得出：考虑气体分子的体积，假设气体分子为球形，其半径为 r ，球形分子的体积为 $V = \frac{4}{3}\pi r^3$ 那么两个球形分子能达到的最近距离为 $2r$ ，那么被排除的体积为 $\frac{4}{3}\pi(2r)^3 = 8V$ ，又因为对于分子的碰撞，只有朝向运动方向那一半为禁区，因此被排除的体积为分子总体积的 4 倍，故 b 为 1mol 气体中所有气体分子体积的 4 倍，称为**已占体积**。再考虑内压力，其与内部气体分子数目成正比，又与碰撞器壁的分子数目呈正比，而分子数目正比于密度，密度与体积成反比，因此得到压力修正项 $\frac{a}{V_m^2}$ ，称为**内压**，是由于分子间吸引力对压力的修正。

1.3 实际气体气液间的转化

在 pV 图上绘制 CO_2 的等温线，如图 1.1 所示。

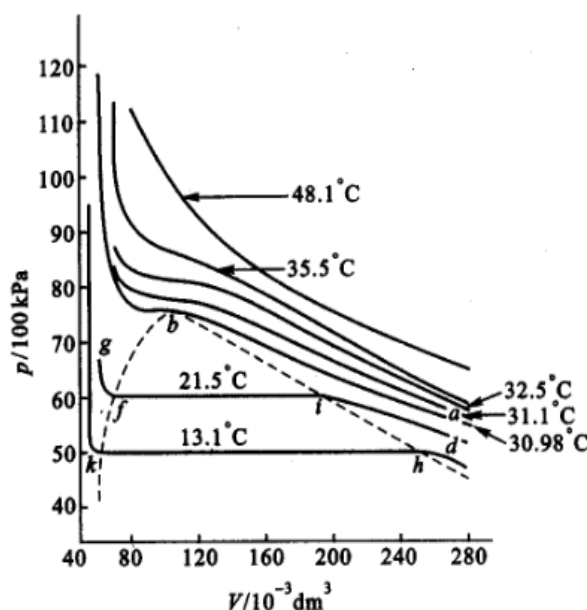


图 1.1: CO_2 的等温线

可以发现：

(1) 在低温时，在 di 段，体积随着压力的减小而减小，类似于理想气体的等温线。随着压缩的进行，气体发生液化而压力保持不变，出现 if 水平段。在 f 点 CO_2 完全液化，因而继续压缩，压力随体积减小迅速上升。在 if 段气液两相平衡，因此 if 段对应的压力即为该温度下 CO_2 的饱和蒸气压。

(2) 温度到达**临界温度** $T_C = 30.98^\circ\text{C}$ 时，等温线的水平部分压缩成为一点，等温线在此出现拐点，在此温度以上，无论施加多大的压力，都不能使气体液化。在临界温度使气体液化需要的最小压力称为**临界压力** p_c ，在临界温度和临界压力条件下的气体体积称为**临界体积** V_c 。

(3) 当温度高于临界温度，则为气体的等温线，温度越高越接近等轴双曲线。

(4) 气液共存的水平线段仅在 kbh 包线内存在，该线称为**双节线**，其由饱和液体线 kb 和饱和蒸汽线 bh 组成。

气体在临界状态时, 气液两相无差别。临界状态的比容是液体的最大比容, 临界状态的压力是液体的最大饱和蒸气压, 临界状态的温度是气体可以通过等温压缩办法使气体液化的最高温度。图 1.1 的 pV 图可以分为几个区域。在临界温度等温线以上的区域只有气体存在, 在双节线以下的帽形区域 (虚线以下) 为气液共存区域, 双节线左支与临界温度线所夹的区域为液相区。

在 pV 图的临界点, 该点为曲线的极值点和拐点, 因此满足

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} &= 0 \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} &= 0\end{aligned}$$

1.4 对比状态与对比状态定律

由于临界点为曲线的极值点和拐点, 对于满足 van der Waals 方程的气体

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

考虑临界点为极值点和拐点, 有

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T_c} &= \frac{-RT_c}{(V_{m,c} - b)^2} + \frac{2a}{V_{m,c}^3} = 0 \\ \left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T_c} &= \frac{2RT_c}{(V_{m,c} - b)^3} - \frac{6a}{V_{m,c}^4} = 0\end{aligned}$$

联立得

$$V_{m,c} = 3b$$

此结果代入前面的二阶偏导数式子中又可得到

$$T_c = \frac{8a}{27Rb}$$

将 $V_{m,c}$ 与 T_c 代入 van der Waals 方程得到

$$p_c = \frac{a}{27b^2} \quad \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c} = \frac{8}{3} \quad \text{即} \quad R = \frac{3p_c V_{m,c}}{8T_c}$$

亦能得到

$$a = \frac{27R^2 T_c^2}{64p_c} \quad b = \frac{RT_c}{8p_c}$$

将上述得到的 a, b, R 代入 van der Waals 方程, 有

$$\left(p + \frac{3p_c V_{m,c}^2}{V_m^2}\right) \left(V_m - \frac{V_{m,c}}{3}\right) = \frac{8p_c V_{m,c} T}{T_c}$$

两边同除以 $p_c V_{m,c}$, 有

$$\left(\frac{p}{p_c} + \frac{3V_{m,c}^2}{V_m^2}\right) + \left(\frac{V_m}{V_{m,c}} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8T}{3T_c}$$

定义对比压力 $\pi = \frac{p}{p_c}$, 对比体积 $\beta = \frac{V_m}{V_{m,c}}$, 对比温度 $\tau = \frac{T}{T_c}$, 得到

$$\boxed{\left(\pi + \frac{3}{\beta^2}\right)(3\beta - 1) = 8\tau}$$

(对比状态定律)

1.5 压缩因子图

压力较大和温度较低时，理想气体与实际气体偏差较大。故定义压缩因子

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{pV}{nRT}$$

对于理想气体， $Z = 1$ 。对于实际气体，若 $Z > 1$ ，则其可压缩性比理想气体小；若 $Z < 1$ ，其可压缩性比理想气体大。

一般来说，不同的气体在相同的对比状态会有大致相同的压缩因子，于是可以以对比压力为横坐标，压缩因子为纵坐标，绘制不同对比温度下的压缩因子图。

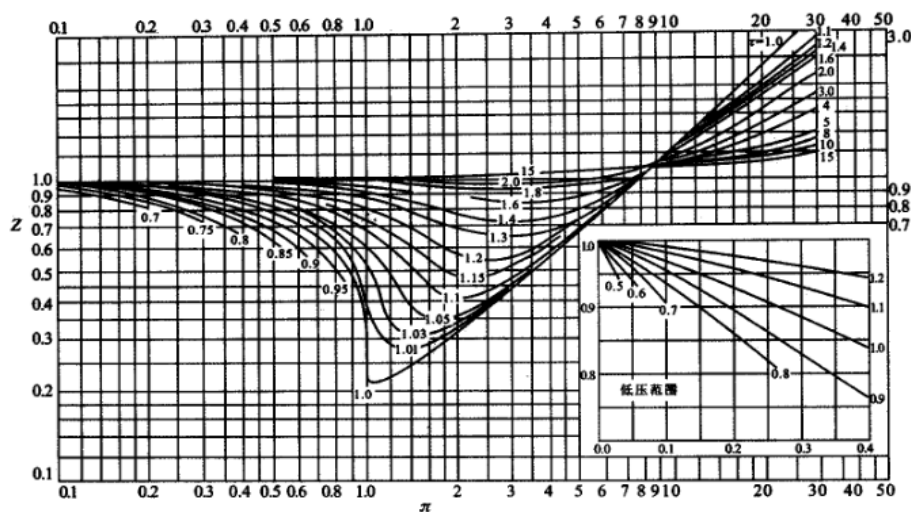


图 1.2: 压缩因子图

因此，压缩因子

$$Z = \frac{pV_m}{RT} = \frac{p_c V_{m,c}}{RT_c} \cdot \frac{\pi\beta}{\tau}$$

又因为前面已经证明，符合 van der Waals 方程的气体的 $\frac{p_c V_{m,c}}{RT_c}$ 为一常数，因此在相同对比状态下各个气体有着相同的压缩因子 Z 。

当压力 $p \rightarrow 0$ 时， $(\partial Z / \partial p)_{T, p \rightarrow 0} = 0$ 时候的温度称为 Boyle 温度。

1.6 Virial 方程

Virial 方程有以下形式

$$pV_m = RT(1 + B'p + C'p^2 + \dots)$$

$$pV_m = RT\left(1 + \frac{B}{V_m} + \frac{C}{V_m^2} + \dots\right)$$

公式中的参数与温度有关。

Chapter 2

热力学定律

2.1 热力学基本概念

系统与环境

被划定为研究对象的部分称为**系统**，在系统以外与系统密切相关且能影响系统的部分称为**环境**。

根据系统和环境的关系可以将系统分为三类：

	物质交换	能量交换
隔离系统	无	无
封闭系统	无	有
敞开系统	有	有

热力学平衡态

系统各个性质不随时间改变，则系统处于热力学平衡态，需要满足以下条件：

1. 热平衡。系统各个部分温度相等。
2. 力学平衡。系统各个部分之间没有不平衡的力。
3. 相平衡。物质在各相之间的分布达到平衡，在相间没有物质的净转移。
4. 化学平衡。物质之间有化学反应时，达到平衡后，系统的组成不再随时间改变。

热力学标准状态

规定的热力学标准状态如下：

气体：压力为 p^\ominus (100kPa) 下的处于理想气体状态下的气态纯物质。

液体与固体：压力为 p^\ominus 下的液态和固态纯物质。

状态函数与状态方程

描述系统状态的参数成为**状态函数**。联系各个状态函数的方程称为**状态方程**。

状态函数的值只取决于系统的状态，其改变量只取决于系统开始和终了的状态，与变化时经历的途径无关，在数学上具有全微分性。

从初态 1 到末态 2, 状态函数的变化为 $\Delta X = \int_{X_1}^{X_2} dX = X_2 - X_1$ 。如果经历循环过程复原, 则 $\oint dX = 0$ 。

功和热

热是由于温度不同而在系统和环境之间交换或传递的能量, 除了热以外其他各种形式被传递的能量都称为**功**。功和热都不是状态函数, 其微小变化用“ δ ”表示, 区别于状态函数的全微分符号。

功和热符号的规定:

	系统吸热/从环境得到功	系统放热/对环境做功
功	+	-
热	+	-

微观角度: 功是大量质点有序运动而传递的能量, 热是大量质点无序运动而传递的能量。功可以任意地转化为热, 但热不能任意地转化为功。

功与过程

几种过程的功

功可以看作由强度因素和广度因素所组成, 强度因素决定了能量的传递方向, 广度因素决定了功的大小。

对于气体的膨胀, 在膨胀过程中, 系统抵抗外压做功, 故其膨胀功为

$$\delta W = -F_e dl = -\left(\frac{F_e}{A}\right)(A dl) = -p_e dV$$

常见的膨胀过程:

1. 自由膨胀

外压 $p_e = 0$ 的膨胀过程为自由膨胀, $\delta W = 0$, 系统对外不做功。

2. 恒外压膨胀

恒定外压 p_e 下从状态 1 膨胀到状态 2 所做功为 $W = -p_e(V_2 - V_1)$

3. 外压 p_e 总是比内压 p_i 小一个无穷小的膨胀, 且不断调节外压使 $p_i - p_e = dp$

$$W = -\sum p_e dV = -\sum (p_i - dp) dV$$

忽略高阶无穷小量, 若系统的温度恒定 (等温可逆过程), 气体为理想气体, 那么有

$$W = -\int_{V_1}^{V_2} p_i dV = -\int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(这是一种准静态过程)

准静态过程和可逆过程

准静态过程：若系统从一个平衡态连续经过无数个中间的平衡状态过渡到另一个平衡态，即过程中系统偏离平衡态无限小并且随时恢复平衡态，过程均匀缓慢无任何突变。

可逆过程：如果系统经过某一过程从状态 (1) 变化到状态 (2)，如果能使系统和环境都完全复原（系统回到原状态并消除对环境产生的影响），则为可逆过程。没有摩擦的无能量损失的准静态过程就是一种可逆过程。不可逆过程意味着系统恢复原状之后环境必定发生了某些变化。

可逆过程的特点：(1) 可逆过程是以无限小的变化进行的，整个过程由一连串非常接近平衡态的状态组成；(2) 在反向的过程中，用同样的手段，循着原来过程的逆过程，可以让系统和环境恢复到原来的状态，而没有任何耗散效应；(3) **在等温可逆膨胀过程中系统对环境做最大功，在等温可逆压缩中环境对系统做最小功。**

2.2 热力学第一定律

系统的总能量包括：1. 系统整体运动的动能；2. 系统在外力场的位能；3. 热力学能。

热力学能是系统内分子运动的平动能、转动能、振动能、电子及核的能量，以及分子与分子相互作用位能之和，不包括系统整体的动能和势能。热力学能是系统自身的性质，是系统状态的单值函数。

系统由状态 (1) 变化到状态 (2)，与环境交换热 Q ，交换功 W ，由能量守恒定律，热力学能的变化为

$$\Delta U = U_2 - U_1 = Q + W \quad (\text{热力学第一定律})$$

对于微小变化，热力学能的变化为

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (\text{热力学第一定律微分形式})$$

2.2.1 恒压热和恒容热

(1) 恒容过程

恒容热是**不做体积功以外的其他功**时，封闭系统恒容过程吸收或放出的热，记作 Q_V 。对于恒容过程，系统的体积保持不变，即 $dV = 0$ ，如果不做非体积功，则 $\delta W = 0$ 。根据热力学第一定律，有

$$dU = \delta Q_V \text{ 即 } Q_V = \Delta U = U_2 - U_1$$

(2) 恒压过程

恒压热是**不做体积功以外的其他功**时，封闭系统恒压过程吸收或放出的热，记作 Q_p 。恒压过程中， $dp = 0$ ，如果只做体积功，那么

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_e dV = -(p_2 V_2 - p_1 V_1)$$

根据热力学第一定律, 有

$$Q_p = \Delta U + W = (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1)$$

定义焓 $H \stackrel{\text{def}}{=} U + pV$, 则有

$$Q_p = \Delta H = H_2 - H_1$$

综上所述, 系统在恒容过程中的恒容热等于系统的热力学能变; 系统在恒压过程中的恒容热等于系统的焓变。因此, 恒容热和恒压热都取决于系统的始态和末态。

热效应: 恒温并且只做体积功时吸收或放出的热量。

恒容热效应: 恒温且不做非体积功的条件下, 封闭系统恒容过程吸收或放出的热量。

恒压热效应: 恒温且不做非体积功的条件下, 封闭系统恒压过程吸收或放出的热量。

2.2.2 Gay-Lussac-Joule 实验

把两个较大而容量相等的导热容器 A 与 B 放在水浴中, 其间有活栓连通, 容器 A 装满气体, 容器 B 为真空。打开活栓, A 中的气体便膨胀到真空容器 B 中, 最后系统达到平衡, 水浴的温度没有发生改变。由于水浴的温度没有变化, 故气体膨胀过程中 $Q = 0$; 同时气体向真空中膨胀, 对外没有做功, $W = 0$, 根据热力学第一定律, $\Delta U = 0$, 因此可以得出结论: **理想气体在自由膨胀过程中温度不变, 热力学能不变。**

热力学能是状态函数, 具有全微分性。对于给定物质的量的理想气体, 热力学能与 p, V, T 中任意两个变量有关, 则

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

或者是

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp$$

上述过程中温度不发生改变, $dT = 0$, $dU = 0$, 而 dp 与 dV 不为零, 因而

$$\boxed{\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0 \quad \text{与} \quad \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = 0}$$

结论: 一定物质的量**理想气体**的热力学能仅是温度的函数, 与压力、体积无关。

对此结论的解释: 对于理想气体, 分子间没有相互作用力, 不存在分子间相互作用的势能, 热力学能只包括分子的平动、转动、振动、电子运动、核运动的能量, 而这些能量只取决于温度。

对于理想气体, 温度为一定值时, pV 为一常数, 因而有

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p} \right)_T = 0 \quad \text{与} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T + \left(\frac{\partial(pV)}{\partial V} \right)_T = 0$$

因此, 一定物质的量**理想气体**的焓仅是温度的函数, 与压力、体积无关。

又

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

因此, 理想气体的 C_V 与 C_p 也仅是温度的函数。

2.2.3 热容

热容的定义是系统升高单位热力学温度时所吸收的热。热容的定义式为

$$C \stackrel{\text{def}}{=} \frac{\delta Q}{dT} \quad (\text{热容})$$

热容与系统所含物质的量及升温条件有关, 定义摩尔热容为

$$C_m \stackrel{\text{def}}{=} \frac{C}{n} = \frac{\delta Q}{ndT} \quad (\text{摩尔热容})$$

等压过程中的热容为定压热容 C_p , 等容过程中的热容为定容热容 C_V

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad \boxed{\Delta H = Q_p = \int_{T_1}^{T_2} C_p dT}$$

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \quad \boxed{\Delta U = Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT}$$

同样, 相应地有定压摩尔热容和定容摩尔热容

$$C_{p,m} = \frac{\delta Q_p}{ndT} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p \quad \Delta H = Q_p = n \int_{T_1}^{T_2} C_{p,m} dT$$

$$C_{V,m} = \frac{\delta Q_V}{ndT} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V \quad \Delta U = Q_V = n \int_{T_1}^{T_2} C_{V,m} dT$$

热容是温度的函数, 气体的定压摩尔热容常常写成下面的经验方程式

$$C_{p,m}(T) = a + bT + cT^2 + \dots$$

$$C_{p,m}(T) = a' + b'T^{-1} + c'T^{-2} + \dots$$

其中, $a, b, c, a', b', c', \dots$ 均为经验常数。

单原子、双原子、多原子理想气体的定容摩尔热容和定压摩尔热容分别为

	$C_{V,m}$	$C_{p,m}$
单原子理想气体	$\frac{3}{2}R$	$\frac{5}{2}R$
双原子理想气体	$\frac{5}{2}R$	$\frac{7}{2}R$
多原子理想气体	$3R$	$4R$

2.2.4 气体的 C_p 与 C_V 之差

等容过程中, 系统不做体积功, 其从环境吸收的热只用于增加热力学能; 等压过程中, 升高温度时, 吸收的热除了增加热力学能, 还有一部分用于对外做膨胀功, 所以对于气体有 $C_p > C_V$ 。

对于任何系统, 有

$$\begin{aligned} C_p - C_V &= \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial(U + pV)}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \\ &= \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \end{aligned}$$

而对于热力学能, 有

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

因而有

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

代入到上式, 得到

$$C_p - C_V = p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right] \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

式中, $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 的含义是恒压条件下气体温度升高的体积增量; $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 的含义是气体升温使体积膨胀, 为了克服分子间吸引力而使得热力学能增加从环境中吸收的热量; $p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 是气体由于体积膨胀对环境做功而从环境吸收的热量。

对于理想气体, 其热力学能与体积无关, 仅仅为温度的函数, 因此 $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$; 根据理想气体状态方程又有 $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{nR}{p}$, 故对于理想气体来说

$$C_p - C_V = nR \quad \text{即} \quad C_{p,m} - C_{V,m} = R$$

2.2.5 绝热过程与多方过程

绝热过程

在绝热系统中发生的过程为绝热过程, 在绝热过程中, $\delta Q = 0$, 根据热力学第一定律, 若不做非体积功, 则

$$dU = \delta W = -pdV \quad \text{即} \quad dU + pdV = 0$$

又已知

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

对于理想气体, $\left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = C_V$, $\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$, 因此有

$$dU = C_V dT, \quad \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT$$

绝热过程所做的功为 (如果 C_V 是一个定值)

$$W = \Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT = C_V (T_2 - T_1)$$

接着推理想气体绝热过程的过程方程。对于理想气体, 有

$$dU = C_V dT, \quad p = \frac{nRT}{V}$$

绝热过程满足 $dU = \delta W$, 得到

$$C_V dT + \frac{nR}{C_V} \frac{dV}{V} = 0 \quad \text{即} \quad \frac{dT}{T} + \frac{nR}{C_V} \frac{dV}{V} = 0$$

对于理想气体, $C_p - C_V = nR$, 在此令**热容比** $\gamma = \frac{C_p}{C_V}$, 则上式化为

$$\frac{dT}{T} + (\gamma - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

积分得, $pV^\gamma = C$ (C 为常数)。联立理想气体状态方程, 亦可得到 $TV^{\gamma-1} = C$ 与 $p^{1-\gamma}T^\gamma = C$ 。

根据 pV 关系, 也可以来计算绝热可逆过程做功

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V^\gamma} dV = - \left[\frac{C}{(1-\gamma)V^{\gamma-1}} \right]_{V_1}^{V_2} = - \frac{C}{1-\gamma} \left[\frac{1}{V_2^{\gamma-1}} - \frac{1}{V_1^{\gamma-1}} \right]$$

又因为 $p_1 V_1^\gamma = p_2 V_2^\gamma = C$, 故

$$W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1} = \frac{nR(T_2 - T_1)}{\gamma - 1}$$

注意: 若为绝热不可逆过程, 不能使用 $pV^\gamma = C$ 计算中间状态, 而应该用 $\Delta U = W$ 计算。

多方过程

实际过程中难以做到完全理想的绝热过程和等温过程, 而介于两者之间, 此过程为多方过程, 满足

$$pV^n = C \quad (C \text{ 为常数})$$

对于理想气体, $\Delta U = C_V(T_2 - T_1)$ (若 C_V 为定值), 经历多方过程功, 做功

$$\begin{aligned} W &= - \int_{V_1}^{V_2} p dV = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{C}{V^n} dV = - \left[\frac{C}{(1-n)V^{n-1}} \right]_{V_1}^{V_2} = - \frac{C}{1-n} \left[\frac{1}{V_2^{n-1}} - \frac{1}{V_1^{n-1}} \right] \\ &= \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{n-1} = \boxed{\frac{n_B R(T_2 - T_1)}{n-1}} \quad (\text{多方过程功}) \end{aligned}$$

根据热力学第一定律, 理想气体多方过程的热效应为

$$\begin{aligned} Q &= \Delta U - W = C_V(T_2 - T_1) - \frac{nR(T_2 - T_1)}{n-1} = C_V(T_2 - T_1) - \frac{(C_p - C_V)(T_2 - T_1)}{n-1} \\ &= C_V(T_2 - T_1) \left[1 - \frac{\gamma-1}{n-1} \right] = \boxed{\frac{n-\gamma}{n-1} C_V(T_2 - T_1)} \quad (\text{多方过程热效应}) \end{aligned}$$

当 $n = \gamma$ 时, 过程为绝热过程; $n = 1$ 时, 过程为等温过程; $n = 0$ 时, 过程为等压过程; 当 $n \rightarrow \infty$ 时, 过程为等容过程。

2.2.6 节流过程与 Joule-Thomson 效应

1852 年, Joule 与 Thomson 进行了如下的实验 (如图 2.1 所示), 此实验证明了实际气体的焓是温度和压力的函数, 即 $H = H(T, p)$ 。

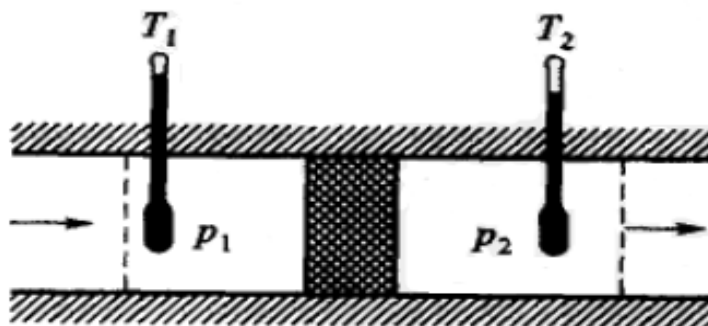


图 2.1: Joule-Thomson 实验

如图所示，在圆形绝热筒中部，有一个圆形多孔塞，多孔塞的作用是使气体不能很快通过并在左右两端维持一定的压力差。把压力和温度分别为 p_1 与 T_1 ，体积为 V_1 的气体压过多孔塞，让多孔塞右边的压力维持在 p_2 ($p_2 < p_1$)，经过节流过程后，气体在多孔塞右侧的体积变成 V_2 ，温度变为 T_2 。

以气体作为系统，气体在多孔塞左侧得到功，在多孔塞右侧失去功，所以节流过程净的功的变化为

$$W = W_1 + W_2 = -p_1(0 - V_1) - p_2(V_2 - 0) = p_1V_1 - p_2V_2$$

由于系统是绝热的，因此 $Q = 0$ ，根据热力学第一定律，有

$$\Delta U = U_2 - U_1 = W = p_1V_1 - p_2V_2$$

也就是

$$U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2 \quad \text{即} \quad H_1 = H_2$$

因此节流过程前后，气体的焓不变，**节流过程是等焓过程**。

气体经过节流膨胀后温度和压力变化的比值定义为 Joule-Thomson 系数 μ_{J-T}

$$\mu_{J-T} \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

由于在膨胀过程中， $dp < 0$ ，因此

$$\mu_{J-T} \begin{cases} < 0 & dT > 0 & \text{制热} \\ > 0 & dT < 0 & \text{制冷} \\ = 0 & dT = 0 & \text{温度不变} \end{cases}$$

$\mu_{J-T} = 0$ 所对应的温度为转化温度。

焓是状态函数，具有全微分性，对于一定量的气体，有

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp$$

经过 Joule-Thomson 节流过程之后, $dH = 0$, 因而

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp &= 0 \\ \mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H &= -\frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p} = -\frac{\left(\frac{\partial(U+pV)}{\partial p}\right)_T}{C_p} \\ &= -\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T - \frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T \quad (\text{Joule-Thomson 系数}) \end{aligned}$$

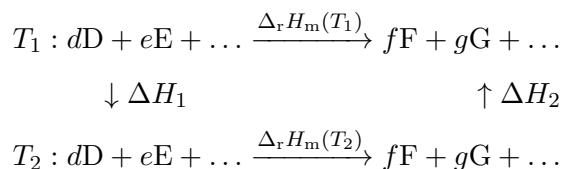
对于理想气体, $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = 0$, $\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T = 0$, 所以对于理想气体, $\mu_{J-T} = 0$ 。而实际气体的 μ_{J-T} 不一定为 0, 原因如下:

- (1) 实际气体的 U 不仅仅是 T 的函数, 与 p 或 V 亦有关;
- (2) 实际气体在恒温下, 气体的体积与压强不完全成反比。

对于实际气体, 由于分子间有引力, 等温时, 压力减小, 必须要克服分子间的引力, 所以会使热力学能增加, 膨胀过程中 $dp < 0$, 又 $C_p > 0$, 因此 $-\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T > 0$ 。而实际气体的 $\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T$ 可正可负, 因此 $-\frac{1}{C_p} \left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T$ 也可正可负, μ_{J-T} 亦可正可负。

2.3 Kirchhoff 定律

在等压条件下, 同一个化学反应在温度为 T_1 和 T_2 下进行, 产生的热效应一般不同, 可以通过状态函数的性质, 求得温度与焓变的关系。若已知某反应的 $\Delta_r H_m(T_1)$, 构造以下途径去求 $\Delta_r H_m(T_2)$



经历以下步骤:

- (1) 将反应物的温度从 T_1 改变到 T_2 , 将焓变记作 ΔH_1 ;
- (2) 在温度为 T_2 时让反应物发生化学反应, 焓变为 $\Delta_r H_m(T_2)$;
- (3) 将生成物的温度改变到 T_1 , 将焓变记作 ΔH_2 。

根据 Hess 定律, 有

$$\Delta_r H_m(T_1) = \Delta H_1 + \Delta_r H_m(T_2) + \Delta H_2$$

过程 1 和过程 3 为等压过程, 其焓变为

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= \int_{T_1}^{T_2} dC_{p,m}(D)dT + \int_{T_1}^{T_2} eC_{p,m}(E)dT + \dots \\ \Delta H_2 &= \int_{T_2}^{T_1} fC_{p,m}(F)dT + \int_{T_2}^{T_1} gC_{p,m}(G)dT + \dots \end{aligned}$$

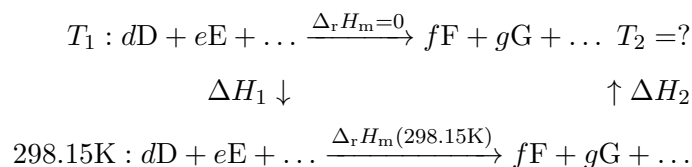
$$\begin{aligned} \text{令 } \Delta_r C_{p,m} &= [fC_{p,m}(F) + gC_{p,m}(G) + \dots] - [dC_{p,m}(D) + eC_{p,m}(E) + \dots] \\ &= \sum_B \nu_B C_{p,m}(B) \text{ 因此有} \end{aligned}$$

$$\Delta_r H_m(T_2) = \Delta_r H_m(T_1) - (\Delta H_1 + \Delta H_2) = \Delta_r H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta_r C_{p,m} dT$$

此式即为 Kirchhoff 定律。

2.4 绝热反应/非等温反应

对于绝热反应, $\delta Q = 0$, 根据热力学第一定律, 有 $dU = \delta W = -pdV$, 即 $dU + pdV = 0$ 。若系统处于恒压条件, 则 $dp = 0$, $dH = dU + pdV + Vdp = 0$, 即反应过程中 $\Delta_r H_m = Q_p = 0$ 。构造以下途径



此途径把系统的始态从 T_1 改变到 298.15K, 在 298.15K 进行反应, 再把产物从 298.15K 改变到 T_2 (未知)。

对于等压变温过程, 有

$$\begin{aligned} \Delta H_1 &= \int_{T_1}^{298.15\text{K}} \sum_B C_p(\text{Reactants}) dT \\ \Delta H_2 &= \int_{298.15\text{K}}^{T_2} \sum_B C_p(\text{Products}) dT \end{aligned}$$

根据 Hess 定律, 又有

$$\begin{aligned} \Delta H_1 + \Delta_r H_m(298.15\text{K}) + \Delta H_2 &= 0 \\ \int_{T_1}^{298.15\text{K}} \sum_B C_p(\text{Reactants}) dT + \int_{298.15\text{K}}^{T_2} \sum_B C_p(\text{Products}) dT + \Delta_r H_m(298.15\text{K}) &= 0 \end{aligned}$$

求解即可以得到绝热反应末态的温度。

对于恒容系统的绝热反应, 可以进行类似的处理 ($\Delta_r U_m = Q_V = 0$)。对绝热反应温度的计算方法一般用于燃烧或爆炸过程中最高火焰温度的计算。

2.5 Carnot 循环

Carnot 循环包含以下四个过程: I. 等温可逆膨胀; II. 绝热可逆膨胀; III. 等温可逆压缩; IV. 绝热可逆压缩。

Carnot 循环为一个循环过程, 末状态和初状态相同, 因此 $\Delta U = 0$ 。因此根据热力学第一定律, 整个过程净的热为 $Q_{\text{net}} = Q_{\text{吸}} - |Q_{\text{放}}| = -W_{\text{net}}$ 。假设 Carnot 循环的工作物质为 $nmol$ 理想气体, 高温热源的温度为 T_h , 低温热源的温度为 T_c 。

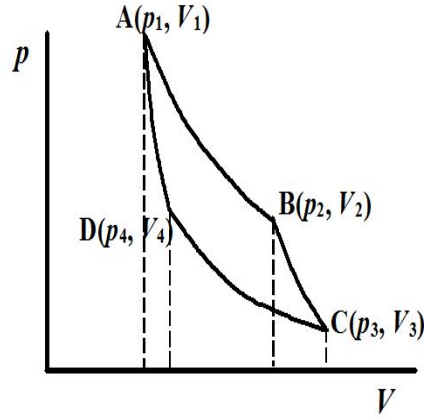


图 2.2: Carnot 循环

对于 AB 等温可逆膨胀过程, 理想气体的等温过程热力学能不发生改变, 吸收的热全部转化为体积功, 有

$$\Delta U_1 = 0 \quad Q_1 = -W_1 \quad W_1 = - \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT_h \ln \frac{V_1}{V_2}$$

对于 BC 绝热可逆膨胀过程, 有

$$Q_2 = 0 \quad W_2 = \Delta U_2 = \int_{T_h}^{T_c} nC_{V,m} dT$$

对于 CD 等温可逆压缩过程, 有

$$\Delta U_3 = 0 \quad Q_3 = -W_3 \quad W_3 = - \int_{V_3}^{V_4} p dV = nRT_c \ln \frac{V_3}{V_4}$$

对于 DA 绝热可逆压缩过程, 有

$$Q_4 = 0 \quad W_4 = \Delta U_4 = \int_{T_c}^{T_h} nC_{V,m} dT$$

经过一次循环, 系统回到初始状态。根据热力学第一定律, 有

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = Q_1 + Q_3 \quad (Q_3 < 0)$$

$$W = W_1 + W_2 + W_3 + W_4 = nRT_h \ln \frac{V_1}{V_2} + nRT_c \ln \frac{V_3}{V_4}$$

又根据绝热可逆过程方程, 有

$$T_h V_2^{\gamma-1} = T_c V_3^{\gamma-1} \quad T_h V_1^{\gamma-1} = T_c V_4^{\gamma-1}$$

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

$$W = nRT_h \ln \frac{V_1}{V_2} + nRT_c \ln \frac{V_3}{V_4} = nRT_h \ln \frac{V_1}{V_2} - nRT_c \ln \frac{V_4}{V_3} = nR(T_h - T_c) \ln \frac{V_1}{V_2}$$

热机从高温热源吸收的热 Q_h , 仅只有一部分转变为功, 另外一部分 Q_c 会传给低温热源。定义热机效率为热机对环境所做的功与其从高温热源吸收的热量的比值。

$$\eta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{-W}{Q_h} \quad (\text{热机效率})$$

对于 Carnot 热机, 其仅在 AB 过程吸热, 即 $Q_h = Q_1 = -nRT_h \ln \frac{V_1}{V_2}$, 所以 Carnot 热机的热机效率为

$$\eta_C = \frac{-W}{Q_h} = \frac{-nR(T_h - T_c) \ln \frac{V_1}{V_2}}{-nRT_h \ln \frac{V_1}{V_2}} = \frac{T_h - T_c}{T_h} = \boxed{1 - \frac{T_c}{T_h}} < 1 \quad (\text{Carnot 热机效率})$$

可以看出: (1) Carnot 循环的效率只与两个热源的温度有关, 提高高温热源的温度或者降低低温热源的温度可以提高 Carnot 循环的效率; (2) Carnot 循环的效率总是小于 1 的。

同时可以看出, 对于 Carnot 热机, 有

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

如果让 Carnot 热机反向运行, 那么 Carnot 热机就会变成 Carnot 制冷机。制冷机工作时, 环境对制冷机做功 W , 制冷机从低温热源吸收热量 Q_c , 给高温热源放热 Q_h 。定义制冷系数 β 为制冷机吸收的热量与输入制冷机功的比值

$$\beta \stackrel{\text{def}}{=} \frac{Q_c}{W} \quad (\text{制冷系数})$$

对于 Carnot 制冷机, 其在 DC 过程是吸热的, 吸收的热量为

$$Q_c = -Q_3 = nRT_c \ln \frac{V_3}{V_4}$$

环境需要对制冷机做功 $W = nR(T_h - T_c) \ln \frac{V_2}{V_1}$, 则 Carnot 热机的制冷系数为

$$\beta_C = \frac{Q_c}{W} = \frac{nRT_c \ln \frac{V_3}{V_4}}{nR(T_h - T_c) \ln \frac{V_2}{V_1}} = \boxed{\frac{T_c}{T_h - T_c}} \quad (\text{Carnot 制冷机制冷系数})$$

制冷系数的意义是每对制冷机做功一单位, 制冷机从低温热源吸收热的单位数。

2.6 热力学第二定律

热力学第二定律的两种表述:

Clausius 表述: **热不能自动从低温物体传到高温物体而不引起任何变化。**(热传导的方向性和不可逆性)

Kelvin 表述: **不可能从单一热源吸热使之全部变成功而不引起任何变化。**(热功转换的方向性和不可逆性)

Clausius 表述与 Kelvin 表述等价。以下为两种表述等价的证明。

若不满足 Clausius 表述, 那么对于工作与两个热源的热机 (如图2.3所示), 热机从高温热源吸热 Q_h , 放热 Q_c , 做功 $W = Q_h - Q_c$, 又因为不符合 Clausius 表述, 热可以自发从低温物体传递到高温物体, 低温热源传递热 Q_c 给高温热源, 那么净的结果是, 低温热源没有引起任何变化, 但是高温热源失去热 $Q_h - Q_c$, 失去的热全部用于热机的做功, 违背了 Kelvin 表述——不可能从单一热源吸热使之全部变成功而不引起任何变化。

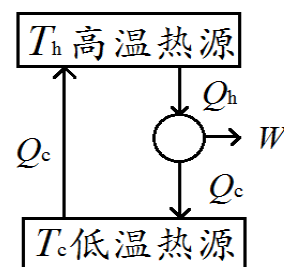


图 2.3: 不符合 Clausius 表述

若不满足 Kelvin 表述, 即热机可以把热完全转化为功, 对于一个热机和一个制冷机 (如图 2.4 所示), 其中热机可以从高温热源吸热 Q_h , 将其全部转化为功 $W = Q_h$, 这些功输入给一台制冷机, 让它从低温热源吸热 Q_c , 那么制冷机对高温热源放热 $Q_c + Q_h$, 净的结果是低温热源自发地向高温热源传热 Q_c 而没有引起任何变化, 违背了 Clausius 表述。综上所述, Kelvin 表述与 Clausius 表述是等价的。

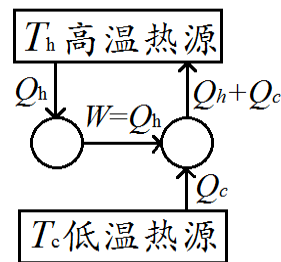


图 2.4: 不符合 Kelvin 表述

利用热力学第二定律, 可以证明等温线与绝热线只有一个交点。

要证明等温线与绝热线只有一个焦点, 不妨先假设等温线与绝热线有两个交点 (如图 2.5 所示), 那么可以设计一个热机, 使其沿着这条封闭的曲线逆时针工作一周, 完成一个循环。这块曲线包围的面积不为 0, 因此循环结束后热机对外做了功, 又由于只有一条等温线, 热机只从单一热源吸热, 并将其全部转化为了功, 违背了热力学第二定律, 因此等温线和绝热线不能有两个交点, 仅只有一个交点。

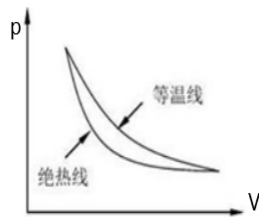


图 2.5: 如果绝热线和等温线有两个交点

2.7 熵

对于 Carnot 热机, 有

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

对于无限小 Carnot 循环, 有

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

对于任意 Carnot 循环, 可逆热温商为 0。

再来研究任意的可逆循环过程。任意的可逆循环过程可以分割为无限多个无限小的 Carnot 循环。对于每个小的 Carnot 循环, 有

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} = 0 \quad \frac{\delta Q_3}{T_3} + \frac{\delta Q_4}{T_4} = 0 \quad \dots$$

那么就有 (下标 R 代表循环过程是可逆的)

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_3}{T_3} + \frac{\delta Q_4}{T_4} + \dots = 0 \quad \text{即} \quad \sum_i \left(\frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_R = 0$$

当分割的 Carnot 循环无限多时, 就有

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

因为沿着封闭曲线的积分为 0, 由微积分的知识可以知道, 被积的变量是某个函数的全微分, 且该变量的积分值只取决于系统的始末态。因此定义熵

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

因此由状态 A 变化到状态 B 的熵变为

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

熵是一个状态函数，为广度量，具有加和性。熵变只与变化的初末态有关，与变化途径无关，数值由可逆过程的热温商求得。由于温度 T 总是大于 0，对于可逆吸热过程， $\delta Q_r > 0$ ， $dS > 0$ ，反之对于可逆放热过程， $dS < 0$

2.8 Carnot 定理与 Clausius 不等式

Carnot 定理

Carnot 定理：在两个不同温度热源间的所有热机，以可逆机的效率最大（效率不超过可逆机）。

以下为 Carnot 定理的证明。

假设在两个热源之间，有可逆机 R 与任意热机 I 在工作，调节热机，使两个热机做功相等（如图 2.6a 所示）。

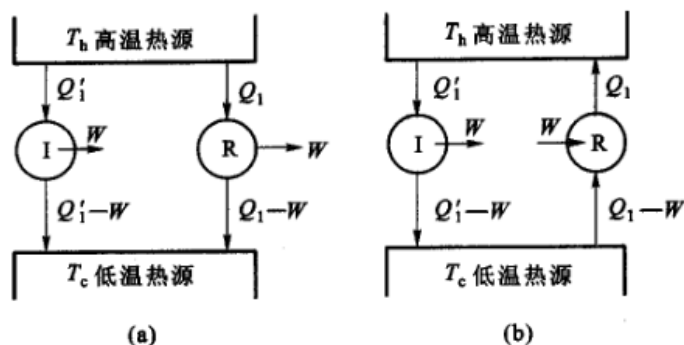


图 2.6: Carnot 定理的证明

对于可逆机 R，其从高温热源吸热 Q_1 ，做功 W ，对低温热源放热 $Q_1 - W$ ，热机效率 $\eta_R = \frac{W}{Q_1}$ ；对于任意热机 I，其从高温热源吸热 Q'_1 ，做功 W ，对低温热源放热 $Q'_1 - W$ ，热机效率 $\eta_I = \frac{W}{Q'_1}$ 。

要证明任意热机的效率不超过可逆机，不妨先假设任意热机的效率比可逆机高的情况，即（注意：下文的 W 为功的绝对值）

$$\eta_I > \eta_R \quad \text{or} \quad \frac{W}{Q'_1} > \frac{W}{Q_1} \quad \Rightarrow \quad Q_1 > Q'_1$$

现在让热机 I 带动可逆机 R，使可逆机 R 逆向工作使其变为一台制冷机（如图 2.6b 所示），所需的功由任意热机 I 供给。任意热机 I 仍然从高温热源吸热 Q'_1 ，做功 W ，对低温热源放热 $Q'_1 - W$ ；可逆机 R 接收来自任意热机 I 的功 W ，从低温热源吸收热 $Q_1 - W$ ，放出热 Q_1 给高温热源。最终两个热机组成的复合机完成一次循环恢复初始状态后净的结果：

从低温热源吸收热 $(Q_1 - W) - (Q'_1 - W) = Q_1 - Q'_1 > 0$

高温热源得到热 $Q_1 - Q'_1$

此结果相当于从低温热源转移到高温热源而没有引起任何变化, 不符合热力学第二定律的 Clausius 表述, 因此任意热机 I 的效率高于可逆机 R 的假设不成立, 所以任意热机 I 的效率不高于可逆机 R。

由 Carnot 定理可以知道, 在两个不同温度热源间工作的一切可逆机, 其效率都相等, 且与工作介质、变化的种类无关。

Clausius 不等式

对于在两个不同温度热源 (高温热源温度为 T_1 , 低温热源温度为 T_2) 间任意热机 I, 从高温热源吸收热 $Q_1 (> 0)$, 放出热量 $Q_2 (< 0)$, 其做功 $-W = Q_1 + Q_2$, 热机效率为 $\eta_I = \frac{-W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1}$ 。又因为在两个不同温度热源间工作的一切可逆机, 其效率都相等, 因此 Carnot 热机的效率即为可逆机的效率 $\eta_R = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$ 。

又根据 Carnot 定理, 任意热机的效率不高于可逆机, 因此

$$\eta_I \leq \eta_R \quad \text{即} \quad \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

化简得到

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

如果任意热机的循环过程不是可逆过程, 两个热温商之和小于 0; 如果是可逆过程, 两个热温商之和等于 0。

对于微小的循环过程, 有

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} \leq 0 \quad (\text{仅可逆过程取等号})$$

如果将任意循环用无限多个微小循环代替, 那么类似地有

$$\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0 \quad \text{或} \quad \sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} \leq 0 \quad (\text{仅可逆过程取等号})$$

假设有如下循环: 系统经过不可逆过程 I 由状态 A 变化到状态 B, 然后经过可逆过程 R 由状态 B 变化到状态 A。由于第一步为不可逆过程, 因此整个循环仍然是一个不可逆循环, 因此

$$\left(\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_{I, A \rightarrow B} + \left(\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_{R, B \rightarrow A} < 0$$

又根据熵的定义, 有 $\left(\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_{R, B \rightarrow A} = S_A - S_B$

所以得出

$$S_B - S_A = \Delta S_{A \rightarrow B} > \left(\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_{I, A \rightarrow B}$$

最终对于任意过程，就有

$$\Delta S_{A \rightarrow B} \geq \sum_A^B \frac{\delta Q}{T} \quad (\text{Clausius 不等式})$$

此式为 **Clausius 不等式**，当且仅当可逆过程取等号，即可逆过程的热温商大于不可逆过程的热温商。如果一个过程的热温商小于熵变，那么该过程为不可逆过程；如果一个过程的热温商等于熵变，那么该过程为可逆过程。

对于微小的过程，Clausius 不等式可以表示为

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

Clausius 不等式的另一种简易证明方法：

从状态 1 到状态 2，考虑一个可逆过程 (R) 和不可逆过程 (I)，由热力学第一定律有

$$dU = \delta Q_R + \delta W_R = \delta Q_I + \delta W_I$$

移项，两边同除以热力学温度 T ，有

$$\frac{\delta Q_R}{T} - \frac{\delta Q_I}{T} = \frac{\delta W_I - \delta W_R}{T}$$

根据熵的定义 $dS = \frac{\delta Q_R}{T}$ ，又可逆过程做最大功，即 $-\delta W_R > -\delta W_I$ ，因而

$$dS - \frac{\delta Q_I}{T} = \frac{\delta W_I - \delta W_R}{T} > 0$$

对于一切过程（可逆的与不可逆的），有

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

熵增原理：对于绝热过程，有 $\delta Q = 0$ ，因此根据 Clausius 不等式有

$$dS \geq 0$$

即绝热过程中熵不可能减小。隔离系统也是绝热的，因此隔离系统的熵不可能减小。如果将与系统密切相关的部分（环境）包括在一起，当作一个隔离系统，则有

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

(iso 代表隔离系统，sys 代表系统，sur 代表环境)

绝热过程中，若过程是可逆的，则熵不变；反之过程如果是不可逆的，则熵就增大。一个隔离系统（必然绝热）如果发生了不可逆的过程，系统的熵就要增大。如果系统达到了平衡状态，其内的一切过程都是可逆的，因为对于一个已经达到平衡态的系统，不可能再进行自发的变化，否则与平衡的前提不符。

2.9 熵变的计算

对于理想气体, 其经历 pVT 变化后其熵变可以按照以下计算。根据热力学第一定律, 如果没有非体积功, 有

$$dU = \delta Q_r + \delta W = \delta Q_r - p dV$$

$$\delta Q_r = dU + p dV$$

$$dS = \frac{dU + p dV}{T}$$

又因为 $H = U + pV$, 因此 $dH = dU + p dV + V dp$, 故亦有

$$dS = \frac{dH - V dp}{T}$$

对于理想气体, $dU = nC_{V,m}dT$, $\frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$, 因此有

$$dS = nC_{V,m} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$$

积分得

$$\begin{aligned} \Delta S &= nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{p_1}{p_2} \end{aligned}$$

又考虑到 $C_{p,m} - C_{V,m} = R$ 且 $\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2 V_2}{p_1 V_1}$, 亦有

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{V,m} \ln \frac{p_2}{p_1} = nC_{V,m} \ln \frac{p_2 V_2^\gamma}{p_1 V_1^\gamma}$$

由上述公式可以知道, 对于恒容过程、恒压过程与恒温过程, 熵变为

$$\begin{aligned} (\Delta S)_V &= nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \\ (\Delta S)_p &= nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \\ (\Delta S)_T &= nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} \end{aligned}$$

对于可逆相变过程, 即在某一温度及平衡压力下 (过程恒温恒压) 进行的相变, 其熵变为

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

注意: 如果是不可逆相变过程, 需要设计可逆过程来计算熵变。

对于不同种类理想气体的混合过程, 假设用多块隔板在一个恒温的盒子里面分隔不同的气体, 各种气体的体积分别为 $V_1, V_1 \dots V_n$, 抽去所有的隔板, 相当于在等温条件下, 任何一种气体从原有的体积膨胀到所有气体的总体积, 那么有

$$\Delta_{\text{mix}} S = \sum_i \Delta_{\text{mix}} S_i = \sum_i nR \ln \frac{V_1 + V_2 + \dots + V_n}{V_i}$$

又因为 $\frac{V_i}{V_1+V_2+\dots+V_n} = x_i$, 因此

$$\Delta_{\text{mix}}S = -R \sum_i n_i \ln x_i$$

(理想气体的混合熵变)

考虑到 $x_i < 1$, 因此会有 $\Delta_{\text{mix}}S > 0$, 所以理想气体的等温混合过程的熵变大于零。

一般来说, 环境通常是大气或者很大的热源, 当系统与环境发生有限量的热量交换时, 仅引起环境温度与压力无限小的变化, 环境可认为无限接近于平衡状态。整个热交换过程对于环境而言是一个恒温的可逆过程。将环境与系统整体视为一个隔离系统, 有

$$Q_{\text{iso}} = Q_{\text{sys}} + Q_{\text{sur}} = 0 \quad \text{即} \quad Q_{\text{sur}} = -Q_{\text{sys}}$$

因此根据熵的定义, 环境的熵变为

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

2.10 Helmholtz 函数

根据熵增原理, 有

$$dS_{\text{sys}} + dS_{\text{sur}} = dS_{\text{sys}} + \frac{\delta Q_{\text{sur}}}{T_{\text{sur}}} \geq 0$$

在恒温恒容的条件下, 有 $T_{\text{sur}} = T_{\text{sys}} = T$, 如果外界不做非体积功, 即 $W_f = 0$ 的情况下, 有 (其中的 S 是系统的熵)

$$\delta Q_{\text{sur}} = -\delta Q_{\text{sys}} = -dU$$

$$dS - \frac{dU}{T} \geq 0$$

$$dU - TdS \leq 0$$

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

因此定义 **Helmholtz 函数**为 $A \stackrel{\text{def}}{=} U - TS$ 。Helmholtz 函数是一个状态函数。Helmholtz 函数可以判断等温等容无非体积功的过程是否能够自发发生, 其判据为

$$(dA)_{T,V,W_f=0} \leq 0 \quad \text{或} \quad (\Delta A)_{T,V,W_f=0} \leq 0 \quad \text{自发平衡}$$

对于恒温过程, Helmholtz 函数的增量为

$$\Delta A_T = \Delta U - T\Delta S = \Delta U - Q_r$$

又由热力学第一定律, 有 $\Delta U = Q_r + W_r$, 故

$$\Delta A = W_r$$

过程恒温进行时, 系统对外做最大功, 可逆功表示系统所具有的对外做功的能力。因此恒温过程中 Helmholtz 函数的变化代表了系统进行恒温变化过程中的做功能力。**此处的可逆功包括恒温可逆体积功与恒温可逆非体积功。**

如果过程不仅恒温, 而且恒容, 那么系统就不做体积功, 因此对于恒温恒压过程, Helmholtz 函数的变化代表了系统进行恒温恒压过程中对外做非体积功的能力。

2.11 Gibbs 函数

根据熵增原理, 有

$$dS_{\text{sys}} + dS_{\text{sur}} = dS_{\text{sys}} + \frac{\delta Q_{\text{sur}}}{T_{\text{sur}}} \geq 0$$

在恒温恒压的条件下, 有 $T_{\text{sur}} = T_{\text{sys}} = T$, 如果外界不做非体积功, 即 $W_f = 0$ 的情况下, 有 (其中的 S 是系统的熵)

$$\delta Q_{\text{sur}} = -\delta Q_{\text{sys}} = -dH$$

$$dS - \frac{dH}{T} \geq 0$$

$$dH - TdS \leq 0$$

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

因此定义 **Gibbs 函数** 为 $G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS$ 。Gibbs 函数是一个状态函数。Gibbs 函数可以判断等温等压无非体积功的过程是否能够自发发生, 其判据为

$$(dG)_{T,p,W_f=0} \leq 0 \quad \text{或} \quad (\Delta G)_{T,p,W_f=0} \leq 0 \quad \text{自发平衡}$$

在恒温恒压条件下, Gibbs 函数的变化为

$$\Delta G = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S = \Delta U - W_r(\text{体积}) + Q_r = W_{f,r}$$

因此, 恒温恒压过程中 Gibbs 函数的该变量表示系统所具有的对外做非体积功的能力。在恒温恒压无非体积功的过程中, Gibbs 函数不可能增加。

2.12 热力学第三定律

热力学第三定律规定了熵的基准。

温度降低趋于 0K 时 ΔH 与 ΔG 有趋近于相等的趋势, 即 $\Delta G - \Delta H = -T\Delta S \rightarrow 0 (T \rightarrow 0K)$, 因此, ΔS 为一个有限的值。H.W.Nernst 合理地假设温度趋于 0K 时, ΔH 与 ΔG 有公共的切线, 即

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p = 0$$

因此凝聚系统在恒温过程中的熵变, 随温度趋于 0K 而趋于 0, 即 Nernst 热定理

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \Delta_T S = 0$$

即温度趋于热力学温度 0K 的等温过程熵不变, 即该过程也是绝热过程。为了应用方便, Planck 作出如下假定: 0K 下凝聚态、纯物质的熵为零。

规定熵是相对于 $S^*(0K, \text{完美晶体}) = 0$ 为基准, 一定量的物质 B 在某一状态下的熵。而 1mol 物质在标准状态下, 温度 T 时的规定熵就是温度 T 时的标准摩尔熵 $S_m^\ominus(T)$ 。

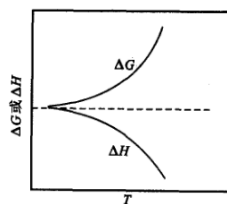


图 2.7: ΔG 和 ΔH 与温度的关系

2.13 热力学函数之间的关系

2.13.1 热力学函数的基本关系

五个热力学函数之间的关系

$$H = U + pV$$

$$A = U - TS$$

$$G = H + pV$$

当系统处于平衡状态且只做体积功时, 经过一个无限小的可逆过程到达邻近的一个平衡态, 根据热力学第一定律和热力学第二定律, 有

$$dU = \delta Q - pdV \quad dS = \frac{\delta Q_R}{T}$$

因此可以推出

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad (\text{热力学基本方程})$$

以上为热力学基本方程, 其应用条件为: **系统处于平衡状态且只做体积功, 应用不受可逆与否的限制**。由热力学基本方程, 可以得到以下关系式

$$\begin{aligned} T &= \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p \\ p &= - \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \\ V &= \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T \\ S &= - \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \end{aligned}$$

注意: **独立变量不能随意选取**, 必须是 $U = U(S, V)$, $H = H(S, p)$, $A = A(T, V)$, $G = G(T, p)$ 。

2.13.2 Maxwell 关系

如果热力学函数的二阶混合偏导数都连续, 那么根据二阶混合偏导数与求导顺序无关, 则有以下关系式即 **Maxwell 关系**成立

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_S &= - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \\ \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S &= \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T &= \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \\ \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T &= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\end{aligned}\quad (\text{Maxwell 关系})$$

记忆方法：Maxwell 关系式有如下形式

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_{\bar{x}} = \left(\frac{\partial \bar{y}}{\partial \bar{x}}\right)_y}$$

其中 x 和 \bar{x} , y 和 \bar{y} 称为共轭变量, 因为两者相乘后得到的量纲为能量, 比如 T 与 S , p 与 V 。当偏导数内同时出现 T 和 V 时该偏导数要添加一负号。

Maxwell 关系更加深入的含义: 在 T - S 平面和 p - V 平面上都能描述循环过程, 对于内能有 $\oint dU = 0$, 从而 $\oint p dV = \oint T dS$, 因而

$$\iint dp dV = \iint dT dS$$

即循环过程做功与吸热相等。引入 Jacobi 行列式, 上式可改写为

$$\iint dp dV = \iint dp dV \frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)}$$

比较得到

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(p, V)} = 1$$

从而有 (Jacobi 行列式的性质, 易证)

$$\frac{\partial(T, S)}{\partial(x, y)} = \frac{\partial(p, V)}{\partial(x, y)}$$

只需将 (x, y) 分别以 $(T, p), (T, V), (p, S), (S, V)$ 代替就可以得到 Maxwell 关系式。

Jacobi 行列式定义为

$$\frac{\partial(z, w)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial w}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial w}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix}$$

特殊地有

$$\frac{\partial(z, y)}{\partial(x, y)} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \\ \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial y}{\partial y}\right)_x \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y & \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \\ 0 & 1 \end{vmatrix} = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y$$

2.14 pVT 变化中热力学函数的变化

热力学能的变化

按照 $U = U(T, V)$ 有

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

根据热力学基本关系式 $dU = TdS - pdV$ ，在恒温情况下两边对 V 求导于是有

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

考虑Maxwell 关系还有热容的定义，最终得到

$$dU = nC_{V,m}dT + \left[T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right]dV$$

焓的变化

按照 $H = H(T, p)$ ，证明方法类似，最终有

$$dH = nC_{p,m}dT + \left[-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V\right]dp$$

熵的变化

按照 $S = S(T, V)$ 有

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

又

$$dS = \frac{\delta Q_V}{T} = \frac{nC_{V,m}dT}{T}$$

最终得

$$dS = \frac{nC_{V,m}}{T}dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV$$

若按照 $S = S(T, p)$ ，同样可以类似得到

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

Gibbs-Helmholtz 公式

根据 $dG = -SdT + Vdp$ 有

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

从而有

$$\left[\frac{\partial \frac{\Delta G}{T}}{\partial T}\right]_p = \frac{T\Delta S - \Delta G}{T^2}$$

即

$$\left[\frac{\partial \frac{\Delta G}{T}}{\partial T}\right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

(Gibbs-Helmholtz 公式)

2.15 相变

可逆相变：系统状态处于相图上气液平衡线、气固平衡线和液固平衡线，包括亚稳平衡线上时满足相平衡条件。

不可逆相变：不在相平衡条件下进行的相变。计算不可逆相变过程中热力学函数的变化需要设计过程使起经过可逆相变过程进行计算。

Clapeyron-Clausius 方程

对于**单元系统的相平衡**，温度与压力存在一定关系。

恒温恒压下，假如一个纯物质的系统有 α, β 两相共存，有 dn 物质从 α 相进入 β 相，那么 Gibbs 函数的变化为

$$dG_{T,p,W'=0} = [G_m(\beta) - G_m(\alpha)]dn$$

又满足相平衡条件，为可逆过程， $dG_{T,p,W'=0} = 0$ ，从而

$$G_m(\beta) = G_m(\alpha)$$

相平衡过程中始终为可逆过程，Gibbs 自由能始终相等，因而

$$dG_m(\beta) = dG_m(\alpha)$$

利用**热力学函数基本关系**，有

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

在相变过程中 $\Delta_{\text{trs}}S_m = \Delta_{\text{trs}}H_m/T$ ，得到

$$\boxed{\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}}H_m}{T\Delta_{\text{trs}}V_m}} \quad (\text{Clapeyron-Clausius 方程})$$

对于有气相参与的相平衡，液体和固体体积相比气体体积小很多， $\Delta_{\text{trs}}V_m \approx V_m(\text{g})$ 。记 p^* 为饱和蒸气压，若气体满足理想气体状态方程，即 $V_m = RT/p^*$ ， $\Delta_{\text{trs}}H_m$ 随温度变化不大，那么 Clapeyron-Clausius 方程进一步化为

$$\frac{dp^*}{dT} = \frac{\Delta_{\text{trs}}H_m p^*}{RT^2}$$

积分得到

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

此处的 trs 通常指升华或蒸发。

Chapter 3

多组分系统热力学

3.1 偏摩尔量

对于一个均相的含有 K 个组分的系统，广延性质可写为一下函数关系

$$X = X(T, p, n_1, n_2, \dots, n_K)$$

因而其全微分为

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{p, n_C} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p} \right)_{T, n_C} dp + \sum_{B=1}^K \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C} dn_B$$

定义偏摩尔量为当 T, p, n_C 恒定时，某一广延性质 X 对 n_B 的偏导数

$$X_B \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\partial X}{\partial n_B} \right)_{p, T, n_C} \quad (\text{偏摩尔量})$$

此处 n_B 代表任何一个组分， n_C 代表除了 B 以外的任何组分。

从而广延性质 X 的全微分可写作

$$dX = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{p, n_C} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p} \right)_{T, n_C} dp + \sum_{B=1}^K X_B dn_B$$

广延性质 X 为 $T, p, n_1, n_2, \dots, n_K$ 的函数，因而偏摩尔量 X_B 亦为 $(T, p, n_1, n_2, \dots, n_K)$ 的函数。若以摩尔分数 x_B 代替物质的量，则其均为 $(T, p, x_1, x_2, \dots, x_{K-1})$ 的函数。此处没有 x_K 是因为摩尔分数满足归一化条件， x_K 可以由其他值算出

$$x_K = 1 - \sum_{B=1}^{K-1} x_B$$

X 是广延性质，物质的量 n_B 也是广延性质，两个广延性质相除得到强度性质，因而偏摩尔量 X_B 为强度性质。

均相多组分系统可以视为在恒温恒压条件下各组分混合而成，因而广度性质可以用偏摩尔量表示为

$$X = \sum_{B=1}^K n_B X_B \quad (\text{偏摩尔量集合公式})$$

Gibbs-Duhem 方程

对偏摩尔量集合公式进行微分，得到

$$dX = \sum_{B=1}^K (n_B dX_B + X_B dn_B)$$

与上文的全微分对比可以得到

$$\boxed{\sum_{B=1}^K n_B dX_B = \left(\frac{\partial X}{\partial T} \right)_{p, n_C} dT + \left(\frac{\partial X}{\partial p} \right)_{T, n_C} dp} \quad (\text{Gibbs-Duhem 方程})$$

如果 X 随温度、压力变化不大可以忽略或者温度和压力恒定，则 Gibbs-Duhem 方程可以化作

$$\sum_{B=1}^K n_B dX_B = 0$$

或者以摩尔分数表示

$$\sum_{B=1}^K x_B dX_B = 0$$

3.2 化学势

对于均相多组分系统，定义**化学势** μ_B 为偏摩尔吉布斯函数 G_B

$$\boxed{\mu_B \stackrel{\text{def}}{=} G_B = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C}}$$

因而有

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_C} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_C} dp + \sum_{B=1}^K \mu_B dn_B$$

当 $dn_B = 0$ 时，与**热力学基本方程**对比得到

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_C} = -S \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_C} = V$$

再根据热力学函数之间的关系得到均相多组分系统的热力学基本方程为

$$\begin{aligned} dU &= TdS - pdV + \sum_{B=1}^K \mu_B dn_B \\ dH &= TdS + Vdp + \sum_{B=1}^K \mu_B dn_B \\ dA &= -SdT - pdV + \sum_{B=1}^K \mu_B dn_B \\ dG &= -SdT + Vdp + \sum_{B=1}^K \mu_B dn_B \end{aligned}$$

$$0 = SdT - Vdp + \sum_{B=1}^K n_B d\mu_B \quad (\text{Gibbs-Duhem 方程})$$

考虑到热力学函数都可以写为

$$U = (S, V, n_1, n_2, \dots, n_K)$$

$$H = (S, p, n_1, n_2, \dots, n_K)$$

$$A = (T, V, n_1, n_2, \dots, n_K)$$

$$G = (T, p, n_1, n_2, \dots, n_K)$$

其全微分为

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_B} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_B} dV + \sum_{B=0}^K \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_C} dn_B$$

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{p, n_B} dS + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_{S, n_B} dp + \sum_{B=0}^K \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S, p, n_C} dn_B$$

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_{V, n_B} dT + \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_{T, n_B} dV + \sum_{B=0}^K \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_C} dn_B$$

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{p, n_B} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T, n_B} dp + \sum_{B=0}^K \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_C} dn_B$$

与热力学基本方程对比可得

$$\boxed{\mu_B = \left(\frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_C} = \left(\frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S, p, n_C} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_C} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_C}}$$

以上四个偏微分都表示化学势，但只有 $(\partial G / \partial n_B)_{T, p, n_C}$ 是偏摩尔量（**偏摩尔量的前提是恒温恒压， n_C 不变！**）

对于多相多组分系统，只要每一个相是均匀的，整个系统的广延性质 X 仍可以表示为各相的广延性质之和。若相的总数为 π ，那么

$$X = \sum_{\alpha=1}^{\pi} X^{(\alpha)}$$

而对于每一相，都有

$$X^{(\alpha)} = \sum_{B=1}^K X_B^{(\alpha)}$$

因此对于多组分多相系统，假设系统各相温度、压力均相同，热力学基本方程为

$$dU = TdS - pdV + \sum_{\alpha=1}^{\pi} \sum_{B=1}^K \mu_B^{(\alpha)} dn_B^{(\alpha)}$$

$$dH = TdS + Vdp + \sum_{\alpha=1}^{\pi} \sum_{B=1}^K \mu_B^{(\alpha)} dn_B^{(\alpha)}$$

$$\begin{aligned}
dA &= -SdT - pdV + \sum_{a=1}^{\pi} \sum_{B=1}^K \mu_B^{(\alpha)} dn_B^{(\alpha)} \\
dG &= -SdT + Vdp + \sum_{a=1}^{\pi} \sum_{B=1}^K \mu_B^{(\alpha)} dn_B^{(\alpha)} \\
0 &= SdT - Vdp + \sum_{a=1}^{\pi} \sum_{B=1}^K n_B^{(\alpha)} d\mu_B^{(\alpha)} \quad (\text{Gibbs-Duhem 方程})
\end{aligned}$$

3.3 平衡条件

根据Clausius 不等式有（仅当可逆过程取等号）

$$TdS - \delta Q \geq 0$$

根据热力学第一定律有

$$\delta Q = dU + pdV$$

再根据热力学函数之间的关系，于是可以得出以下不等式（仅当可逆过程取等号）

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

与多组分多相的热力学基本方程进行比较有

$$\sum_{a=1}^{\pi} \sum_{B=1}^K \mu_B^{(\alpha)} dn_B^{(\alpha)} \leq 0$$

使用条件：封闭系统，只做体积功，相变化和化学变化。等于 0 为可逆过程，小于 0 为不可逆过程。

因此也有（下标代表不变的量）

$$dU_{S,V} = dH_{S,p} = dA_{T,V} = dG_{T,p} = \sum_{a=1}^{\pi} \sum_{B=1}^K \mu_B^{(\alpha)} dn_B^{(\alpha)} \leq 0$$

3.4 气体混合物的化学势

单组分理想气体化学势

对于单组分的理想气体，有

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial}{\partial p} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{T,p,n_C} \right]_T = \frac{\partial}{\partial n} \left[\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T \right]_{T,p,n_C} = \left(\frac{\partial V}{\partial n}\right)_{T,p,n_C} = V_m$$

积分可得

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right) \quad (\text{单组分理想气体化学势})$$

多组分理想气体化学势

对于多组分理想气体混合物，由 Dalton 分压定律 $p_B = p x_B$ ，从而有

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln \left(\frac{p_B}{p^\ominus} \right) = \mu^\ominus(T) + RT \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right) + RT \ln x_B$$

对于压力为 p 的纯理想气体 B，记纯物质化学势为 μ^* ，即

$$\mu^*(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln \left(\frac{p}{p^\ominus} \right)$$

从而有

$$\mu(T, p) = \mu^*(T, p) + RT \ln x_B \quad (\text{多组分理想气体化学势})$$

单组分实际气体化学势

对于实际气体，定义逸度因子 γ 对压力进行校正，定义逸度 $f = \gamma p_{\text{re}}$ ，相当于校正过的压力，从而有

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln \left(\frac{f}{p^\ominus} \right) \quad (\text{单组分实际气体化学势})$$

多组分实际气体化学势

对于实际气体，其中一组分 B 的逸度为 f_B ，从而化学势为

$$\mu(T, p) = \mu^\ominus(T) + RT \ln \left(\frac{f_B}{p^\ominus} \right) \quad (\text{多组分实际气体化学势})$$

3.5 稀溶液的经验定律

3.5.1 Raoult 定律

定温下，在稀溶液中，溶剂的蒸气压等于纯溶剂蒸气压 p_A^* 乘以溶液中溶剂的摩尔分数 x_A ，即

$$p_A = p_A^* x_A \quad (\text{Raoult 定律})$$

也可以表示为溶剂蒸气压的降低值等于纯溶剂蒸气压之比乘以溶质的摩尔分数，即

$$\Delta p = p_A^* x_B$$

注意：1) 溶质为难挥发溶质；2) 计算溶剂物质的量时，摩尔质量应为气态时的摩尔质量，不论其液相分子是否缔合。

3.5.2 Henry 定律

在一定温度和平衡状态下, 气体在液体里的溶解度 (用物质的量分数 x_B 表示) 与该气体的平衡分压 p_B 成正比, 即

$$\boxed{p_B = k_{x,B} x_B} \quad (\text{Henry 定律})$$

对于稀溶液, 可进行简化

$$p_B = k_{x,B} x_B = k_{x,B} \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx k_{x,B} \frac{n_B}{n_A} = k_{x,B} \frac{M_A n_B}{m_A} = \boxed{k_{m,B} m_B}$$

或者

$$p_B = k_{x,B} x_B = k_{x,B} \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx k_{x,B} \frac{n_B}{n_A} = k_{x,B} \frac{V_{m,A} n_B}{V_A} = \boxed{k_{c,B} c_B}$$

Henry 定律的适用条件: 1) 使用 Henry 定律时, 气相和溶液中溶质的分子形态要相同; 2) 溶液越稀, 越满足 Henry 定律。

3.6 理想液态混合物的化学势

理想液态混合物: 混合物中任一组分在任意浓度范围内都遵循 Raoult 定律。

微观角度: 理想液体混合物中各组分的分子大小及作用力彼此近似或者相等, 一种组分被另一种组分分子取代时没有能量变化及空间变化, 各组分混合时没有焓变和体积变化, 即 $\Delta_{\text{mix}} H = 0, \Delta_{\text{mix}} V = 0$ 。

对于理想气体混合物, Raoult 定律和 Henry 定律没有区别。

理想液态混合物组分的化学势

当理想液态混合物和其组分平衡时, 混合物中某一组分 B 的化学势和气相中该物质化学势相等, 即

$$\mu_B(l) = \mu_B(g)$$

对于蒸气, 认为是理想气体的混合物, 有

$$\mu_B(g) = \mu_B^\ominus(g) + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus}$$

理想液体混合物的任一组分满足 Raoult 定律 $p_B = p_B^* x_B$, 于是

$$\mu_B(l) = \mu_B^\ominus(g) + RT \ln \frac{p_B^*}{p^\ominus} + RT \ln x_B$$

对于纯液体

$$\mu_B^*(l) = \mu_B(g) = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B^*}{p^\ominus}$$

从而得到

$$\boxed{\mu_B(l) = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B} \quad (\text{理想液态混合物任一组分化学势})$$

理想液态混合物熵变

对 $\mu_B(l) = \mu_B^*(l) + RT \ln x_B$ 关于 T 求偏导

$$\left(\frac{\partial \mu_B}{\partial T} \right)_{p, n_C} = \left(\frac{\partial \mu_B^*}{\partial T} \right)_p + R \ln x_B$$

即

$$S_{m,B}^* - S_B = -R \ln x_B$$

从而有

$$\Delta_{\text{mix}} S = \sum_B (n_B S_B - n_B S_{m,B}) = -R \sum_B n_B \ln x_B$$

3.7 理想稀溶液的化学势

理想稀溶液：溶剂服从 Raoult 定律溶质服从 Henry 定律的溶液。

对于溶质，服从 Henry 定律，平衡时有 $p_B = k_{x,B} x_B$ ，其化学势为

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{k_{x,B}}{p^\ominus} + RT \ln x_B$$

记 $\mu_B^* = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{k_{x,B}}{p^\ominus}$ ，即 $x_B = 1$ 时满足 Henry 定律的假想态（不存在此状态）的化学势

$$\mu_B = \mu_B^* + RT \ln x_B$$

若 Henry 定律写作 $p_B = k_{m,B} m_B$ ，其化学势为

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{k_{m,B} m^\ominus}{p^\ominus} + RT \ln \frac{m}{m^\ominus}$$

记 $\mu_B^\square = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{k_{m,B} m^\ominus}{p^\ominus}$ ，即 $m_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时满足 Henry 定律的假想态的化学势

$$\mu_B = \mu_B^\square + RT \ln \frac{m}{m^\ominus}$$

若 Henry 定律写作 $p_B = k_{c,B} c_B$ ，其化学势为

$$\mu_B = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{p_B}{p^\ominus} = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{k_{c,B} c^\ominus}{p^\ominus} + RT \ln \frac{c}{c^\ominus}$$

记 $\mu_B^\triangle = \mu_B^\ominus + RT \ln \frac{k_{c,B} c^\ominus}{p^\ominus}$ ，即 $c_B = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时满足 Henry 定律的假想态的化学势

$$\mu_B = \mu_B^\triangle + RT \ln \frac{c}{c^\ominus}$$

3.8 稀溶液的依数性

依数性即依赖数量之性质，只取决于溶质分子的数量。

凝固点降低

假定溶质和溶剂之间不形成固溶体，假设压力恒定为 p ，纯溶剂的凝固点为 T_f^* ，溶液的凝固点为 T_f ，液相与固相平衡，此时凝固点为 T 有

$$\mu_{A(l)}(T, p, x_A) = \mu_{A(s)}(T, p)$$

溶液摩尔分数发生微小改变 dx_A ，凝固点变为 $T + dT$ ，有

$$\mu_{A(l)} + d\mu_{A(l)} = \mu_{A(s)} + d\mu_{A(s)}$$

即

$$d\mu_{A(l)} = d\mu_{A(s)}$$

将全微分展开（恒定压力， dp 项为 0）

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial T} \right)_{p, x_A} dT + \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x_A} \right)_{p, T} dx_A &= \left(\frac{\partial \mu_{A(s)}}{\partial T} \right)_p dT \\ -S_A dT + \left(\frac{\partial \mu_{A(l)}}{\partial x_A} \right)_{p, T} dx_A &= -S_{m, A} dT \end{aligned}$$

考虑理想稀溶液 $\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A$ ，上式进一步化为

$$-S_{A(l)} dT + \frac{RT}{x_A} dx_A = -S_{m, A(s)} dT$$

即

$$\frac{RT}{x_A} dx_A = S_{A(l)} dT - S_{m, A(s)} dT$$

对于恒温恒压可逆相变， $S_{A(l)} - S_{m, A(s)} = (H_{A(l)} - H_{m, A(s)})/T$ ，从而

$$\frac{RT}{x_A} dx_A = \frac{H_{A(l)} - H_{m, A(s)}}{T} dT = \frac{\Delta H_{m, A}}{T} dT$$

稀溶液中 $\Delta H_{m, A}$ 近似视作纯物质的摩尔熔化热 $\Delta_{\text{fus}} H_m^*$ ，于是

$$\frac{dx_A}{x_A} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m^*}{RT^2} dT$$

将 x_A 从 1 积分到 x_A ，凝固点 T 从 T_f^* 变化到 T_f

$$\int_1^{x_A} \frac{dx_A}{x_A} = \int_{T_f^*}^{T_f} \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m^*}{RT^2} dT$$

温度变化不大， $\Delta_{\text{fus}} H_m^*$ 视为与温度无关，得到

$$\ln x_A = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m^*}{R} \left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right)$$

一般稀溶液 $x_B = 1 - x_A$ 较小, 由 Maclaurin 展开, $\ln x = x + o(x)$, 从而

$$\ln x_A = \ln(1 - x_B) \approx -x_B = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m^*}{R} \left(\frac{1}{T_f^*} - \frac{1}{T_f} \right) = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m^*}{R} \frac{T_f - T_f^*}{T_f T_f^*}$$

记凝固点的降低为 $\Delta T_f = T_f^* - T_f$, 从而

$$\Delta T_f = \frac{RT_f T_f^*}{\Delta_{\text{fus}} H_m^*} x_B$$

一般凝固点变化不大, $T_f \approx T_f^*$, 对于稀溶液, 溶剂的物质的量远大于溶质, $n_A \gg n_B$, 从而

$$\Delta T_f = \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_m^*} \frac{n_B}{n_A + n_B} \approx \frac{R(T_f^*)^2}{\Delta_{\text{fus}} H_m^*} \frac{n_B}{n_A} = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{fus}} H_m^*} \frac{n_B}{W_A} = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{fus}} H_m^*} m_B$$

即

$$\Delta T_f = k_f m_B \quad \text{其中} \quad k_f = \frac{R(T_f^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{fus}} H_m^*} \quad (\text{凝固点降低})$$

凝固点降低常数 k_f 仅与溶剂性质有关。

沸点升高

与凝固点下降的处理方法类似, 最终得到

$$\Delta T_b = k_b m_B \quad \text{其中} \quad k_b = \frac{R(T_b^*)^2 M_A}{\Delta_{\text{vap}} H_m^*} \quad (\text{沸点升高})$$

沸点升高常数 k_b 仅与溶剂性质有关。

渗透压

在半透膜两边放不同浓度的溶液, 液面会出现高度差, 该高度差产生的压强为渗透压, 即阻止溶剂分子渗透所需加的最小压力, 即 $\Pi = p_2 - p_1$ 。

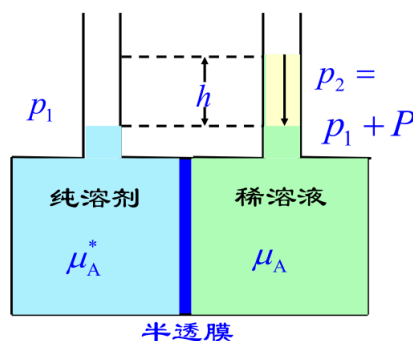


图 3.1: 渗透压

在相同温度和压力下，纯溶剂和稀溶液的化学势可以表示为

$$\mu_A = \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A}{p^\ominus} \quad \mu_A^* = \mu_A^\ominus + RT \ln \frac{p_A^*}{p^\ominus}$$

在一定温度下达到渗透平衡时，有

$$\mu_A^* = \mu_A + \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial p} \right)_T dp = \mu_A + \int_{p_1}^{p_2} V_A dp$$

假设溶剂的偏摩尔体积不随压力变化且等于其摩尔体积，那么有

$$\mu_A^* = \mu_A + V_A(p_2 - p_1) \approx \mu_A + V_{m,A} \Pi$$

于是得到

$$\Pi V_{m,A} = RT \ln x_A = -RT \ln(1 - x_B) \approx RT x_B \approx RT \frac{n_B}{n_A}$$

最终得到

$$\boxed{\Pi V = n_B RT} \quad (\text{van't Hoff 公式})$$

van't Hoff 公式只适用于稀溶液。