

3E 自由能

衡量绝热系统中的变化是否自发可以用熵,那么衡量其它系统中的变化是否自发应当用什么状态函数呢?你也许在普通化学中的学习中简单了解过自由能的概念,那么它到底为何如此定义,并被用作自发变化的判据呢?

3E.1 Helmholtz自由能

热力学第二定律要求自发和可逆变化满足 $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$,而热力学第一定律表明 $dU = \delta Q + \delta W$.可以想见,如果我们把这两个式子联系在一起,就可以导出一些新的结论.

Derivation.

设系统从温度为 T_{env} 的热源吸热 δQ ,根据热力学第二定律有

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_{env}}$$

由热力学第一定律

$$dU = \delta Q + \delta W$$

可知

$$\delta W \geq dU - T_{env}dS$$

如果保持系统温度恒定为 T_{env} ,对上式积分可得

$$W \geq \Delta U - T_{env}\Delta S$$

于是,定义

$$A = U - TS$$

就有

$$W \geq \Delta A$$

如果过程是等容的且不做非体积功,就有 $W = 0$,此时有

$$\Delta A \leq 0$$

Definition 3E.1.1 Helmholtz自由能¹

定义系统的Helmholtz自由能 $A = U - TS$,亦称功函.

¹近来根据IUPAC的规定应当称为Helmholtz能,但由于历史原因称Helmholtz自由能的仍不在少数,后面的Gibbs自由能同理.

Theorem 3E.1.2 Helmholtz自由能用于自发过程的判据

根据我们前面的推导,可知等温(由于 U, T, S 都是状态函数,其实只需始态,终态的温度和环境温度一致即可)过程中,一个封闭系统能做的最大功等于其Helmholtz自由能的减少值.

系统在等温等容且没有做非体积功的情况下有

$$\Delta A \leq 0$$

即等温等容的系统中的自发变化总是朝向Helmholtz自由能减少的方向进行,直至减小至允许的最小值,达到平衡为止.

你可以将上述判据与熵增加原理进行对比,从而发现两者的相似性,即都是判断在某种限制条件下的系统中自发变化的方向.

3E.2 Gibbs自由能

Gibbs自由能的定义

我们已经提到化学反应中更常见的是恒压条件下的变化.在这样的系统里,自发变化的判据可以类似地通过如下方式推导.

Derivation.

将功 δW 写成两部分,即体积功 $\delta W_e = -p_e dV$ 和非体积功 δW_f .于是

$$\delta W_e + \delta W_f \geq dU - T_{env} dS$$

即

$$\delta W_f \geq dU - T_{env} dS + p_e dV$$

如果保持系统温度恒定为 T_{env} ,压强恒定为 p_e ,就有

$$W_f \geq \Delta(U + p_e V - T_{env} S)$$

定义

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

就有

$$W_f \geq \Delta G$$

如果过程等温等压且不做非体积功,就有 $W_f = 0$,此时有

$$\Delta G \leq 0$$

Definition 3E.2.1 Gibbs自由能

定义系统的Gibbs自由能 $G = H - TS$.

Theorem 3E.2.2 Gibbs自由能用于自发过程的判据

等温等压过程中,一个封闭系统能做的最大非体积功等于其Gibbs自由能的减少值.

系统在等温等压且没有做非体积功的情况下有

$$\Delta G \leq 0$$

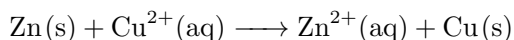
即等温等压的系统中的自发变化总是朝向Gibbs自由能减少的方向进行,直至减小至允许的最小值,达到平衡为止.

一个非膨胀功的典型例子是等温等压的可逆电池反应中,非膨胀功即电功,故

$$\Delta G = -nFE$$

其中 n 是反应转移电子的物质的量, F 为Faraday常数, E 是电池的电动势².

系统在某一过程中是否做非膨胀功是与路径相关的.例如考虑置换反应



如果把这个反应放在电池中进行,那么就做电功;如果放在烧杯中直接进行反应,那么就不做非膨胀功.显然,后者放出的热会更多.然而,Gibbs自由能是状态函数,它不与具体过程相关, ΔG 只给出了获取非膨胀功的上限,却并不会指出具体方式.

²这些概念将在学习电化学时详细地解释