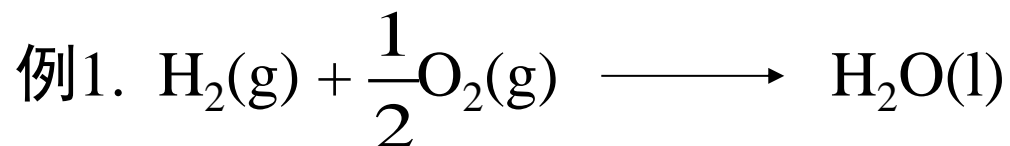


# 第三章 热力学第二定律

## Chapter 3 The Second Law of Thermodynamics

1. 不违背第一定律的事情是否一定能成功呢？



$$\Delta_r H_m^\ominus (298\text{K}) = -286 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

加热，不能使之反向进行。

例2. 25 °C及 $p^\ominus$ 下， $\text{H}^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 极易进行，

但最终 $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2\cdot\text{dm}^{-6}$ ，即反应不进行到底。

2. 第二定律的任务：方向，限度

## § 3-1 自发过程的共同特征

### 一、自发过程的方向和限度

1. 自发过程(spontaneous process): 在一定环境条件下, 无需外力, 系统中自动发生的过程。反之, 需要依靠外力方能发生的过程为非自发过程。通常所说的“过程方向”即是指自发过程的方向。

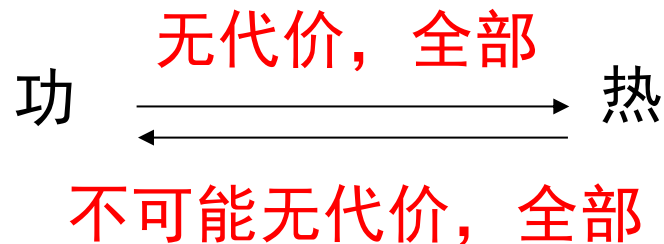
举例: ① 气流: 高压  $\longrightarrow$  低压

② 传热: 高温  $\longrightarrow$  低温

③ 扩散: 高浓度  $\longrightarrow$  低浓度

④ 反应:  $\text{HCl} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

## 2.具有普遍意义的过程：热功转换的不等价性



- ①  $W \rightleftharpoons Q$  不等价，是长期实践的结果。
- ② 不是  $Q \rightarrow W$  不可能，而是热全部变功必须付出代价(系统和环境)，若不付代价只能部分变功

## 二、自发过程的共同特征

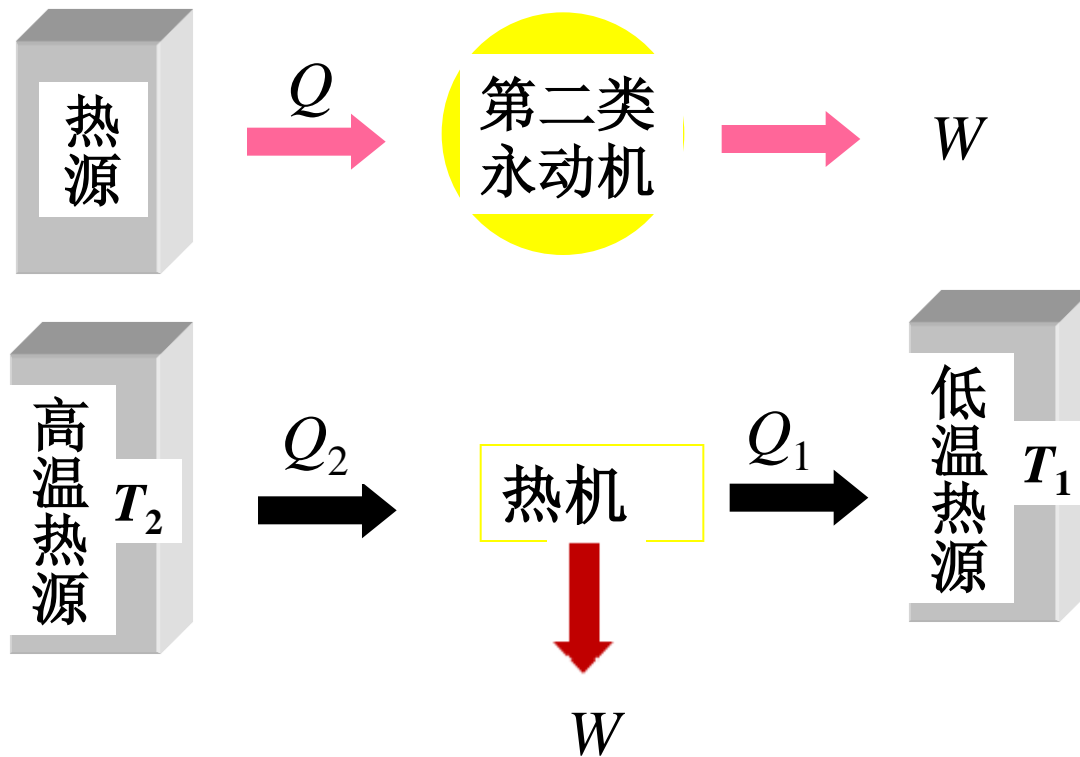
**(General character of spontaneous process)**

- (1) 自发过程单向地朝着平衡。
- (2) 自发过程都有作功本领。
- (3) 自发过程都是不可逆的。

## 3-2 热力学第二定律

### The Second Law of Thermodynamics

1. Kelvin 说法 (1851年): 第二类永动机不可能



2. 用途: 解决可能性(方向)

## § 3—3 Carnot 循环和 Carnot 定理

➤ 关于热机(循环)效率

### 一、Carnot循环的效率(Efficiency of Carnot Cycle)

1. 任意热机(cycle)的效率:

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2}$$

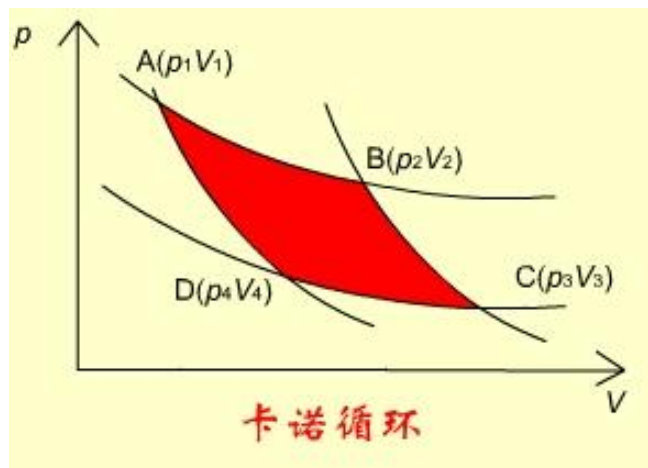
2. Carnot cycle的效率:

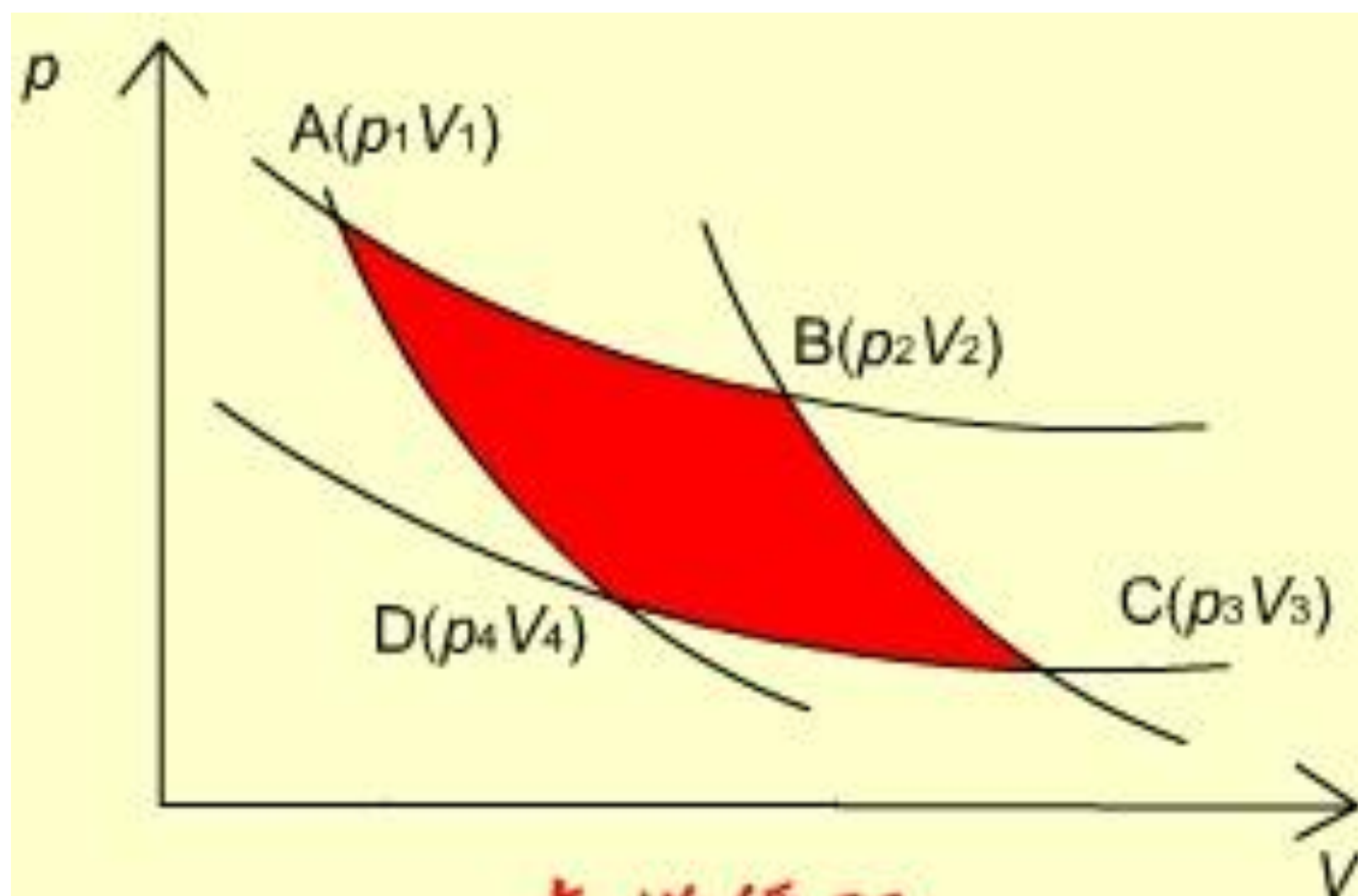
➤ Carnot cycle: 理想气体

➤ 可逆循环的效率:

$$\eta_{\text{carnot}} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$$\eta_r = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$





卡诺循环

## 二、Carnot 定理

➤ 定理：

$$\eta \leq 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad \left( \begin{array}{l} < \text{ ir cycle} \\ = \text{ r cycle} \end{array} \right)$$

(1) 意义： $\eta$ 的极限

提高 $\eta$ 的根本途径

(2) Carnot定理的理论意义：

## § 3—4 熵 (Entropy)

### 一、熵函数的发现 (Discovery of entropy)

$$\eta \leq 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad \left( \begin{array}{l} < \text{ir cycle} \\ = \text{r cycle} \end{array} \right)$$

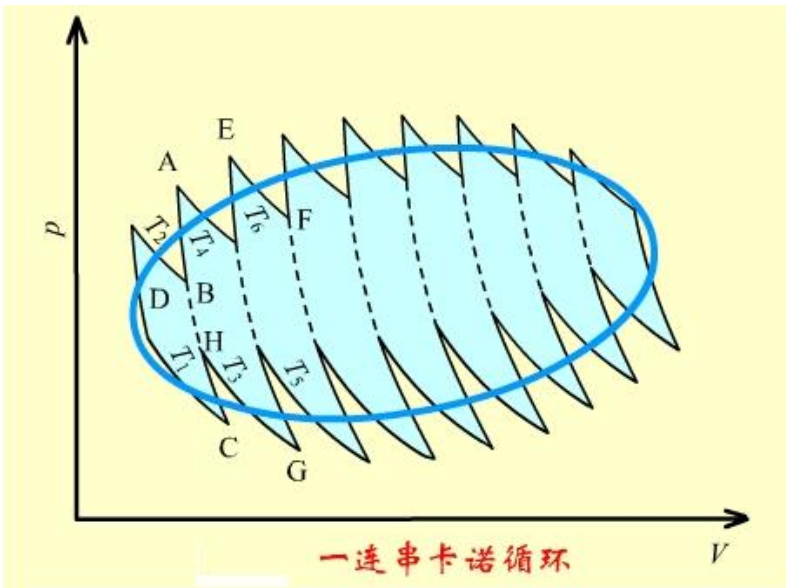
即

$$1 + \frac{Q_1}{Q_2} \leq 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0$$

➤ 对两个热源间的可逆循环：热温商之和等于0

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

➤ 对任意可逆循环(许许多多多个热源):



(1) 可用许多小Carnot循环之和近似。(封闭折线)

(2) 当小Carnot循环无限多( $\delta Q_r \rightarrow 0$ )时便成为此循环。

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

$$\lim_{\delta Q_r \rightarrow 0} \sum \frac{\delta Q_r}{T} = 0$$

(任意可逆循环)

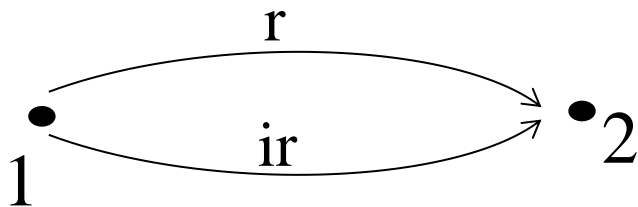
即

$$\oint \frac{\delta Q_r}{T} = 0$$

$\frac{\delta Q_r}{T}$  必是某个函数的全微分( $\because$ 只有全微分的积分才与路径无关)。Clausius令该函数为S(熵):

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T} \quad \Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} \quad \text{熵的定义}$$

(1) 条件: reversible process only



$$\Delta S_r = \Delta S_{ir} = S_2 - S_1 \left\{ \begin{array}{l} = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} \\ \neq \sum \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{ir} \end{array} \right.$$

(2)  $S$ 是容量性质,  $J \cdot K^{-1}$

## 二、热力学第二定律的数学表达式

### (Mathematical expression of The Second Law)

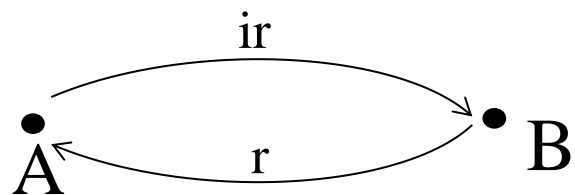
对两个热源间的不可逆循环：热温商之和小于0

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

对任意不可逆循环：

$$\sum \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{ir}} < 0$$

对不可逆循环  $A \xrightarrow{\text{ir}} B \xrightarrow{\text{r}} A$



上式为

$$\sum_A^B \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{ir}} + \sum_B^A \frac{\delta Q_r}{T} < 0$$

$$\sum_A^B \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{ir}} + \Delta_B^A S < 0$$

$$\Delta_A^B S > \sum_A^B \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{ir}}$$

$$\Delta S \geq \sum \frac{\delta Q}{T} \quad \left( \begin{array}{c} > \text{ir} \\ = \text{r} \end{array} \right)$$

Clausius Inequality

(1) 意义：在不可逆过程中系统的熵变大于过程的热温商，在可逆过程中系统的熵变等于过程的热温商。即系统中不可能发生熵变小于热温商的过程。

是一切非敞开系统的普遍规律。

(2) T是环境温度：当使用其中的“=”时，可认为T是系统温度。

(4) 用途：判断过程性质

$$\Delta S \begin{cases} > \sum \frac{\delta Q}{T} & \text{ir 不可逆过程} \\ = \sum \frac{\delta Q}{T} & \text{r 可逆过程} \\ < \sum \frac{\delta Q}{T} & \text{不可能} \end{cases}$$

## § 3—5 熵增加原理

### (The principle of entropy increment)

1. 用Clausius Inequality判据过程的利弊：

2. 对绝热系统： $\Delta S \geq 0$   $\left[ \begin{array}{l} > \text{ir} \\ = \text{r} \end{array} \right]$

意义：绝热系统的熵不可能减少(熵增加原理)

并没有明确解决方向问题：ir不一定自发

### 3.对孤立系统:

$$\Delta S \geq 0 \quad \left[ \begin{array}{l} > \text{自发} \\ = \text{可逆} \end{array} \right] \quad \begin{array}{l} \text{方向} \\ \text{限度} \end{array}$$

意义：孤立系统中进行的过程永远朝着S增加的方向，限度是 $S_{\max}$  ——熵判据  
(entropy criterion)

### 4.孤立系统的划定:

$$\Delta S_{\text{孤}} = \Delta S + \Delta S_{\text{环}}$$

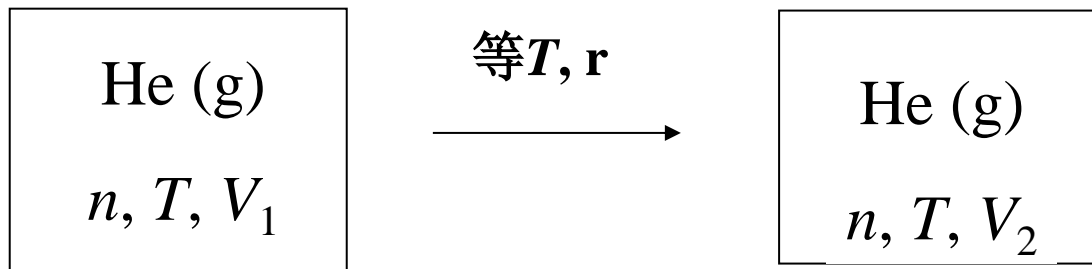
## § 3-6 熵变的计算

### Calculation of entropy change

- 基本公式:  $\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T}$
- 基本方法: 若r, 套公式; 若ir, 则设计可逆过程。

### 一、简单物理过程的熵变 (Entropy change in a simply physical process)

#### 1. 理想气体等温过程(等温膨胀或等温压缩)



$$\Delta S = \int_1^2 \frac{\delta Q_r}{T} = \frac{Q_r}{T} = \frac{W_r}{T} = \frac{nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \qquad \Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

对理想气体等T，ir过程，亦可直接套用。

## 2. 简单变温过程(等V变温或等p变温过程)

### ➤ 等压变温

$$\delta Q_p = C_p dT$$

$$dS = \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{C_p}{T} dT$$

意义：T ↑ S ↑，且每升温1K，S 增加  $C_p/T$

则：

$$dS = \frac{C_p}{T} dT$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p}{T} dT$$

(1) 条件：等p简单变温

(2) 若 $C_p$ 可视为常数：  $\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$

➤ 等容变温：

$$\delta Q_v = C_v dT \quad dS = \frac{\delta Q_v}{T} = \frac{C_v}{T} dT$$

(1) 条件：等V简单变温

(2) 若 $C_v$ 可视为常数：  $\Delta S = C_v \ln \frac{T_2}{T_1}$

例1.如图有一绝热容器，其中一块用销钉固定的绝热隔板将容器分为两部分，两边分别装有理想气体He和H<sub>2</sub>，状态如图。若将隔板换作一块铝板，则容器内的气体(系统)便发生状态变化。求此过程的(1) $\Delta H$ ；(2) $\Delta S$ 。

1mol He(g) 200K 101.3kPa	1mol H <sub>2</sub> (g) 300K 101.3kPa
--------------------------------	---

解：求终态      过程特点：孤立系统，  $\Delta U = 0$

$$\Delta U = \Delta U(\text{He}) + \Delta U(\text{H}_2)$$

$$= n \cdot \frac{3}{2} R(T_2 - 200\text{K}) + n \cdot \frac{5}{2} R(T_2 - 300\text{K}) = 0$$

$$T_2 = 262.5\text{K}$$

1mol He(g) 200K 101.3kPa	1mol H <sub>2</sub> (g) 300K 101.3kPa
--------------------------------	---

$$\begin{aligned}
 (1) \quad \Delta H &= \Delta H(\text{He}) + \Delta H(\text{H}_2) \\
 &= n \cdot \frac{5}{2} R(262.5\text{K} - 200\text{K}) + n \cdot \frac{7}{2} R(262.5\text{K} - 300\text{K}) \\
 &= 207.9\text{J}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 (2) \quad \Delta S &= \Delta S(\text{He}) + \Delta S(\text{H}_2) \\
 &= n \cdot \frac{3}{2} R \ln \frac{262.5}{200} + n \cdot \frac{5}{2} R \ln \frac{262.5}{300} \\
 &= 0.61\text{J} \cdot \text{K}^{-1} > 0
 \end{aligned}$$

### 3. p V T同时变化的过程

没有必要记公式，只掌握方法即可。(方法是什么?)

例2. 系统及其初态同例1。.....若将隔板换作一个可导热的理想活塞.....，求 $\Delta S$ 。

1mol He(g) 200K 101.3kPa	1mol H <sub>2</sub> (g) 300K 101.3kPa
--------------------------------	---

解：➤ 求终态 (与例1末态相同吗?)

$$Q = 0, W = 0, \therefore \Delta U = 0$$

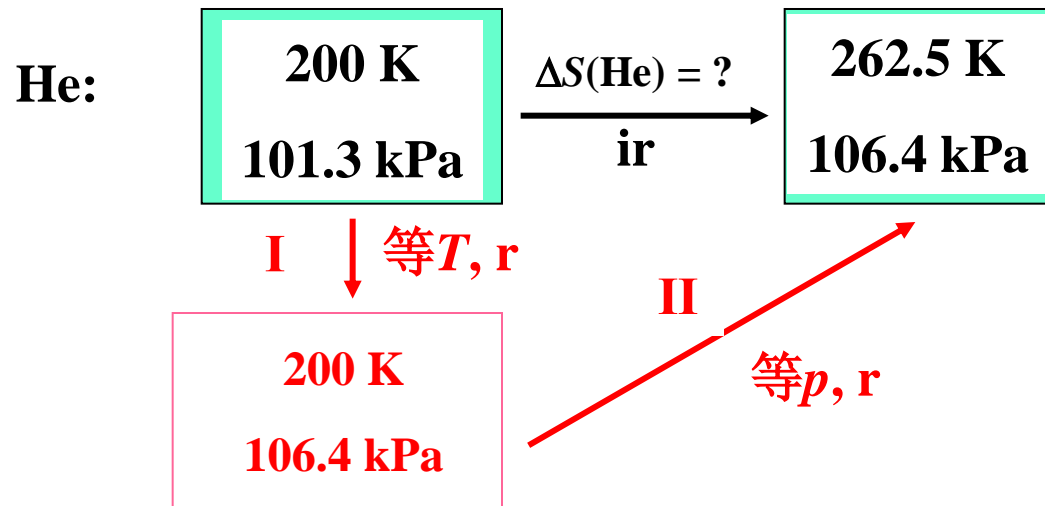
$\therefore$  与例1中的终态能量相同

$\therefore T_2$ 必与例1相同(理气):  $T_2 = 262.5\text{K}$

$$V = \frac{200 R}{101300} + \frac{300 R}{101300} = 0.0410 \text{ m}^3$$

$$p_2 = \frac{2R \times 262.5}{0.0410} = 106.4 \text{ kPa}$$

➤ 求熵变  $\Delta S = \Delta S(\text{He}) + \Delta S(\text{H}_2)$



$$\begin{aligned}\Delta S(\text{He}) &= \Delta S_{\text{I}} + \Delta S_{\text{II}} \\ &= nR \ln \frac{101.3}{106.4} + n \cdot \frac{5}{2} R \ln \frac{262.5}{200} = 5.25 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

同理：

$$\Delta S(\text{H}_2) = -4.29 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\therefore \Delta S = 5.25 - 4.29 = 0.96 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

孤立系统熵增加，自发

## 二、相变过程的熵变

### (Entropy change in a phase-transition)

#### 1. 可逆相变

∴ 一般可逆相变为等T，等p， $W' = 0$ 的可逆过程

$$\therefore Q_r = \Delta H$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$$

其中， $\Delta H$ ：可逆相变热

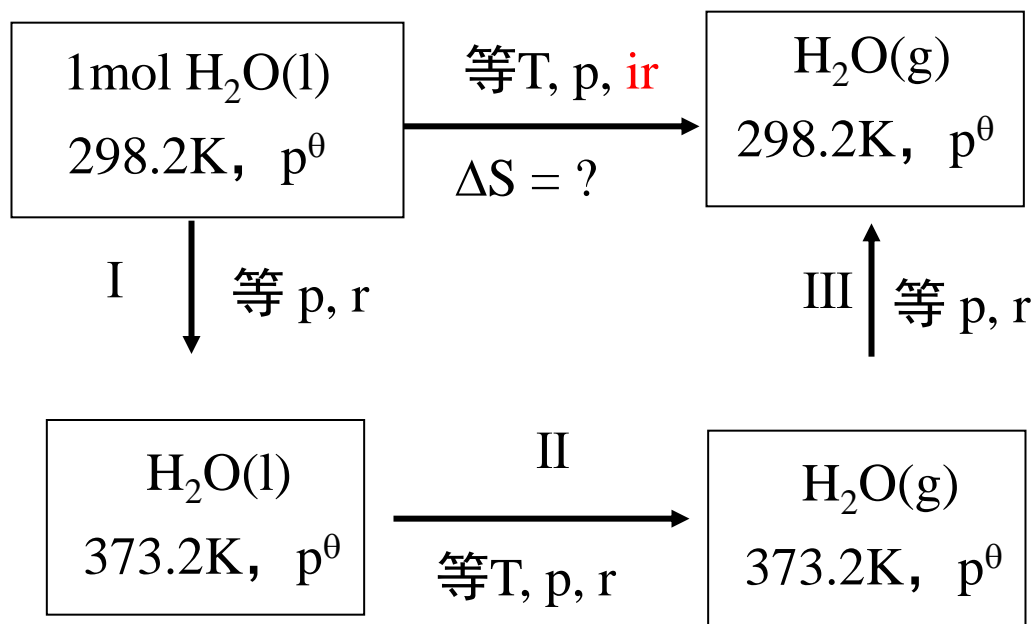
$T$ ：可逆相变温度

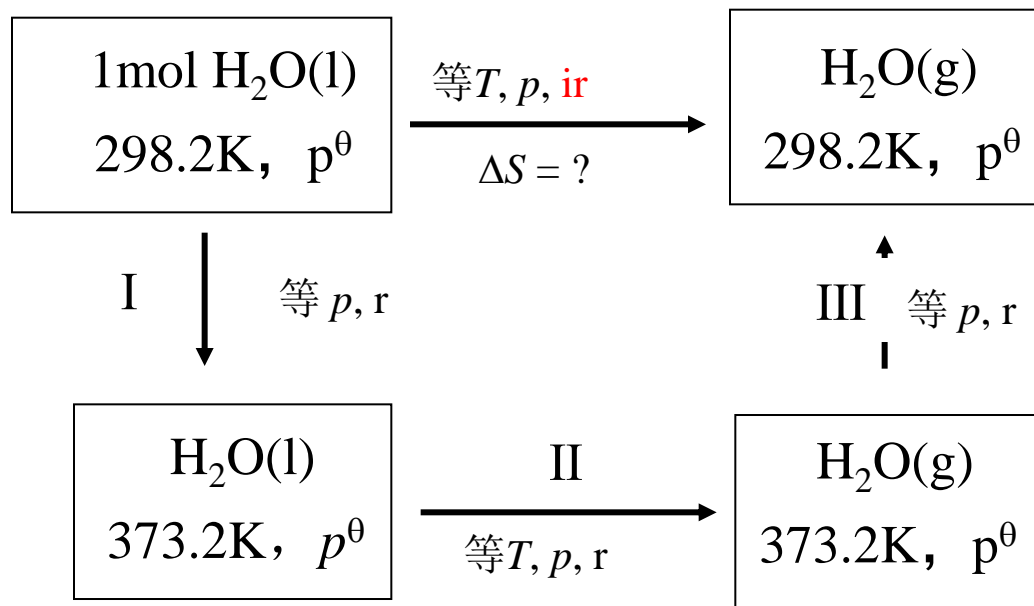
#### 2. 不可逆相变

方法：设计可逆过程

例3. 试求298.2K及 $p^\theta$ 下, 1mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 气化过程的 $\Delta S$ 。已知:  
 $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 33 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  
 298.2K时水的蒸气压为3160Pa,  $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O}, 373.2\text{K}) = 40.60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

解: 方法1



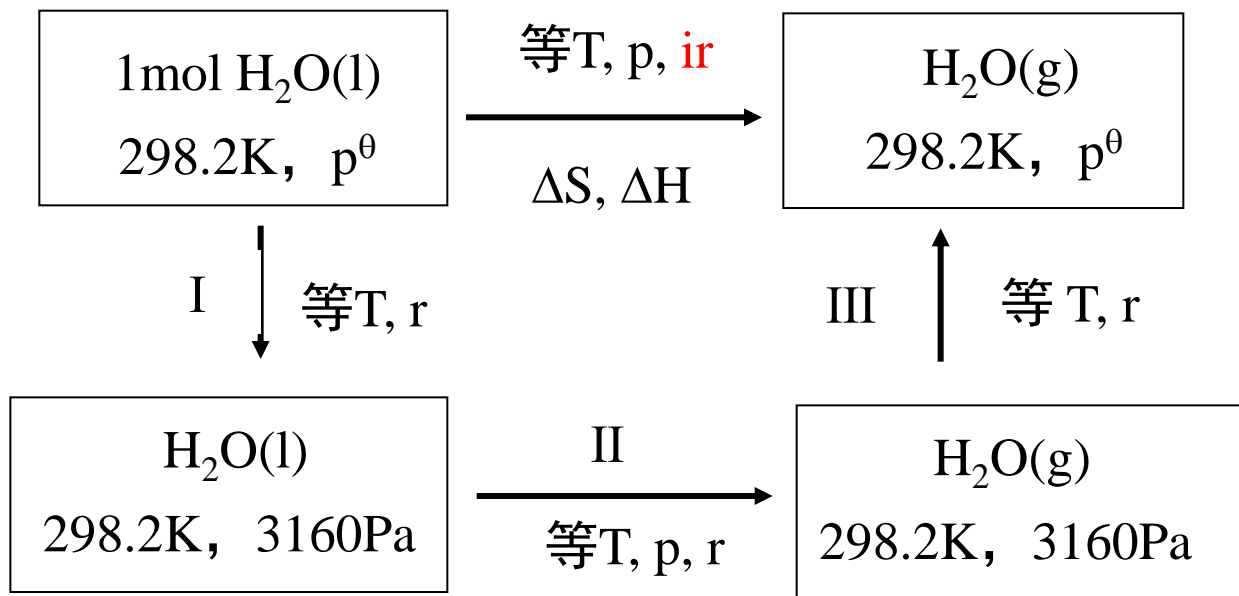


$$\Delta S = \Delta S_{\text{I}} + \Delta S_{\text{II}} + \Delta S_{\text{III}}$$

$$= 75 \ln \frac{373.2}{298.2} + \frac{40.60 \times 10^3}{373.2} + 33 \ln \frac{298.2}{373.2}$$

$$= 118 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

## 方法2



$$\Delta S_{\text{I}} \approx 0 \quad (\text{液体的} S \text{对} p \text{不敏感})$$

$$\Delta H_{\text{II}} \approx \Delta H \quad (p \text{对} \Delta H \text{的影响不大})$$

$$\begin{aligned}\Delta H_{\text{II}} &= \Delta H(373.2\text{K}) + \int_{373.2\text{K}}^{298.2\text{K}} (33 - 75) dT \quad (\text{Kirchoff's Law}) \\ &= (40.60 \times 10^3 + 42 \times 75) \text{ J} = 43.75 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{II}} = \frac{43.75 \times 10^3}{298.2} = 146.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{III}} = 8.314 \ln \frac{3160}{101325} = -28.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\therefore \Delta S = \Delta S_{\text{I}} + \Delta S_{\text{II}} + \Delta S_{\text{III}} = \cdots = 118 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

思考：  $\because \Delta S > 0$ ，  $\therefore$  该过程为自发过程。

此推理正确吗？

### 三、混合过程的熵变 (Entropy of mixing)

1.混合过程很多，但均不可逆。

所以需要设计可逆过程。

2.不同理想气体的混合过程：

① 理想气体混合物的容量性质(V除外)，  
均可按组分进行加和。

理想气体混合物

$A(g)+B(g)+C(g)+\dots$

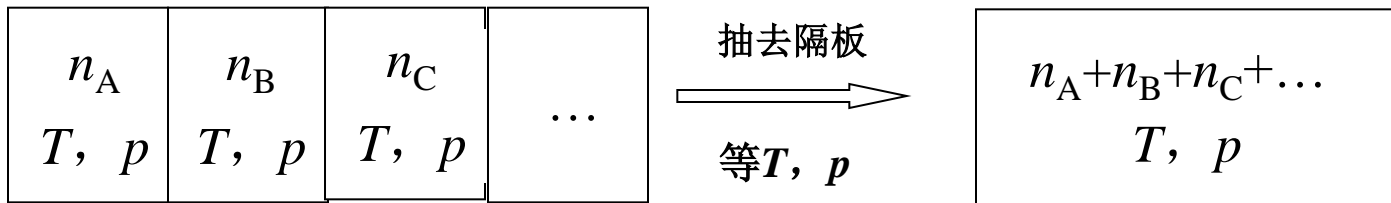
$$U = U_A^* + U_B^* + U_C^* + \dots$$

$$H = H_A^* + H_B^* + H_C^* + \dots$$

$$S = S_A^* + S_B^* + S_C^* + \dots$$

$$\therefore \Delta S = \sum_B \Delta S_B$$

## ② 等T, p下不同理想气体的混合熵



$$n_B: \quad T, p \xrightarrow{\Delta S_B} T, p_B$$

$$\Delta S_B = n_B R \ln \frac{p}{p_B} = -n_B R \ln x_B$$

$$\therefore \Delta S = \sum_B \Delta S_B = \sum_B (-n_B R \ln x_B)$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R \sum n_B \ln x_B \quad \text{条件: 等T, p 不同理想}$$

气体的混合过程

## 四、环境熵变 (Entropy change in surroundings)

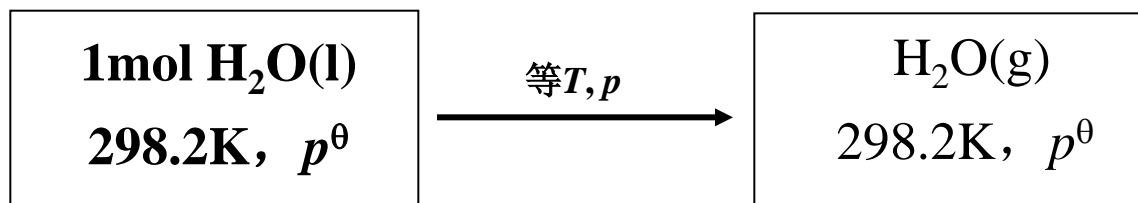
当环境 $\gg$ 系统时，对于环境而言实际热即等于可逆热。计算 $\Delta S_{\text{环}}$ 应以环境吸热为正。

$$\Delta S_{\text{环}} = -\frac{Q}{T_{\text{环}}}$$

例4. 试证明298.2K及 $p^\theta$ 下，水的气化过程不可能发生。

已知：  $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，  $C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 33 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， 298.2K时水的蒸气压为3160Pa，  
 $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O}, 373.2\text{K}) = 40.60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

证明：



$$\Delta S = 118 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (例3已求)}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{环}} &= -\frac{Q}{T_{\text{环}}} = -\frac{\Delta H}{T_{\text{环}}} = -\frac{43.75 \times 10^3}{298.2} \\ &= -146.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\therefore \Delta S_{\text{孤}} = 118 - 146.7 = -28.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} < 0$$

即该过程不可能发生。

## § 3—7 化学反应的熵变

### Entropy change of chemical reaction

#### 一、热力学第三定律和规定熵 (The Third Law of thermodynamics and Third Law Entropy)

1902年 Richard实验:

低温电池反应  $R \rightarrow P$ ,  $T \downarrow \Delta S \downarrow$

1906年 Nernst热定理:

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

1911年 Planck假设:

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

(1)条件：1920年 Lewis和Gibson提出：只适用于完美晶体(晶体的分子和原子排列完全有序)。  
即：在0K时，一切完美晶体的熵均等于零  
——热力学第三定律。

(2) 规定熵： $S(B, \text{任意状态}) = ?$



则  $S = \Delta S$  规定熵(第三定律熵，量热熵)。

$S_m^\theta(298.2K)$ 可查手册。

## 二、化学反应的熵变：

$$\Delta_r S_m^\theta = \sum \nu_B S_{m,B}^\theta$$

- (1)  $\Delta_r S_m^\theta (298.2\text{K})$ 可直接根据手册数据计算。
- (2) 对其他温度下的非标准反应：**设计途径**。

熵判据的弊端：

- (1) 计算 $\Delta S$ 难度大。
- (2) 适用范围小：只适用于孤立系统。
- (3) 关于重新划定系统的问题：

$$\Delta S_{\text{孤}} = \Delta S + \Delta S_{\text{环}}$$

## 隔离系统的不可逆过程为自发过程

$$\Delta S + \Delta S_{\text{环}} \geq 0 \quad \left( \begin{array}{l} > \text{自发} \\ = \text{r} \end{array} \right)$$

$$\Delta S - \frac{Q}{T_{\text{环}}} \geq 0$$

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T_{\text{环}}} \quad \text{Clausius Inequality}$$

### ➤ 展望未来

封闭系统中**等温等容**条件下自发过程的方向和限度；  
封闭系统中**等温等压**条件下自发过程的方向和限度。

# § 3—8 Helmholtz函数判据和Gibbs函数判据

(Helmholtz function criterion and Gibbs function criterion)

## 一、Helmholtz函数判据

### 1. Helmholtz函数

对于封闭系统中的任意过程：

$$\Delta S \geq \sum \frac{\delta Q}{T} \quad \begin{matrix} \triangleright \text{Ir} \\ \triangleright = \text{r} \end{matrix}$$

若等T,

$$\Delta S \geq \frac{Q}{T} \quad T\Delta S - Q \geq 0 \quad \Delta(TS) - (\Delta U - W) \geq 0$$

$$(T_2 S_2 - T_1 S_1) - (U_2 - U_1 - W) \geq 0$$

$$(U_2 - T_2 S_2) - (U_1 - T_1 S_1) \leq W$$

$$(U_2 - T_2 S_2) - (U_1 - T_1 S_1) \leq W$$

Definition:

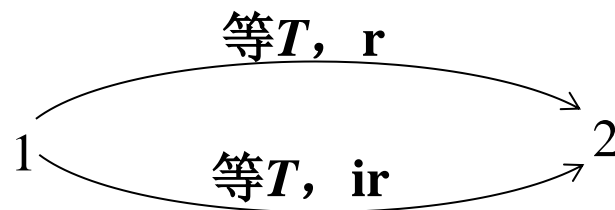
$$A = U - TS \quad \text{Helmholtz function}$$

A: 状态函数, 容量性质, J or kJ

$$\Delta A \leq W \quad \begin{array}{l} < \text{ir} \\ = \text{r} \end{array}$$

(1) 条件: 等T

(2) 公式的意义:



$$\left. \begin{array}{l} \Delta A = W_{T,r} \\ \Delta A < W_{T,ir} \end{array} \right\} \therefore W_{T,r} < W_{T,ir}$$

$$\Delta A \leq W$$

$$< \text{ir}$$

$$= \text{r}$$

(3)  $\Delta A$ 的意义:

$$\Delta A = W_{T,r} \quad (\text{A也称work function})$$

## 2. Helmholtz函数减少原理

若等V,  $W_f = 0$ , 则前式为

$$\Delta A \leq 0 \quad \left( \begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{r} \end{array} \right)$$

(1) 条件: 等T, V,  $W_f = 0$

(2) 意义: A减少原理 (Helmholtz函数判据)

## 二、Gibbs函数判据

### 1. Gibbs函数

$$\text{等T: } \Delta A \leq W \quad \begin{matrix} < \text{ir} \\ = \text{r} \end{matrix}$$

$$\begin{aligned} \text{等p: } \quad \Delta A &\leq (p\Delta V + W_f) \\ \Delta A + \Delta(pV) &\leq W_f \\ \Delta(A + pV) &\leq W_f \end{aligned}$$

$$\text{Definition: } G = A + pV \quad \text{Gibbs function}$$

G: 状态函数, 容量性质, J or kJ

$$\Delta G \leq W_f \quad \begin{matrix} < \text{ir} \\ = \text{r} \end{matrix}$$

$$(1) \text{ 条件: 等T, p } \quad \Delta G \leq W_f$$

(2) 公式的意义: 
$$\left. \begin{array}{l} \Delta G = W_{f,T,p,r} \\ \Delta G < W_{f,T,p,ir} \end{array} \right\} \therefore W_{f,T,p,r} < W_{f,T,p,ir}$$

(3)  $\Delta G$ 的意义:  $\Delta G = W_{f,T,p,r}$  ( $\Delta G$ 称为化学能)

## 2. Gibbs函数减少原理

若  $W_f = 0$ : 
$$\Delta G \leq 0 \quad \left( \begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{r} \end{array} \right)$$

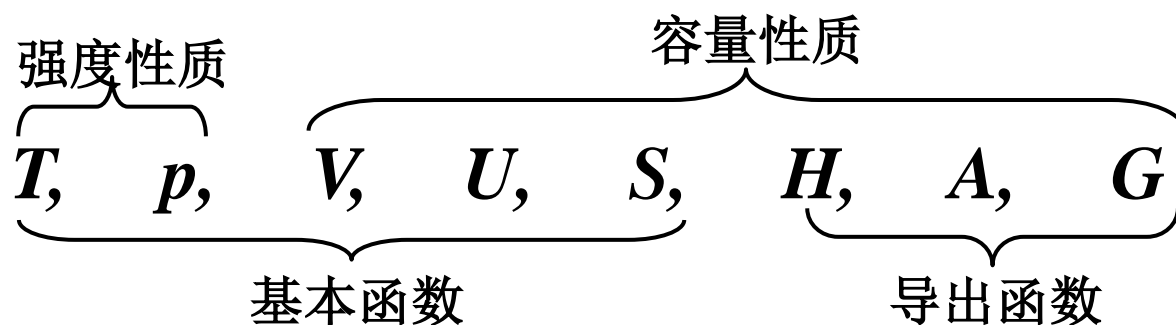
(1) 条件: 等T, p,  $W_f = 0$

(2) 意义: G减少原理(Gibbs函数判据)

➤ 关于三个判据：适用条件

Gibbs函数判据最实用

## § 3-9 各热力学函数间的关系



$$H = U + pV$$

$$A = U - TS$$

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

# 一、Gibbs公式 (Gibbs formulas)

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

若r,  $\delta W_f=0$   $dU = TdS - pdV$  (第一、二定律联合表达式)

$$\begin{aligned}\therefore dH &= dU + d(pV) \\ &= (TdS - pdV) + (Vdp + pdV) \\ &= TdS + Vdp\end{aligned}$$

同理，可将联合表达式代入G和A定义式：

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

封闭系统的基本  
关系式(Gibbs公  
式)

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

- (1) 条件：封闭系统中， $\delta W_f = 0$ 的过程。
- (2) 对双变量系统(组成不变的封闭系统)：ir也可用  
对复杂物理变化(如相变) 和化学变化：必须可逆
- (3) 用途：计算双变量系统的状态函数变化  
得出其他结论

## 二、对应系数关系式

(Corresponding coefficient relationship)

令  $U = U(S, V)$

则 
$$dU = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V dS + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_S dV$$

与  $dU = TdS - pdV$  比较, (其余类推)

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

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

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

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

对应函数关系  
式

用途: 证明题  
分析问题

### 三、Maxwell关系式

若  $dZ = Mdx + Ndy$  是全微分，则据Euler倒易关系：

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

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

Maxwell关系式

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

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

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

用途：(1) 以易测量

代替难测量  
(2) 导出其他具有普遍意义的公式

## 四、基本关系式应用举例

1.解释规律(结论): 基本关系式是武器

例如, 液体和固体的S对压力不敏感  
与气体比可以忽略

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

## 2.热力学状态函数：

$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  理想气体此量为0，为什么？请证明；  
对非理想气体，如何求？

$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$  用  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -C_p \mu_{J-T}$  求，但  $\mu_{J-T}$

难测量。

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

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

∴ 若有状态方程，可直接计算  
 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  和  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$  ；

若无状态方程，可测量  
 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  和  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$

$$dU = TdS - pdV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (1)$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V \quad (2)$$

## § 3—10 $\Delta G$ (和 $\Delta A$ )的计算

### Calculation of $\Delta G$ & $\Delta A$

#### 一、简单等温物理过程

##### 1. 理想气体的等温过程

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V dp = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p} dp$$

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

$$\Delta A = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

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

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

条件：理想气体等T

## 2. 简单变温过程

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - \Delta(TS) \\ &= \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1) \\ S_2 &= \Delta S + S_1\end{aligned}$$

## 3. p V T同时改变的过程：

直接套公式或设计过程

例1. 已知：  $S_m^\theta(\text{He}, 298.2\text{K}) = 126.06 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， 试求1 mol He由298.2 K，  $10 p^\theta$ 经绝热可逆过程膨胀到 $p^\theta$ 时的 $\Delta G$ 。

解：  $1 \text{ mol He (298.2 K, } 10 \text{ p}^\theta) \xrightarrow{\Delta G = ?} \text{He (T}_2, \text{ p}^\theta)$

过程特点：  $Q = 0$ ,  $r$ ,  $\therefore \Delta S = 0$ ,  $\Delta G = \Delta H - S\Delta T$

求末态：  $T_1^\gamma p_1^{1-\gamma} = T_2^\gamma p_2^{1-\gamma}$

$$T_2 = T_1 \left( \frac{p_1}{p_2} \right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = 298.2 \times 10^{-0.4} = 118.8 \text{ K}$$

求S：

$\text{He (298.2 K, } \text{p}^\theta) \xrightarrow{\Delta S} \text{He (298.2 K, } 10 \text{ p}^\theta)$

$$\begin{aligned} \therefore S &= S(298.2 \text{ K, } 10 \text{ p}^\theta) \\ &= \Delta S + S_m^\theta(298.2 \text{ K}) \\ &= 8.314 \ln \frac{1}{10} + 126.06 = 106.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\therefore \Delta G &= \Delta H - S\Delta T \\ &= 5/2R(118.8-298.2) - 106.9 \times (118.8-298.2) \\ &= 15.45 \text{ kJ}\end{aligned}$$

思考： $\because \Delta G > 0$ ， $\therefore$ 该过程不可能发生。对吗？

## 二、相变过程

1. 可逆相变：一般可逆相变等T，等p， $W_f = 0$

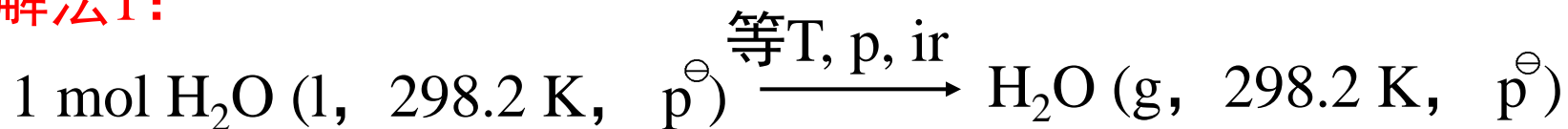
$$\begin{aligned}\therefore \Delta G &= 0 \\ \Delta A &= W = -p\Delta V\end{aligned}$$

2. 不可逆相变：若无公式，应该设计过程

例2. 试求298.2K及 $p^\ominus$ 下, 1mol  $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 气化过程的 $\Delta G$ 。已知:

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 75 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}, \quad C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = 33 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}, \\ 298.2\text{K时水的蒸气压为} 3160\text{Pa}, \quad \Delta_{\text{l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O}, 373.2\text{K}) \\ = 40.60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}。$$

解法1:



$$\Delta H = 43.75 \text{ kJ}$$

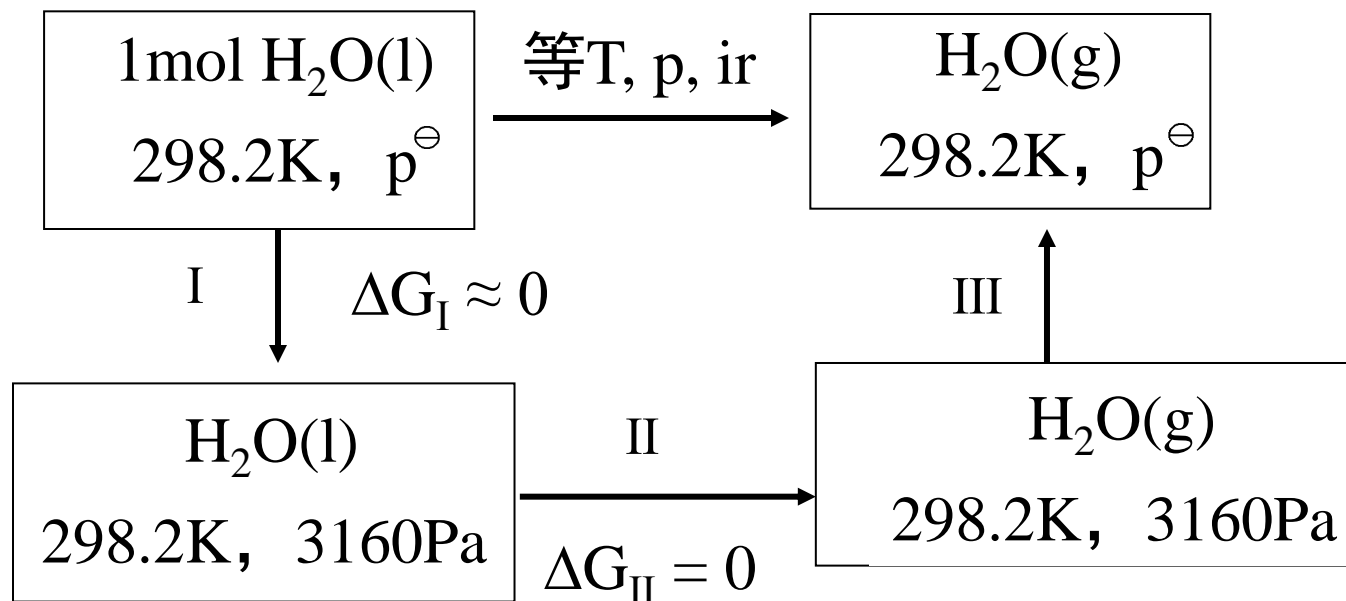
$$\Delta S = 118 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\therefore \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$= 43.75 - 298.2 \times 118.8 \times 10^{-3}$$

$$= 8.6 \text{ kJ}$$

解法2:



$$\begin{aligned}\therefore \Delta G &= \Delta G_{III} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \\ &= 8.314 \times 298.2 \ln \frac{101325}{3160} = 8.6 \text{ kJ}\end{aligned}$$

### 三、混合过程 (Gibbs function of mixing)

对不同理想气体的等T, p混合过程:

$$\Delta_{\text{mix}} H = 0 \quad (\because \text{等T})$$

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

$$\therefore \Delta_{\text{mix}} G = RT \sum_B n_B \ln x_B$$

(1) 条件: 不同理想气体的等T, p混合;

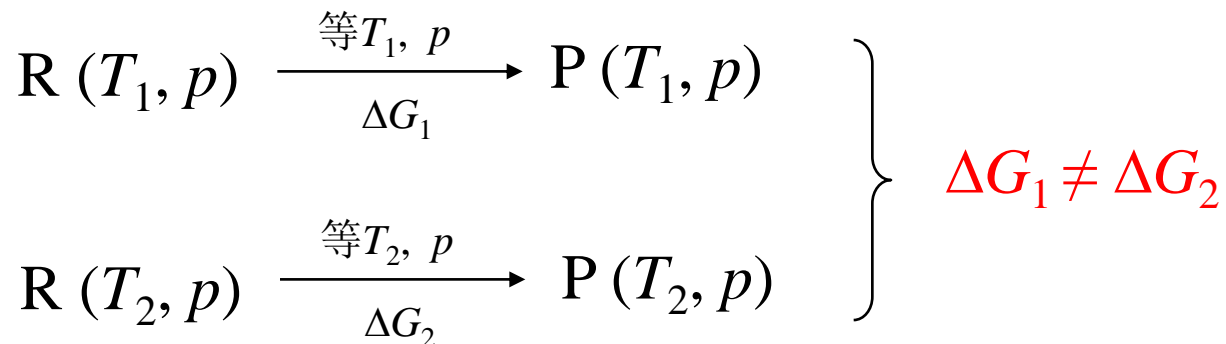
(2) 对理想气体的其他混合过程:

分别求 $\Delta G_B$ , 然后  $\sum_B \Delta G_B$

### 四、化学反应

$$\Delta_r G_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - T \Delta_r S_m^\ominus \quad \Delta_r G_m^\ominus = \sum \nu_B \Delta_f G_{m,B}^\ominus$$

## 五、 $\Delta G$ 与T的关系 (Temperature – dependence of $\Delta G$ )



若 $\Delta G_1$ 已知，如何求 $\Delta G_2$ ？

对任意处于平衡状态的物质：

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

即：

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

### Gibbs-Helmholtz Equation

可以证明，对任意等T， p过程：

可以证明，对任意等T， p过程：

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G}{T} \right) \right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2} \quad \text{G-H Equation}$$

即：

$$\frac{\Delta G_2}{T_2} = \frac{\Delta G_1}{T_1} - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{T^2} dT$$

例题： P<sub>175</sub>

例题：氨的合成反应可表示为  $\frac{1}{2}\text{N}_2(\text{g}) + \frac{3}{2}\text{H}_2(\text{g}) = \text{NH}_3(\text{g})$ ，  
在298K时和各气体均处于标准压力时，已知该反应的  
 $\Delta_r H_m^\ominus = -46.11\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus = -16.45\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，试求：  
1000K时的  $\Delta_r G_m^\ominus$  的值。

已知： $\Delta C_{p,m,\text{N}_2} = (28.58 + 3.76 \times 10^{-3}T - 0.5 \times 10^{-7}T^2)\text{J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\Delta C_{p,m,\text{H}_2} = (27.28 + 3.26 \times 10^{-3}T + 0.5 \times 10^{-7}T^2)\text{J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta C_{p,m,\text{NH}_3} = (29.75 + 25.1 \times 10^{-3}T - 1.55 \times 10^{-7}T^2)\text{J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1}$$

解：  $\Delta a = -25.46$        $\Delta b = 18.33 \times 10^{-3}$        $\Delta c = -2.05 \times 10^{-7}$

所以  $\Delta C_p = (-25.46 + 18.33 \times 10^{-3}T - 2.05 \times 10^{-7}T^2)\text{J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1}$

$$\Delta_r H_m = \int \Delta C_p dT + \Delta H_0 \quad \text{代入} 298K \text{ 时的 } \Delta_r H_m \text{ 求 } \Delta H_0$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = (-25.46T + \frac{1}{2} \times 18.33 \times 10^{-3} T^2 - \frac{1}{3} \times 2.05 \times 10^{-7} T^3) + \Delta H_0$$

$$\text{将 } T=298K, \Delta_r H_m^\ominus = -46110 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ 代入得}$$

$$\text{所以} \quad \Delta H_0 = -39340 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = (-39340 - 25.46T + 9.16 \times 10^{-3} T^2 - 0.7 \times 10^{-7} T^3) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

将  $\Delta_r H_m^\ominus$  代入 *Gibbs-Helmholtz* 公式的积分式, 得

$$\left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta_r G_m^\ominus}{T} \right) \right]_p = - \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T^2}$$

$$d \left( \frac{\Delta_r G_m^\ominus}{T} \right) = - \frac{\Delta_r H_m^\ominus}{T^2} dT$$

$$\int d \left( \frac{\Delta_r G_m^\ominus}{T} \right) = \int - \frac{(-39340 - 25.46T + 9.16 \times 10^{-3} T^2 - 0.7 \times 10^{-7} T^3)}{T^2} dT$$

$$\frac{\Delta_r G_m^\ominus}{T} = - \frac{39340}{T} + 25.46 \ln T - 9.16 \times 10^{-3} T + \frac{1}{2} \times 0.7 \times 10^{-7} T^2 + I$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -39340 + 25.46T \ln T - 9.16 \times 10^{-3} T^2 + 0.35 \times 10^{-7} T^3 + IT$$

将 $T=298\text{K}$ ,  $\Delta_r G_m^\ominus = -16.45\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 代入, 得 $I = -65.5\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$

所以

$$\Delta_r G_m^\ominus = (-39340 + 25.46T \ln T - 9.17 \times 10^{-3}T^2 + 3.5 \times 10^{-8}T^3 - 65.5T)\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$$

当 $T=1000\text{K}$ 时, 代入上式, 求得

$$\Delta_r G_m^\ominus(1000\text{K}) = 61.9\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

这个结论说明, 在所给定的条件下, 在 $298\text{K}$ 时, 合成氨的反应是可能的, 而在 $1000\text{K}$ 时, 反应不能自发进行。