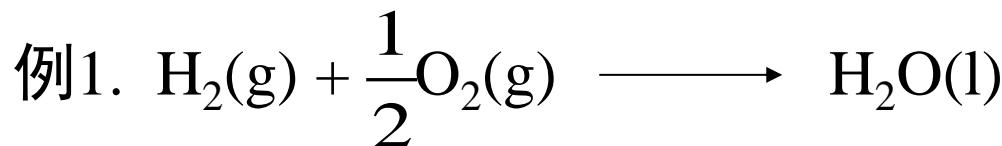


第三章 热力学第二定律

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？



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

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 → 低压
 - ② 传热：高温 → 低温
 - ③ 扩散：高浓度 → 低浓度
 - ④ 反应：HCl + NaOH → NaCl + H₂O

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

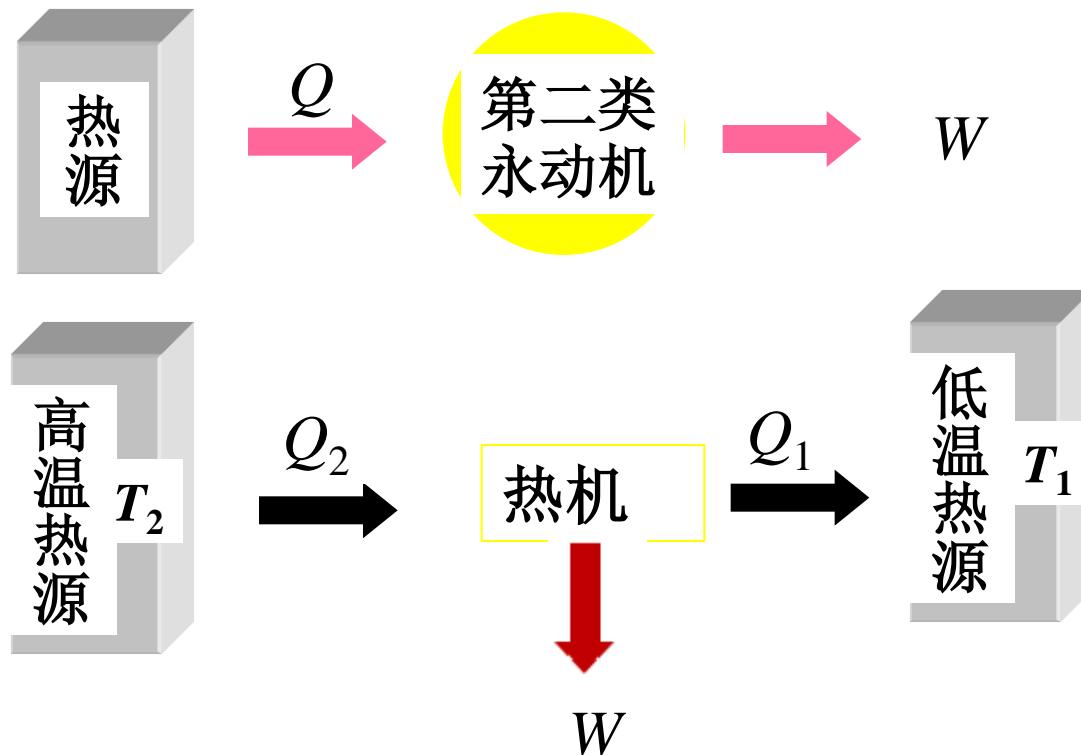
(General character of spontaneous process)

- (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：

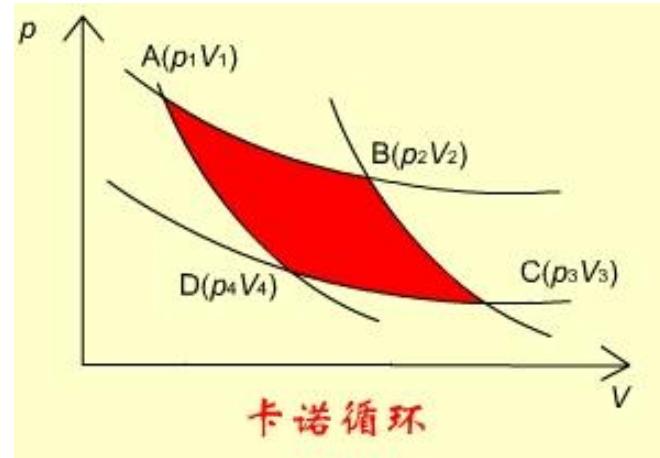
$$\eta = \frac{W}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2}$$

2. Carnot cycle的效率：

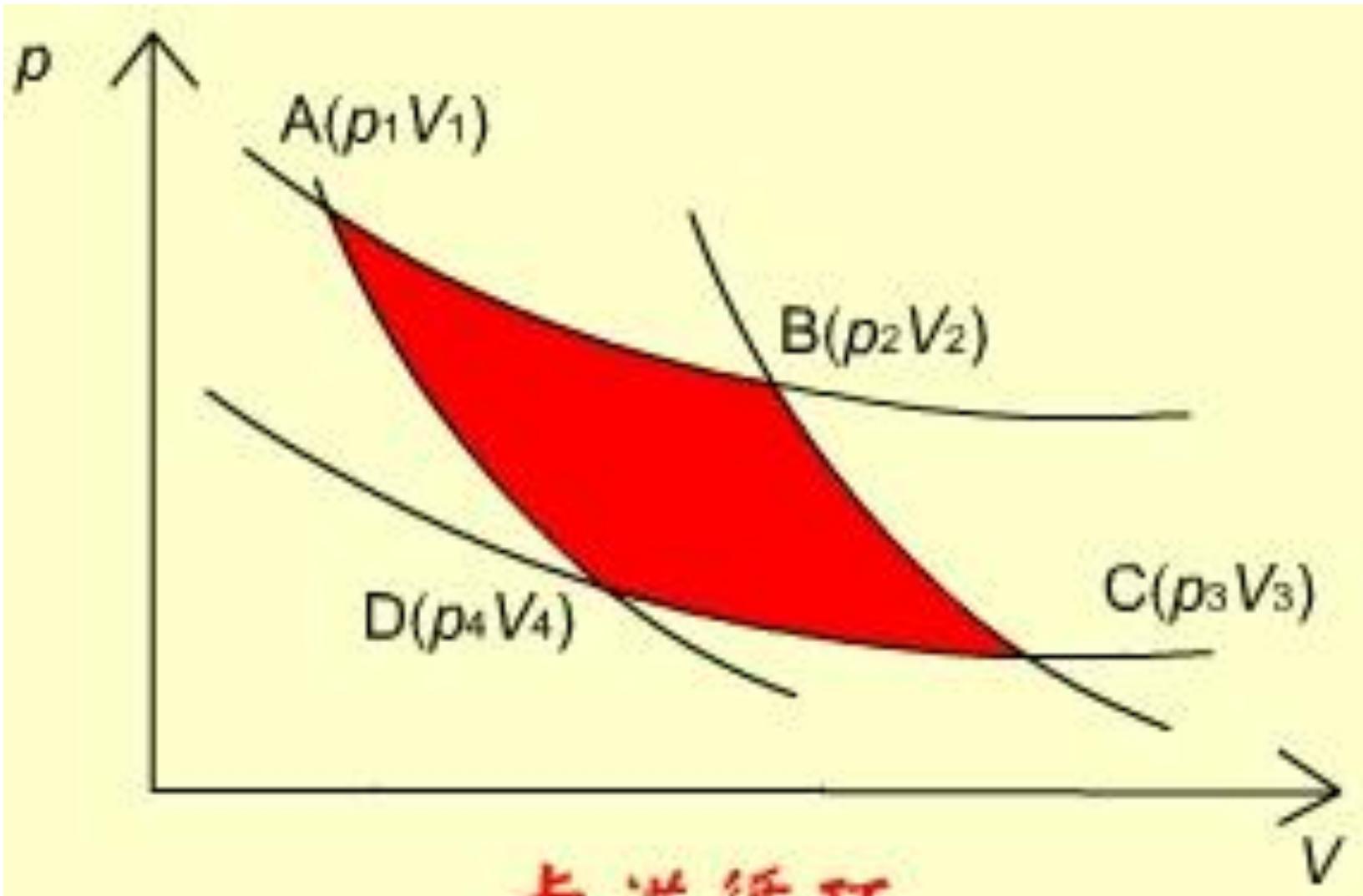
➤ Carnot cycle：理想气体

➤ 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：

$$\eta \leq 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

$\left. \begin{array}{l} < \text{ ir cycle} \\ = \text{ r cycle} \end{array} \right\}$

(1) 意义： η 的极限

提高 η 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)

$$\eta \leq 1 - \frac{T_1}{T_2} \quad \begin{cases} < \text{ir cycle} \\ = \text{r cycle} \end{cases}$$

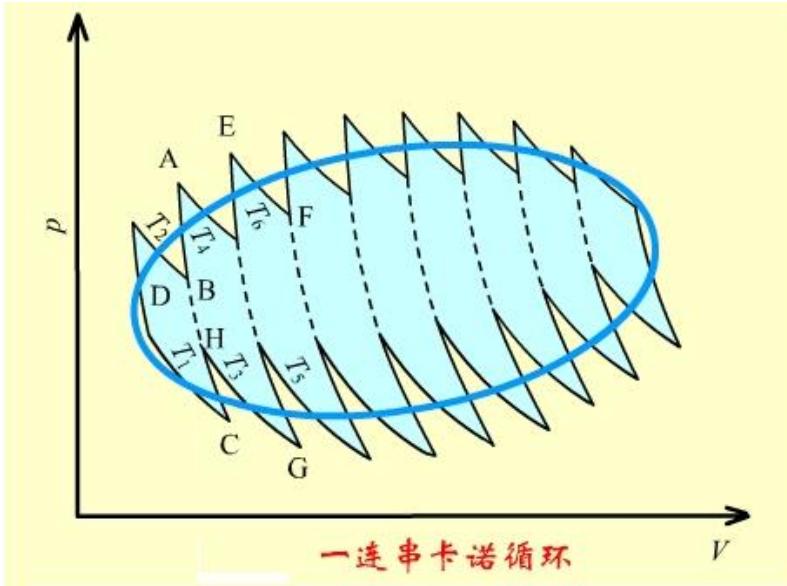
即

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

➤ 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(许多许多个热源):



(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。

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

$$\lim_{\delta Q_r \rightarrow 0} \sum \frac{\delta Q_r}{T} = 0 \quad (\text{任意可逆循环})$$

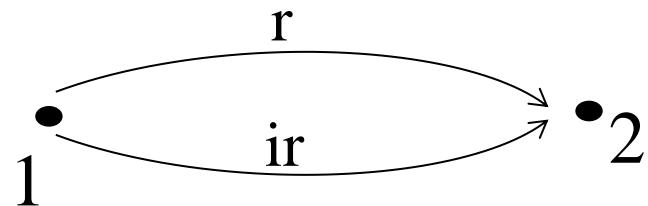
即

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

$\frac{\delta Q_r}{T}$ 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)

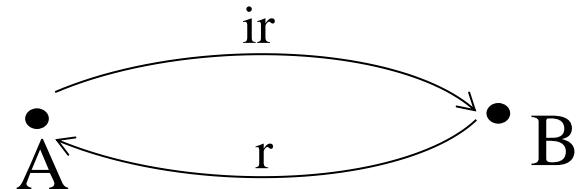
对两个热源间的不可逆循环：热温商之和小于0

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

对任意不可逆循环：

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

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



上式为

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

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

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

$$\Delta S \geq \sum \frac{\delta Q}{T} \quad \begin{cases} > & \text{ir} \\ = & \text{r} \end{cases}$$

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：

$$\Delta S \geq 0 \quad \left[\begin{array}{l} > \text{ir} \\ = \text{r} \end{array} \right]$$

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：

$$\Delta S \geq 0$$

$\begin{cases} > \text{自发} \\ = \text{可逆} \end{cases}$

方向
限度

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

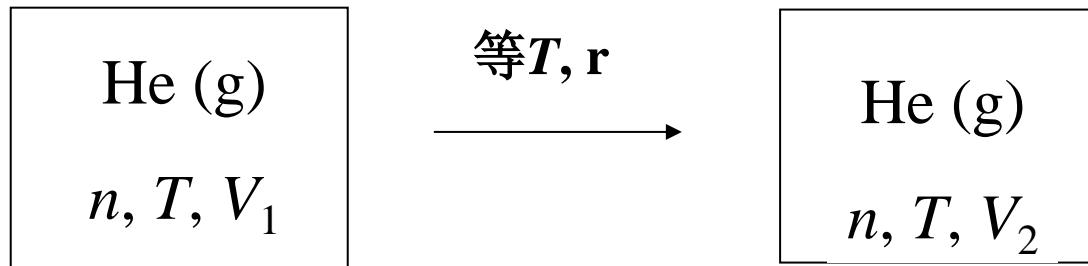
Calculation of entropy change

➤ 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)



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

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \Delta S = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

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: $T \uparrow \quad S \uparrow$, 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H₂，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) ΔH ；(2) ΔS 。

1mol He(g)	1mol H ₂ (g)
200K	300K
101.3kPa	101.3kPa

解：求终态 过程特点：孤立系统， $\Delta U = 0$

$$\begin{aligned}\Delta U &= \Delta U(\text{He}) + \Delta U(\text{H}_2) \\ &= n \cdot \frac{3}{2} R(T_2 - 200\text{K}) + n \cdot \frac{5}{2} R(T_2 - 300\text{K}) = 0\end{aligned}$$

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

1mol He(g)	1mol H ₂ (g)
200K	300K
101.3kPa	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 ΔS 。

1mol He(g)	1mol H ₂ (g)
200K	300K
101.3kPa	101.3kPa

解：➤ 求终态（与例1末态相同吗？）

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

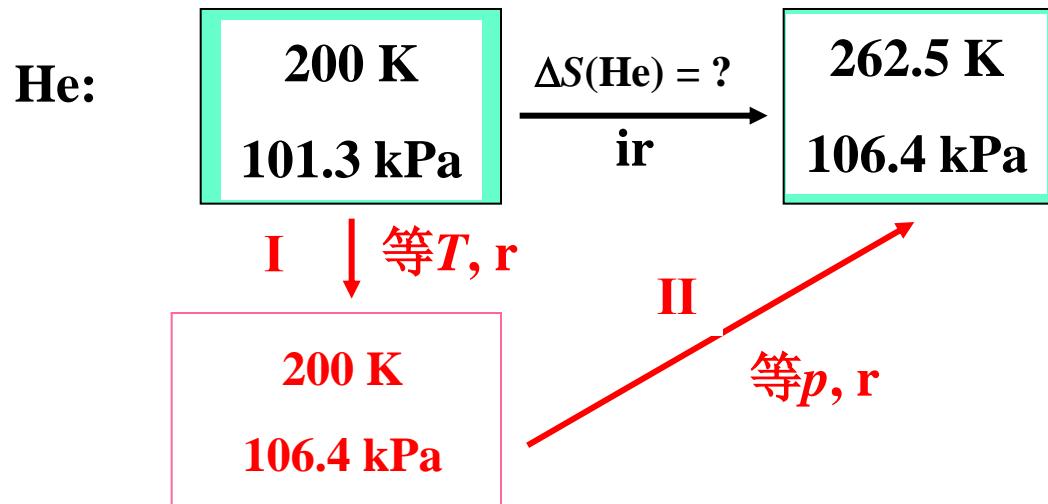
\therefore 与例1中的终态能量相同

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

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

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

➤ 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, ΔH : 可逆相变热

T: 可逆相变温度

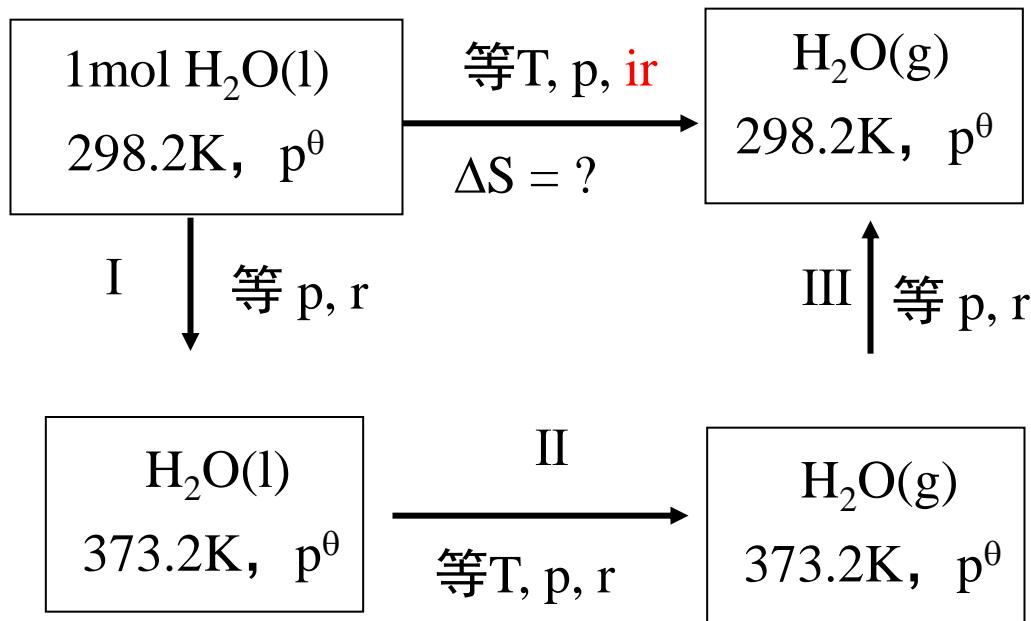
2. 不可逆相变

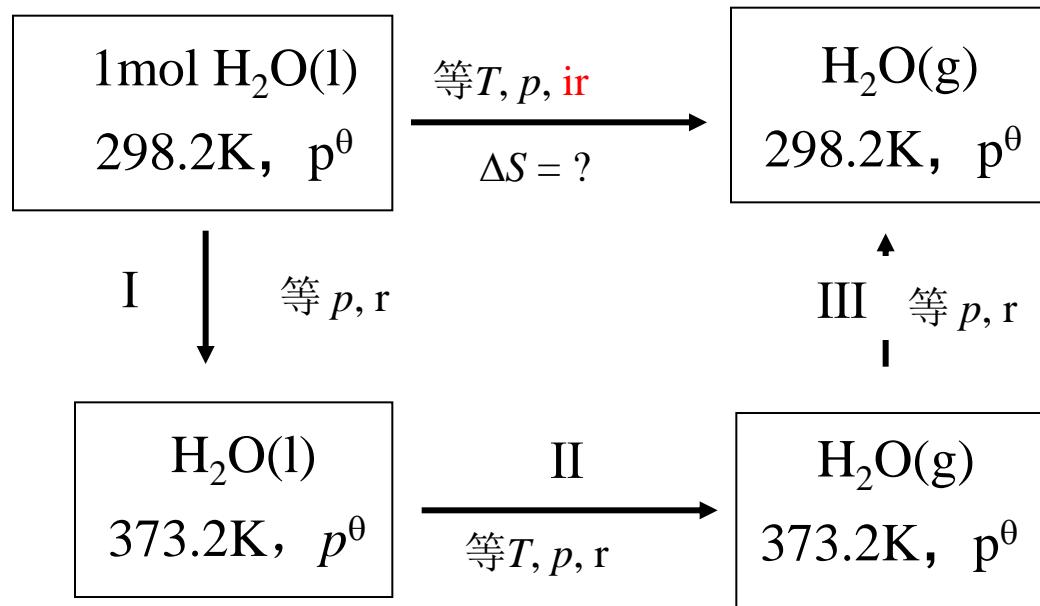
方法: 设计可逆过程

例3. 试求298.2K及 p^0 下，1mol $\text{H}_2\text{O(l)}$ 气化过程的 ΔS 。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, $\Delta_{\text{f}}^{\text{g}}H_{\text{m}}(\text{H}_2\text{O}, 373.2\text{K}) = 40.60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

解：方法1

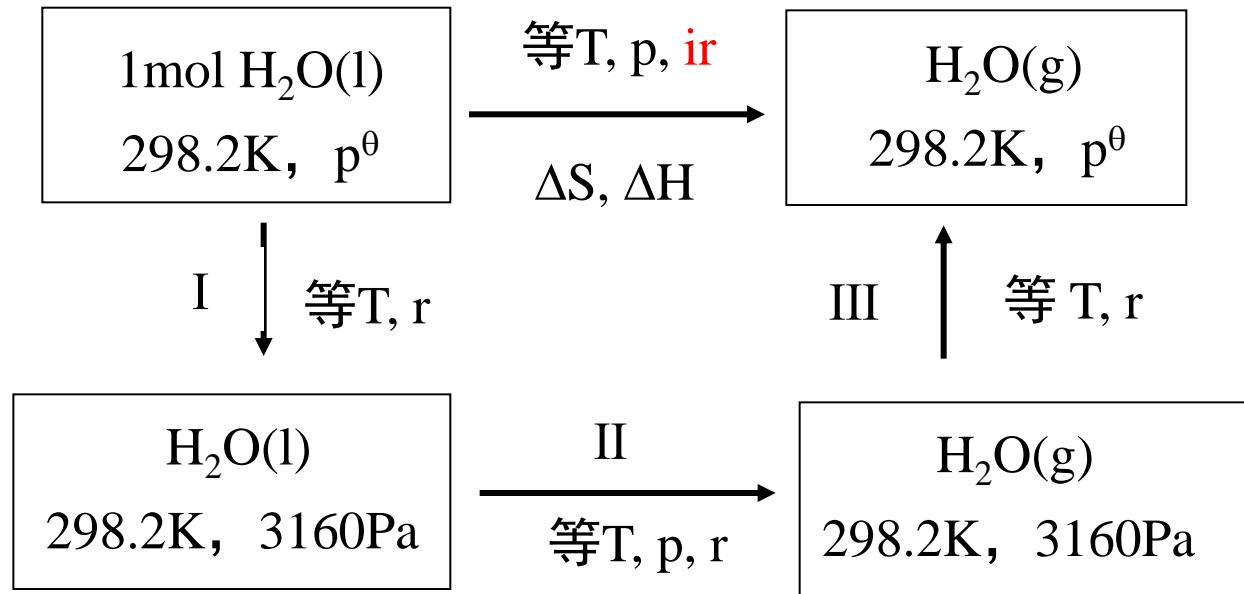




$$\Delta S = \Delta S_I + \Delta S_{II} + \Delta S_{III}$$

$$\begin{aligned}
 &= 75 \ln \frac{373.2}{298.2} + \frac{40.60 \times 10^3}{373.2} + 33 \ln \frac{298.2}{373.2} \\
 &= 118 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}
 \end{aligned}$$

方法2



$\Delta S_I \approx 0$ (液体的S对p不敏感)

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

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

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

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

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

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)+...

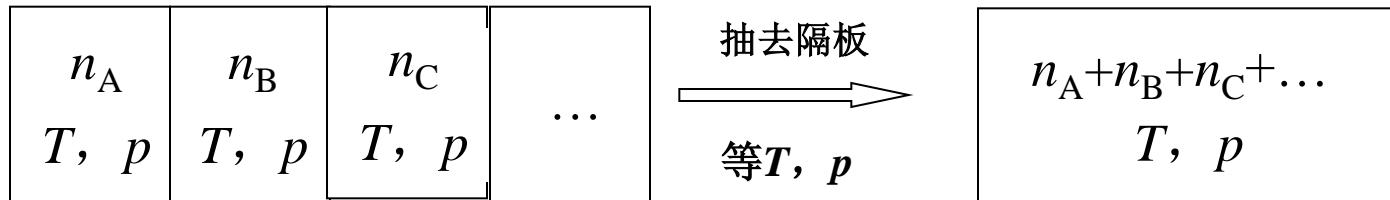
$$U = U_A^* + U_B^* + U_C^* + \dots$$

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

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

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

② 等T, p下不同理想气体的混合熵



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

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

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

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

气体的混合过程

四、环境熵变 (Entropy change in surroundings)

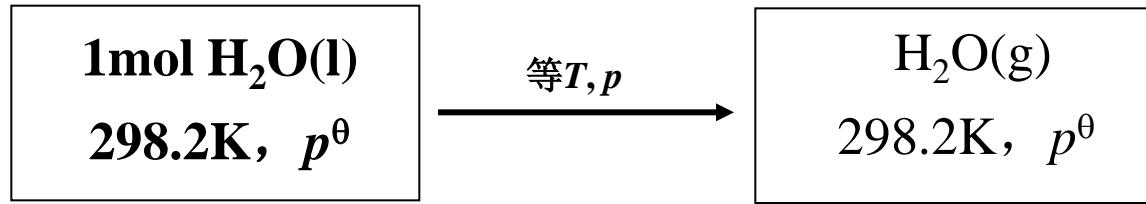
当环境>>系统时，对于环境而言实际热即等于可逆热。计算 $\Delta S_{\text{环}}$ 应以环境吸热为正。

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

例4. 试证明298.2K及 p^{θ} 下，水的气化过程不可能发生。

已知： $C_{p,m}(H_2O, l) = 75 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $C_{p,m}(H_2O, g) = 33 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，298.2K时水的蒸气压为3160Pa， $\Delta_{l\rightarrow g}^{\text{g}}H_m(H_2O, 373.2\text{K}) = 40.60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

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)。

$S^\theta_m(298.2K)$ 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) $\Delta_r S_m^\theta$ (298.2K) 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 ΔS 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

$$\Delta S + \Delta S_{\text{环}} \geq 0 \quad \begin{cases} > \text{ 自发 } \\ = \text{ r } \end{cases}$$

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

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

➤ 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：

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

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:

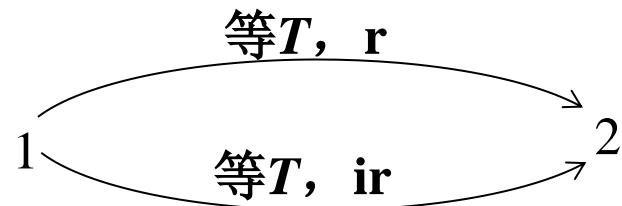
$$A = U - TS \quad \text{Helmholtz function}$$

A: 状态函数, 容量性质, J or kJ

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

(1) 条件: 等T

(2) 公式的意义:



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

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

(3) ΔA 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

等T: $\Delta A \leq W$ < ir
=r

等p: $\Delta A \leq (p\Delta V + W_f)$
 $\Delta A + \Delta(pV) \leq W_f$
 $\Delta(A + pV) \leq W_f$

Definition: $G = A + pV$ Gibbs function

G: 状态函数, 容量性质, J or kJ

$$\Delta G \leq W_f$$

< ir
= r

(1) 条件: 等T, p $\Delta G \leq W_f$

(2) 公式的意义: $\Delta G = W_{f,T,p,r}$

$$\left. \begin{array}{l} \Delta G < W_{f,T,p,ir} \\ \end{array} \right\} \therefore W_{f,T,p,r} < W_{f,T,p,ir}$$

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

2. Gibbs函数减少原理

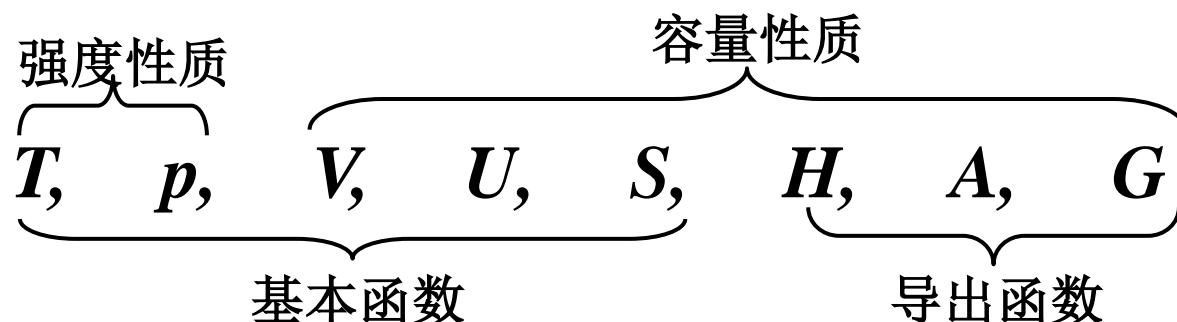
若 $W_f = 0$: $\Delta G \leq 0$ 自发

(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 μ_{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

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \text{ 和 } \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$$

$$dU = TdS - pdV$$

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

$$dH = TdS + Vdp$$

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

§ 3—10 ΔG (和 ΔA)的计算

Calculation of ΔG & ΔA

一、简单等温物理过程

1. 理想气体的等温过程

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

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

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

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

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

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^θ 经绝热可逆过程膨胀到 p^\ominus 时的 ΔG 。



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:



$$\therefore S = S(298.2 \text{ K, } 10 \text{ p}^\theta)$$

$$= \Delta S + S_m^\theta(298.2 \text{ K})$$

$$= 8.314 \ln \frac{1}{10} + 126.06 = 106.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

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

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， $W_f = 0$

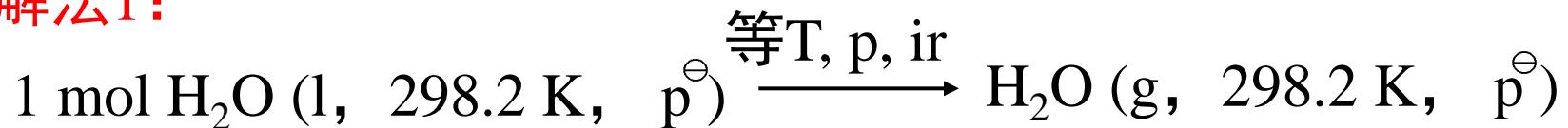
$$\begin{aligned}\therefore \Delta G &= 0 \\ \Delta A &= W = -p\Delta V\end{aligned}$$

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 H₂O(l)气化过程的ΔG。已知：

$C_{p,m}(H_2O, l) = 75 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, $C_{p,m}(H_2O, g) = 33 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 298.2K时水的蒸气压为3160Pa, $\Delta_g^{\circ}H_m(H_2O, 373.2\text{K}) = 40.60 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

解法1：

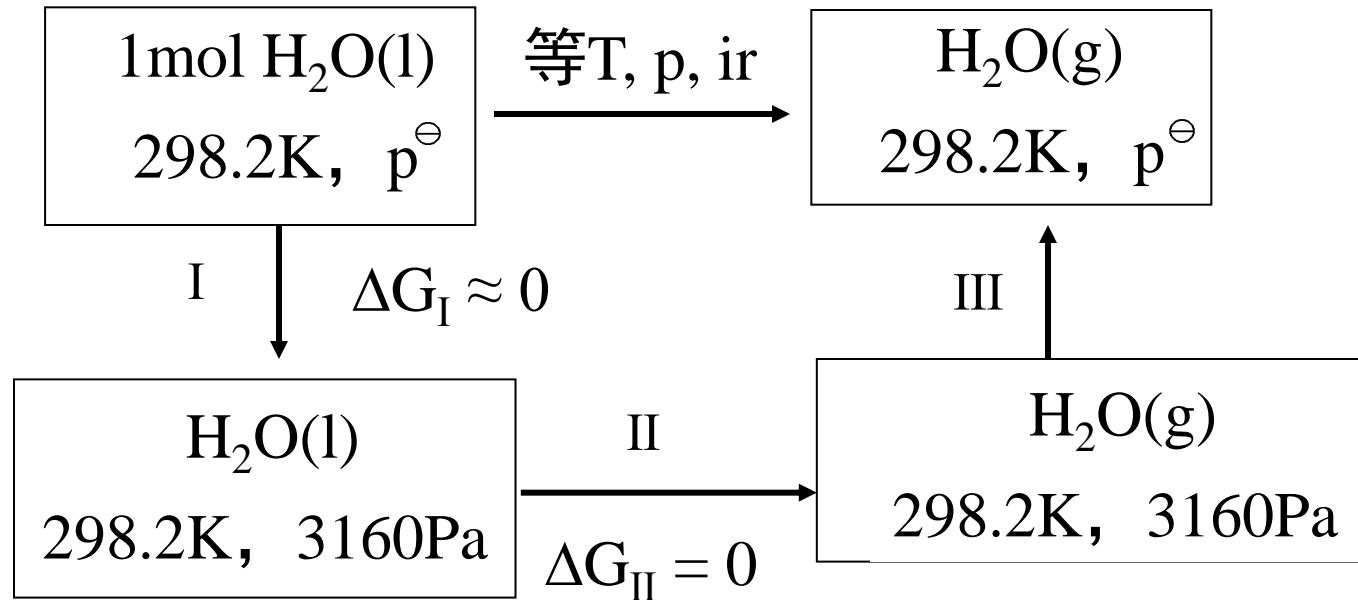


$$\Delta H = 43.75 \text{ kJ}$$

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

$$\begin{aligned}\therefore \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ &= 43.75 - 298.2 \times 118.8 \times 10^{-3} \\ &= 8.6 \text{ kJ}\end{aligned}$$

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:

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

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

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

(1) 条件: 不同理想气体的等T, p混合;

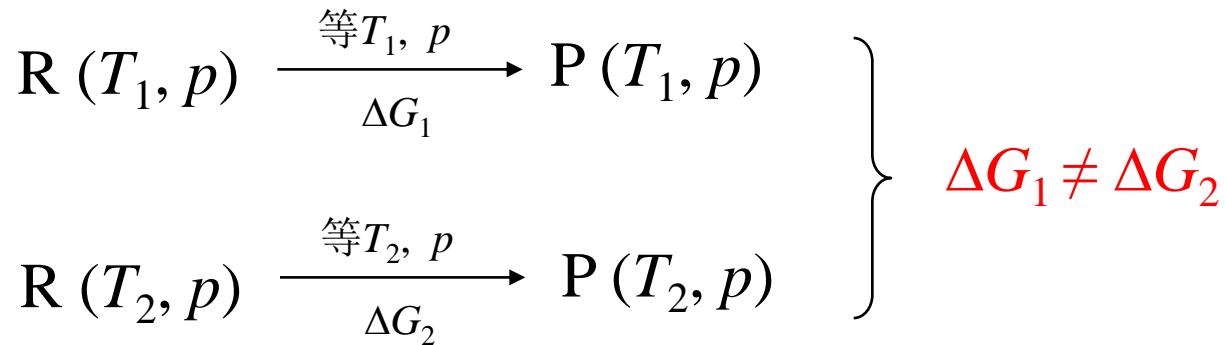
(2) 对理想气体的其他混合过程:

分别求 ΔG_B , 然后 $\sum_B \Delta G_B$

四、化学反应

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

五、 ΔG 与T的关系 (Temperature – dependence of ΔG)



若 ΔG_1 已知，如何求 ΔG_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：P₁₇₅

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

$\Delta_r\text{H}_m^\ominus = -46.11\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_r\text{G}_m^\ominus = -16.45\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 试求：

1000K时的 $\Delta_r\text{G}_m^\ominus$ 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 $\Delta C_p = (-25.46 + 18.33 \times 10^{-3}T - 2.05 \times 10^{-7}T^2) \text{J} \cdot \text{mol} \cdot \text{K}^{-1}$

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

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

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

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

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

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

所以

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

当 $T=1000K$ 时, 代入上式, 求得

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

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