

第三章 热力学第二定律

The second law of Thermodynamics

不可能把热从低温物体传到高温物体，而不引起其它变化



苏州大学

Edited by SunRu 2023.9.26 10:27

SudaSR

第三章 热力学第二定律(contents)

- 3.1 自发变化的共同特征——不可逆性
- 3.2 热力学第二定律
- 3.3 Carnot定理
- 3.4 熵的概念
- 3.5 Clausius不等式与熵增加原理
- 3.6 热力学基本方程与T-S图
- 3.7 熵变的计算
- 3.8 熵和能量退降
- 3.9 热力学第二定律的本质和熵的统计意义
- 3.10 Helmholtz自由能和Gibbs自由能
- 3.11 变化的方向与平衡条件
- 3.12 ΔG 的计算示例
- 3.13 几个热力学函数间的关系
- 3.14 热力学第三定律与规定熵

2

SudaSR

3.1 自发变化的共同特征 P147

一、定义：

不需外界供给_____而能自动发生的变化

二、常见的自发过程

三、共同特征

说明：

1. 不可逆过程不等于逆过程不可进行
2. 方向和限度是相互关联的

3

SudaSR

常见的自发过程

过程	方向	限度
热传导	高温 → 低温	温度处处相等
气体的流动	高压 → 低压	压力处处相等
浓差扩散	高浓度区域 → 低浓度区域	浓度处处相等
化学变化	$\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightarrow \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$	体系的组成不变
共同特征		

4

SudaSR

3.2 热力学第二定律 P148

一、两种经典说法

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

即_____的不可逆性



开尔文（Kelvin）说法：不可能从单一热源取出热使之完全变为功，而不发生其它变化。

即_____的不可逆性



二、两种说法的一致性

第二类永动机是不可能制成的（Ostward）

（从_____热源吸热使之完全变为功而不留下任何影响的机器）

三、说明

1. 第二类永动机必须是服从能量守恒原理的；
2. 正确理解开尔文说法！

6

SudaSR

SudaSR

3.3 Carnot 定理 P150

热机效率的最高限度？又跟什么因素有关呢？

卡诺热机 —— 可逆机

一、卡诺定理

内容：所有工作于同温热源和同温冷源之间的热机，其效率都不能超过可逆机，即可逆机的效率最_____。

二、证明 P151

三、推论

所有工作于同温热源与同温冷源之间的可逆机，其热机效率都相等，即_____无关。

卡诺定理的实际意义：

- (1) 可逆热机的效率是所有热机效率的_____；
- (2) 提高热机效率的有效方法是_____；
- (3) 引入了一个不等号 $\eta_{IR} \leq \eta_R$ ，原则上解决了化学反应的方向问题；

3.4 熵的概念 P153

一、可逆过程的热温商

1. 卡诺循环

2. 任意的可逆循环

$$\sum_i \left(\frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_R = 0 \text{ 或 } \oint \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_R = 0 ?$$

即：在任意的可逆循环中，工作物质在各热源所吸收的热与该温度之比的总和等于零。

证明：

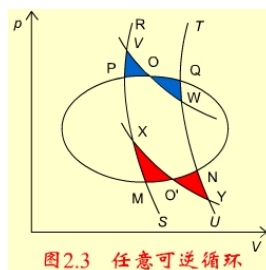


图2.3 任意可逆循环

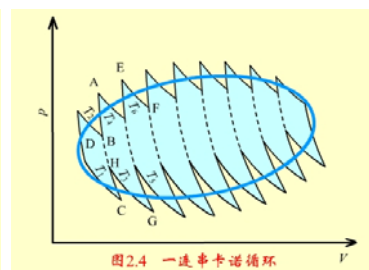
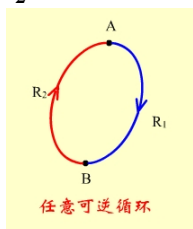


图2.4 一连串卡诺循环

根据任意可逆循环热温商的公式：

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



这个热温商具有状态函数的性质。

二、熵 (entropy)

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

单位：_____ 性质的状态函数

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

3.5 Clausius不等式与熵增加原理P155

一、不可逆过程的热温商

根据卡诺定理：

推广到任意不可逆循环：

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

SudaSR

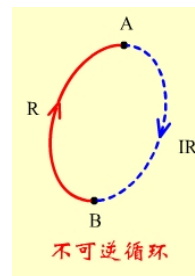
13

二、Clausius不等式

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

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

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



SudaSR

14

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

$$\text{即 } \Delta S - \left(\sum_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_{IR} > 0$$

意义：

- (1) 可用来判别过程的_____；
- (2) 是过程进行_____；过程的热温商与熵变相差越大，则过程的不可逆程度也越大。

SudaSR

15

三、熵增（加）原理 P157

绝热体系	$\begin{cases} > & \text{不可逆} \\ = & \text{可逆} \\ < & \text{不可能发生} \end{cases}$
隔离体系	$\begin{cases} > & \text{表示自发} \\ = & \text{达平衡} \\ < & \text{不可能发生} \end{cases}$

只有在_____中才可以用熵变的符号来判定过程的_____；只有在_____中才可以用熵变的符号来判定过程的_____。

SudaSR

16

非隔离体系

$\begin{cases} > \\ = \\ < \end{cases}$	$\begin{cases} \text{表示自发} \\ \text{达平衡} \\ \text{不可能发生} \end{cases}$
---	---

熵增原理：

四、关于熵的小结 P158

SudaSR

17

3.6 热力学基本方程与T-S图 P159

一、热一律与热二律的联合式（热力学基本方程）

热一律：

热二律：

SudaSR

18

3.6 热力学基本方程与T-S图 P160

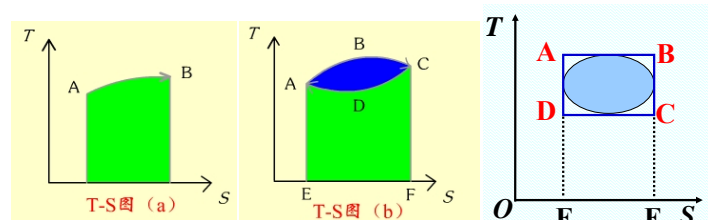
二、T-S图及其应用

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

$$Q = \int C dT$$

在等温过程中 $Q_R = \int T dS = T \int dS = T(S_2 - S_1)$

以T为纵坐标、S为横坐标所作的表示热力学过程的图称为**T-S图**，或称为**温-熵图**。



循环热机的效率 =

Carnot循环：

T-S 图的优点：

- (1) 既显示体系所作的功，又显示体系所吸取或释放的热量。 p - V 图只能显示所作的功。
- (2) 既可用于等温过程，也可用于变温过程来计算体系可逆过程的热效应；而根据热容计算热效应不适用于等温过程。

$$Q_R = \int T dS \quad (\text{可用于} \underline{\hspace{2cm}} \text{过程})$$

$$Q = \int C dT \quad (\text{不能用于} \underline{\hspace{2cm}} \text{过程})$$

3.7 熵变的计算 P161

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

一、可逆过程的熵变

1. 等温

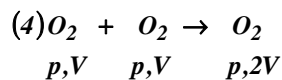
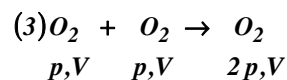
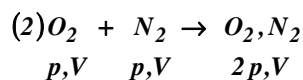
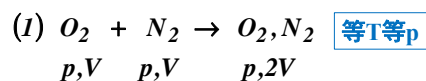
(1) 可逆相变 (等T等p)

(2) ig.简单状态变化 $p_1 V_1 \rightarrow p_2 V_2$

$$Q = -W = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

ig.等温等压混合：

【例1】计算 ig. 在下列等温过程中的 ΔS ($n(\text{O}_2) = n(\text{N}_2) = 1 \text{ mol}$)



2. 非等温可逆过程

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \Rightarrow \delta Q = CdT$$

等容: $\delta Q_V = C_V dT \Rightarrow dS = \frac{C_V}{T} dT$

ig.

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

ig.

ig. $p_1 V_1 T_1 \rightarrow p_2 V_2 T_2$

证明之!

【例2】1mol He (ig) 从始态 22.4 dm³, 273K 经由一任意变化到终态为 2 × 10⁵ Pa, T₂ = 303K, 试计算此过程的 ΔS。

3.7 熵变的计算

二、不可逆过程的熵变

——需设计从 _____ 到 _____ 的 _____ 过程来计算 ΔS。

【例3】将 1mol 273K, 2p[⊖] 的 ig. 置于绝热容器中, 向真空膨胀到 p[⊖], 计算此过程的 ΔS, 并用 ΔS 判断过程的可逆性。



【例4】试求 p[⊖] 下, -5°C 的过冷液体苯变为固体苯的 ΔS, 并用克劳修斯不等式判断此凝固过程是否可能发生。已知苯的正常凝固点为 5°C。

$$\Delta_{fus} H_m = 9340 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$C_{p,m}(C_6H_6, l) = 127 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1},$$

$$C_{p,m}(C_6H_6, s) = 123 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

3.8 熵和能量退降 P166

- 实际过程——不可逆过程
- 热一律——能量守恒定律；热二律——不可逆过程中熵的总值增加 \Rightarrow 系统中能量的一部分却丧失了做功的能力，这就是能量“退降”，退降的程度与熵的增加成正比。
- P166图3.9 存储在高温物体的能量和存储在低温物体的能量虽数量相同，但“质量”是不同的。

31

SudaSR

有三个热源 $T_A > T_B > T_C$

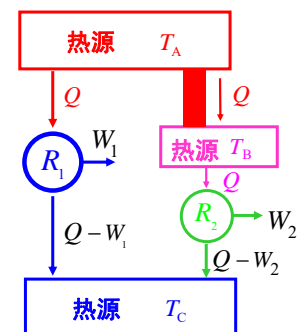
热机 R_1 做的最大功为：

$$|W_1| = Q \left(1 - \frac{T_C}{T_A} \right) = Q - Q \frac{T_C}{T_A}$$

热机 R_2 做的最大功为：

$$|W_2| = Q \left(1 - \frac{T_C}{T_B} \right) = Q - Q \frac{T_C}{T_B}$$

$$|W_1| - |W_2| = T_C \left(\frac{Q}{T_B} - \frac{Q}{T_A} \right) = T_C \Delta S > 0$$



T_B 热源做功能力低于 T_A

SudaSR

T_B 热源做功能力低于 T_A

其原因是经过了一个_____的热传导过程

功变为热是无条件的，而热不能无条件地全变为功；
热和功即使数量相同，但“质量”不等；

- 功的质量高于热！

高温热源的热与低温热源的热即使数量相同，但“质量”也不等，高温热源的热“质量”较高，做功能力强。

从高“质量”的能量贬值为低“质量”的能量是自发过程。

- 高级能量与低级能量

3.9 热力学第二定律的本质和熵的统计意义

一、不可逆过程的微观本质 P167

- 热功转换的不可逆性
- 热传导的不可逆性
- 气体混合过程的不可逆性

微观本质：一切不可逆过程都是向混乱度增加的方向进行，而_____则可以作为系统_____的一种量度。

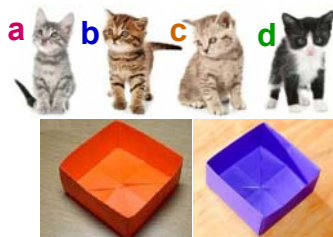
34

SudaSR

二、几率（概率）、宏观状态、微观状态 P169

几率 $\begin{cases} \text{热力学几率}(\Omega) : \text{微观状态} \\ \text{数学几率}(P) : \text{所占比例} \end{cases}$

不同颜色猫咪 a、b、c、d，放在两个盒子中，总的放法有_____种。



35

SudaSR

宏观状态	微观状态 (热力学几率 Ω)	数学几率 P
(4, 0)	$C_4^4 = 1$	$1/16 = (1/2)^4$
(3, 1)	$C_4^3 = 4$	$4/16$
(2, 2)	$C_4^2 = 6$	$6/16 \Rightarrow$
(1, 3)	$C_4^1 = 4$	$4/16$
(0, 4)	$C_4^0 = 1$	$1/16 = (1/2)^4$

均匀分布是几率最大的分布，可代替体系的一切分布 _____

36

SudaSR

三、熵的统计意义 P170

玻兹曼公式：

$$k = \underline{\hspace{2cm}} = 1.38 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

——联系 的重要桥梁，奠定了统计热力学的基础。

熵函数的物理意义：

熵是体系 的量度，体系的混乱度越低，有序性越高，熵值就越低。

四、热二律的微观本质 P158

在 体系中，自发变化的方向是由 的状态向 的状态变化。

3.10 Helmholtz自由能和Gibbs自由能P172

为何要定义新函数？

一、热力学第一、第二定律的联立式

$$\left. \begin{array}{l} \Rightarrow \\ \delta W = -p_e dV + \delta W_f \end{array} \right\} \Rightarrow \underline{\hspace{2cm}}$$

3.10 Helmholtz自由能和Gibbs自由能P173

二、Helmholtz自由能(A)

1、定义

$$\left. \begin{array}{l} dU \leq TdS + \delta W \\ -\delta W \leq -dU + TdS \\ \text{等温 } T_1 = T_2 = T_{\text{环}} \end{array} \right\} \Rightarrow -\delta W \leq -dU + d(TS)$$

单位：J

容量性质的状态函数

2、物理意义

$$-\delta W \leq -dA \quad -W \leq -\Delta A \quad \left\{ \begin{array}{l} < \text{自发过程} \\ = \text{达平衡} \\ > \text{不可能进行} \end{array} \right.$$

自发变化总是朝着 的方向进行，直到A达 ，达平衡为止。

◆ 等温可逆过程：

功函

● 等温等容不做其它功：

可用 ΔA 判别自发变化的 ！

考虑：是不是只有等温过程才有 ΔA ？

三、Gibbs自由能(G)

1. 定义： $dU \leq TdS - p_e dV + \delta W_f$

$$\Rightarrow -\delta W_f \leq -dU + TdS - p_e dV$$

$$\text{等T等p} \Rightarrow -\delta W_f \leq -d(U - TS + pV) = -d(H - TS)$$

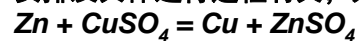
单位：J 状态函数，容量性质

2. 物理意义

$$-\delta W_f \leq -dG \quad -W_f \leq -\Delta G \quad \left\{ \begin{array}{l} < \text{自发过程} \\ = \text{达平衡} \\ > \text{不可能进行} \end{array} \right.$$

3. 说明

(1) 一个体系在某一过程中是否做 W_f ，则与该反应的安排及具体进行过程有关，如



(2)

可用 ΔG 判别自发变化的方向和平衡条件！

3.11 变化的方向和平衡条件 P175

项目 \ 函数	S判据	A判据	G判据	U	H
公式					
体系					
过程					
自发进行	$\Delta S > 0$	$\Delta A < 0$	$\Delta G < 0$		
达平衡	$\Delta S = 0$	$\Delta A = 0$	$\Delta G = 0$		
不可发生	$\Delta S < 0$	$\Delta A > 0$	$\Delta G > 0$		

43

SudaSR

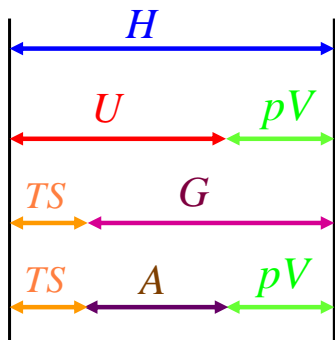
练习题

- 对于孤立体系中发生的实际过程，下式中不正确的是 ()
(A) $W = 0$ (B) $Q = 0$ (C) $dS > 0$ (D) $dH = 0$
- 在 p^\ominus 和 268.15K 时，冰变为水，则 $\Delta S_{\text{体}}$ 应： ()
(A) 大于零 (B) 小于零 (C) 等于零 (D) 无法确定
- ig. 在恒温条件下，经恒外压压缩至某一压力，此变化中 $\Delta S_{\text{体}}$ 及 $\Delta S_{\text{环}}$ 应为 ()
(A) $\Delta S_{\text{体}} > 0, \Delta S_{\text{环}} < 0$ (B) $\Delta S_{\text{体}} < 0, \Delta S_{\text{环}} > 0$
(C) $\Delta S_{\text{体}} > 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$ (D) $\Delta S_{\text{体}} < 0, \Delta S_{\text{环}} = 0$
- ig. 从状态 I 经自由膨胀到状态 II，可用哪个热力学判据来判断该过程的自发性？ ()
(A) ΔH (B) ΔG (C) $\Delta S_{\text{隔离}}$ (D) ΔU
- $\Delta G = 0$ 的过程应满足的条件是 ()
(A) 等 T 等 p 且 $W_f = 0$ 的可逆过程 (B) 等 T 等 p 且 $W_f = 0$ 的过程
(C) 等 T 等 V 且 $W_f = 0$ 的过程 (D) 绝热可逆过程

44

3.13 几个热力学函数间的关系 P182

一、定义式



45

SudaSR

3.13 几个热力学函数间的关系 P183

二、基本公式

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \text{ (可逆)}$$

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

$$\delta W_f = 0$$

热力学
基本
公式

适用条件：达平衡态的 _____ 的封闭体系， _____ 过程。

46

SudaSR

基本公式

● 特性函数

特征变量



$$dU = TdS - pdV \quad U(\text{____})$$

$$dH = TdS + Vdp \quad H(\text{____})$$

$$dA = -SdT - pdV \quad A(\text{____})$$

$$dG = -SdT + Vdp \quad G(\text{____})$$

$$\begin{matrix} TdS \\ -pdV \\ Vdp \\ -SdT \end{matrix}$$

47

SudaSR

变化的方向和平衡条件判据

项目 \ 函数	S	A	G	U判据	H判据
公式					
体系				封闭体系	
过程					
自发进行				$\Delta U < 0$	$\Delta H < 0$
达平衡				$\Delta U = 0$	$\Delta H = 0$
不可发生				$\Delta U > 0$	$\Delta H > 0$

48

SudaSR

三、对应系数关系式（状态函数的全微分性质）

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

SudaSR

49

四、Maxwell关系式（尤拉关系）

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

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

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

SudaSR

50

常见的_____个含熵偏导：S、T、p、V

含熵在上：

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

含熵在下：

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

含熵在外：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \quad \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S$$

SudaSR

51

含熵在上： $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V$

含熵在上且含T有公式：

SudaSR

52

含熵在上不含T_____：

含熵在下，利用_____关系：

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p}$$

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

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

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

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

SudaSR

53

SudaSR

54

含熵在外，利用_____关系：

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

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

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S &= -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p} = \frac{T}{C_p} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \\ \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S &= \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \\ \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S &= -\frac{\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p}{\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V} = \frac{C_p}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = \gamma \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \\ \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S &= \frac{1}{\gamma} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \end{aligned}$$

3.13 几个热力学函数间的关系 (例题)

【例5】证明焦耳-汤姆逊实验是不可逆过程.

3.13 几个热力学函数间的关系 (例题)

【例6】假定给出了纯物质均相的T-S图，证明：
任何一条等容线和任何一条等压线的斜率之比，
在相同温度下等于C_p/C_v。

3.13 几个热力学函数间的关系 (例题)

【例7】证明ig的内能和焓只是温度的函数，与体积无关，而范德华气体的内能随体积增大而增大。

【例8】证明：
(1) 气体自由膨胀的焦耳系数为

$$\mu_J = \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = \frac{p - T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V}{C_V}$$

(2) 节流过程

$$\mu_{J-T} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V}{C_p}$$

并对ig 证明 $\mu_J = 0$, $\mu_{J-T} = 0$

6. 下列状态变化中, 哪些可应用公式 $dU = TdS - pdV$? ()

- (A) NO_2 气体缓慢膨胀, 始终保持化学平衡 $\text{NO}_2 = \text{NO} + 1/2\text{O}_2$
 (B) NO_2 气体以一定速度膨胀, 解离出来的 $\text{NO} + 1/2\text{O}_2$ 总是落后于平衡组成
 (C) SO_3 气体在不解离为 $\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2$ 的条件下膨胀
 (D) 水在 -10°C 时等温结冰

7. 公式 $dG = -SdT + Vdp$ 可适用下述哪一过程: ()

- (A) 298K、101325Pa 下的水蒸发过程
 (B) 理想气体真空膨胀
 (C) 电解水制取氢
 (D) $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) = 2\text{NH}_3(\text{g})$ 未达平衡

五、Gibbs自由能与温度、压力的关系P188

$$dG = -SdT + Vdp \quad G = H - TS$$

1、与温度的关系

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

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

$$\Rightarrow \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p - \frac{\Delta G}{T^2} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

62

SudaSR

$$\Rightarrow \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p - \frac{\Delta G}{T^2} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

—Gibbs—Helmholtz方程

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

$$\int d \frac{\Delta G}{T} = -\int \frac{\Delta H}{T^2} dT \Rightarrow \begin{cases} \frac{\Delta G}{T} = -\int \frac{\Delta H}{T^2} dT + I \\ \frac{\Delta G_2}{T_2} - \frac{\Delta G_1}{T_1} = \Delta H \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \end{cases}$$

(ΔH 为常数)

若 ΔH 是温度的函数, 则

$$\Delta H = \int \Delta C_p dT + \Delta H_0$$

P190例3.10

$$\Delta G = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{1}{2} \Delta b T^2 - \frac{1}{6} \Delta c T^3 + \dots + IT$$

64

SudaSR

2、与压力的关系

$$\Rightarrow \Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V dp$$

ig. 等温可逆

\Rightarrow

3.12 ΔG 的计算 P177

$$\left\{ \begin{array}{l} G = H - TS \\ \Delta G = \Delta H - \Delta(TS) \end{array} \right. \begin{cases} \text{等温} & \Delta G = \Delta H - T\Delta S \\ \text{绝热} & \Delta G = \Delta H - S\Delta T \end{cases}$$

$$dG = -SdT + Vdp \Rightarrow \Delta G = -\int SdT + \int Vdp$$

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

66

SudaSR

65

SudaSR

一、简单状态变化过程 P177

1. 等温可逆过程

ig.

2. 非等温可逆过程

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

$$\Delta G = -\int SdT + \int Vdp$$

67

SudaSR

二、相变过程

1. 可逆相变

等温等压

2. 不可逆相变 ——设计成可逆相变 (微课)

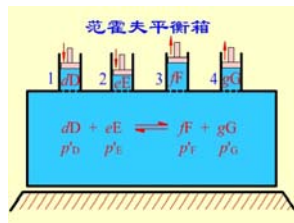
三、化学变化过程

定温下 ig. $dD + eE = fF + gG$ 求 $\Delta_r G_m$

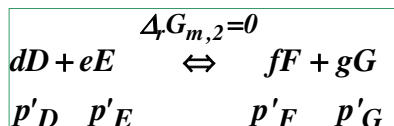
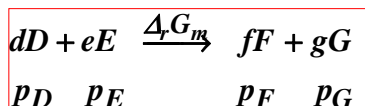
范霍夫平衡箱 P180 图3.10

68

SudaSR



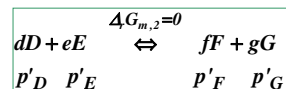
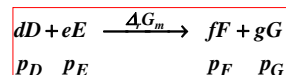
半透膜：只允许一种气体通过，不用时可随时换成不透性的板壁。



69

SudaSR

$$\begin{aligned} \Delta_r G_m &= \Delta G_1 + \Delta_r G_{m,2} + \Delta G_3 \\ &= dRT \ln \frac{p'_D}{p_D} + eRT \ln \frac{p'_E}{p_E} \\ &\quad + fRT \ln \frac{p'_F}{p_F} + gRT \ln \frac{p'_G}{p_G} \end{aligned}$$



$$= RT \ln \frac{p'_F p'_G}{p'_D p'_E} - RT \ln \frac{p'_F p'_G}{p'_D p'_E}$$

——范霍夫等温式

70

SudaSR

范霍夫等温式

$$1. \quad \Delta_r G_m = RT \ln \frac{Q_p}{K_p} \begin{cases} Q_p < K_p & \Delta_r G_m < 0 \text{ 正向自发进行} \\ Q_p = K_p & \Delta_r G_m = 0 \text{ 达平衡} \\ Q_p > K_p & \Delta_r G_m > 0 \text{ 不能自发进行} \end{cases}$$

$$2. \quad \Delta_r G_m^\ominus = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\ominus(B)$$

第五章中介绍

3.

71

SudaSR

3.14 热力学第三定律与规定熵 P192

一、热力学第三定律

1. 热力学温标 (K) 1848年 Kelvin $1K$ 即 $\frac{1}{273.15}$

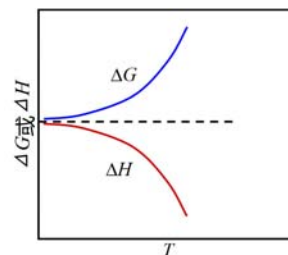
2. 凝聚体系的 ΔG 和 ΔH 与 T 的关系:

1902年, T.W.Richard

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta G - \Delta H) = 0$$

当 $T \rightarrow 0K$ 时 $\Delta H \approx \Delta G$

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T} \right)_p \approx \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p$$



72

SudaSR

3. Nernst热定理 (Nernst heat theorem)

1906年, Nernst 经过系统地研究了低温下凝聚系统的反应, 提出了一个假定, 即

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

在 $T \rightarrow 0K$ 时的等温过程中, 系统的熵值不变。
即 $0K$ 时的_____重合。

4. M. Planck假定 (1912年) :

$0K$ 时_____的熵值为零, 即 $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$

5. 热力学第三定律内容 (1920年Lewis和Gibson)
在 _____ 时, 任何 _____ 的 _____ (只有一种排列方式) 的熵值为零, 也称绝对零度不能达到定理。

$$\lim_{T \rightarrow 0} S_T = 0 \quad \text{Why?}$$

二、规定熵值

1. 定义:

当_____时, 求得的纯物质在其它状态下的熵值称为规定熵。

2. 标准熵:

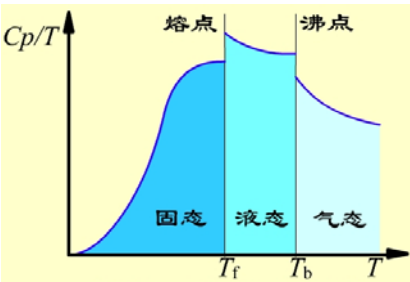
1mol某纯物质在标准状态下的规定熵称为该物质的标准摩尔熵值, 简称标准熵。

符号: _____ 单位: _____

3. 如何求 T K时某气体的规定熵值?

$$\Delta S = S(B, g, T) - S(B, s, 0K) \rightarrow B(g, T)$$

$$S(B, g, T) = S_0 + \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 + \Delta S_5$$



由于在极低温度时缺乏 C_p 的数据, 故可用

Debye公式来计算: $C_v = 1943 \frac{T^3}{\theta^3}$

物质的特性温度

在极低温度时, $C_p \approx C_v$ $\theta = \frac{h\nu}{k}$

说明:

- (1) $\lim_{T \rightarrow 0} S_T = 0$ 是一种规定, 并不表明 S_0 真正为零, 这是由于物质中元素同位素的存在, 核自旋对熵贡献以及体系被“冻结”所致。
- (2) 习惯将规定熵称为“绝对熵”不确切, 因为规定熵实际上是一个相对值。

熵的类型

- 量热熵**：历史上克劳修斯根据卡诺循环显示的特点定义了熵，它的变化值用可逆过程的热温商表示，称为量热熵。
- 统计熵**：又称为光谱熵。用统计学原理计算出的熵称为统计熵。因计算时要用到分子光谱数据，故又称为光谱熵。
- 残余熵**：统计熵与量热熵之间的差值称为残余熵，有许多物质的残余熵很小，有的物质由于电子，核及构型对熵的贡献，量热熵测不到，故残余熵较大。

79

SudaSR

熵的类型

- 构型熵**：分为取向构型熵和混合构型熵，不对称分子在0K时由于取向不同产生的微态数的贡献称为取向构型熵。混合构型熵是由于非全同粒子的可辨性引起的微态数增加。
- 规定熵**：规定完整晶体0K时的微态数为零，用积分式计算温度T时的熵值，若有状态变化，则进行分段积分，这样得到的熵称为规定熵。
- 标准摩尔熵**：标准压力下，实验温度T时求得1mol物质的熵值称为标准摩尔熵，只有298K时的数值有表可查。

80

SudaSR

一般规律

- (1) 同一物质当温度升高时，熵值_____。
 $S_m(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$ 188.74(298K) 208.49(500K) 232.62(1000K)
- (2) 同一物质的气液固三态，_____递减，_____也递减
 即
 如：298K时， $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 188.74 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 69.94 $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 0
- (3) 分子中的原子数越多，混乱度就越____，熵值也越____
 CH_4 : 186.19 C_2H_6 : 229.49 C_3H_8 : 269.91
- (4) 对于气相化学反应，由于_____反应质点数目增多而混乱度加大，其熵值也增大，相反，_____中体系的熵值要减小。

81

SudaSR

三、化学反应过程的熵变计算

P529附录IV表15

1. ΔS_m^\ominus 与温度的关系

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

82

SudaSR

2. ΔS_m^\ominus 与压力的关系

$$298.15\text{K时}, S(p) = S^\ominus(p) + \int_{p^\ominus}^p \left[-\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right] dp$$

ig.
=

83

SudaSR

【例9】已知在 p^\ominus , 298 K时,

$$S_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g}) = 130.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$C_{p,m} = 28.87 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}。求：$$

- (1) p^\ominus , 373 K时 $\text{H}_2(\text{g})$ 的摩尔熵；
- (2) 1mol $\text{H}_2(\text{g})$ 在 p^\ominus 下由298 K加热到373 K的 ΔG 。

【例10】已知He, $S_m^\ominus(298\text{K}) = 126.06 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求

$$S_m^{3p^\ominus}(273\text{K}) = ?$$

RUDOLF JULIUS EMMANUEL CLAUSIUS

RUDOLF JULIUS EMMANUEL CLAUSIUS (1822-1888)

German mathematical physicist, is perhaps best known for the statement of the second law of thermodynamics in the form "Heat cannot of itself pass from a colder to a hotter body." which he presented to the Berlin Academy in 1805. He also made fundamental contributions to the field of the kinetic theory of gases and anticipated Arrhenius by suggesting that molecules in electrolytes continually exchange atoms.

苏州大学

WILLIAM THOMSON, Lord Kelvin (1824-1907)

Irish-born British physicist, proposed his absolute scale of temperature, which is independent of the thermometric substance in 1848. In one of his earliest papers dealing with heat conduction of the earth, Thomson showed that about 100 million years ago, the physical condition of the earth must have been quite different from that of today. He did fundamental work in telegraphy, and navigation. For his services in trans-Atlantic telegraphy, Thomson was raised to the peerage, with the title Baron Kelvin of Largs. There was no heir to the title, and it is now extinct.

苏州大学

NICOLAS LEONHARD SADI CARNOT

NICOLAS LEONHARD SADI CARNOT (1796-1832)

a French military engineer. His only published work was *Reflexions Sur la Puissance Motrice du Feu et sur les Machines Propres a Developper cette Puissance* (1824), in which he discussed the conversion of heat into work and laid the foundation for the second law of thermodynamics. He was the scion of a distinguished French family that was very active in political and military affairs. His nephew, Marie Francois Sadi Carnot (1837-1894), was the fourth president of the Third French Republic.

苏州大学

LUDWIG BOLTZMANN

LUDWIG BOLTZMANN (1844-1906),

Austrian scientist, is best known for his work in the kinetic theory of gases and in thermodynamics and statistical mechanics. His suicide in 1906 is attributed by some to a state of depression resulting from the intense scientific war between the atomists and the energists at the turn of the century. On his tombstone is the inscription $S = k \ln \Omega$.

苏州大学

HERMANN LUDWIG FERDINAND von HELMHOLTZ

HERMANN LUDWIG FERDINAND von HELMHOLTZ (1821-1894)

German scientist, worked in areas spanning the range from physics to physiology. His paper *Über die Erhaltung der Kraft* ("On the Conservation of Force," 1847) was one of the epochal papers of the century. Along with Mayer, Joule, and Kelvin, he is regarded as one of the founders of the conservation of energy principle.

His *Physiological Optics* was in its time the most important publication ever to have appeared on the physiology of vision. In connection with these studies he invented the ophthalmoscope in 1851, still a fundamental tool of every physician. His *Sensations of Tone* (1862) established many of the basic principles of physiological acoustics.

苏州大学

JOSIAH WILLARD GIBBS

JOSIAH WILLARD GIBBS (1839-1903),

American scientist, was professor of mathematical physics at Yale University from 1871 until his death. His series of papers "On the Equilibrium of Heterogeneous Substances," published in the *Transactions of the Connecticut Academy of Sciences* (1876-1878) was one of the most important series of statistical mechanics.

The Copley Medal of the Royal Society of London was presented to him as "the first to apply the second law of thermodynamics to the exhaustive discussion of the relation between chemical, electrical, and thermal energy and capacity for external work."

苏州大学

JAMES CLERK MAXWELL

JAMES CLERK MAXWELL (1831-1879),

British physicist, presented his first scientific paper to the Royal Society of Edinburgh at the age of 15. In chemistry he is best known for his Maxwell distribution and his contributions to the kinetic theory of gases. In physics his name is most often associated with his Maxwell equations for electromagnetic fields.

苏州大学

BENOIT PIERRE EMILE CLAPEYRON

BENOIT PIERRE EMILE CLAPEYRON (1799-1864),

French scientist, was the first to appreciate the importance of Carnot's work on the conversion of heat into work. In analyzing Carnot cycles, Clapeyron concluded that "the work w produced by the passage of a certain quantity of heat q from a body at temperature t_1 , to another body at temperature t_2 is the same for every gas or liquid ... and is the greatest which can be achieved" (B.P.E. Clapeyron, *Memoir sur la Puissance Motrice de la Chaleur* (Paris, 1833)).

Clapeyron was speaking of what we call a reversible process. Kelvin's establishment of the thermodynamic temperature scale from a study of the Carnot cycle came not from Carnot directly but from Carnot through Clapeyron, since Carnot's original work was not available to Kelvin.

苏州大学

WALTHER NERNST

WALTHER NERNST (1864-1941),

German physical chemist, did much of the early important work in electrochemistry, studying the thermodynamics of galvanic cells and the diffusion of ions in solution. Besides his scientific researches, he developed the Nernst lamp, which used a ceramic body. This lamp never achieved commercial importance since the tungsten lamp was developed soon afterwards.

His electrical piano, which used radio amplifiers instead of a sounding board, was totally rejected by musicians. Nernst was the first to enunciate the third law of thermodynamics, and received the Nobel Prize in chemistry in 1920 for his thermochemical work.

苏州大学

练一练

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_V = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V$$

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

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

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

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

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p = C_p$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial V}\right)_p = C_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_V = C_V + V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_V = C_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V + V$$

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

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