

基础化学（II）

化学热力学基础-4

王 帅

2025年3月24日

化学热力学提纲

1. 化学热力学引言

2. 熵增加原理

3. 温度及其特性

4. 能量守恒定律

5. 可逆过程

6. 熵与热容

7. 吉布斯自由能

8. 化学反应变化

9. 化学平衡

$$\Delta S = q_{\text{可逆}}/T$$

↓

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$

→

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

“熵”的宏观定义

□ 热力学第二定律 (熵增加原理):

热量不能自发地从低温物体转移到高温物体，即孤立系统的熵总是不可逆自发的朝熵增加的方向发展。

$$\Delta S_{\text{孤}} \geq 0 \quad (\text{宏观尺度变化})$$

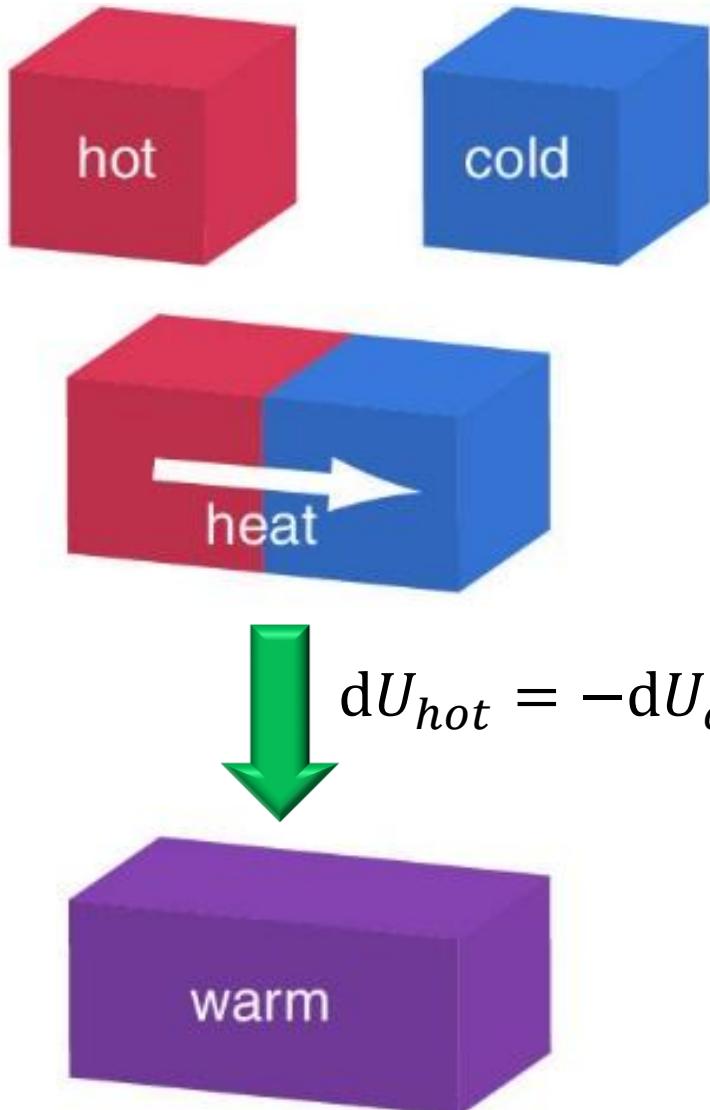
$$dS_{\text{孤}} \geq 0 \quad (\text{极小量变化})$$

1854年，克劳修斯引入熵的概念，并给其定义式：

$$dS = \delta q_{\text{可逆}} / T$$

这个式子描述的是在一个可逆过程中，一个物体从温度为 T 的环境中吸收了一小份热量 ($\delta q_{\text{可逆}}$) 造成很小的熵变 (dS)。

温度的微观诠释



按照熵增加原理，两个系统接触后的热传导过程必须使总系统的熵增加，即系统总的微观状态数将增加。于是有：

$$dS_{sum} = dS_{hot} + dS_{cold} > 0$$

$$\left(\frac{\partial S_{cold}}{\partial U_{cold}}\right)_{V,n} - \left(\frac{\partial S_{hot}}{\partial U_{hot}}\right)_{V,n} > 0$$

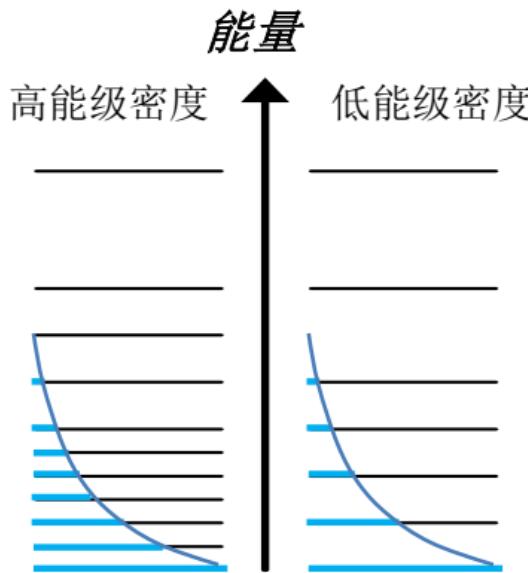
$$T \equiv \left(\frac{\partial U_{cold}}{\partial S_{cold}}\right)_{V,n} < \left(\frac{\partial U_{hot}}{\partial S_{hot}}\right)_{V,n}$$

在等体积等物质的量条件下，温度表示系统熵的改变难易程度。

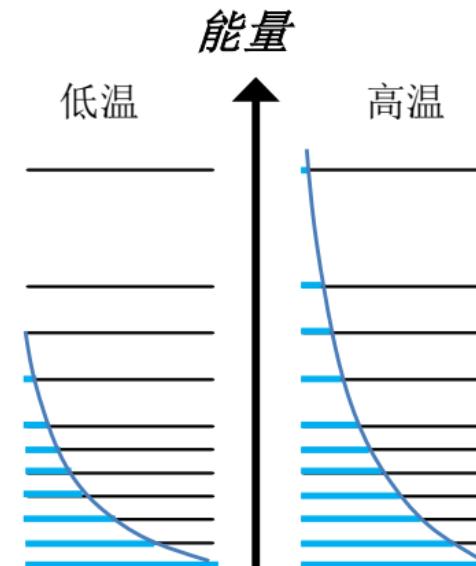
玻尔兹曼分布

波尔兹曼分布显然不是“混乱”的分布，而是有严格规律（指数函数）的分布方式。波尔兹曼分布有两个决定要素，即量子能级系统的具体结构和系统温度。

$$n_i = n_0 \exp\left(\frac{-\epsilon_i}{k_B T}\right)$$



等温条件下，不同量子能级密度的两个自由度上的波尔兹曼分布。各个能级上的蓝色线段代表该能级的相对占有几率，以基态为一。不同类型的量子自由度，其能级密度由系统特殊结构参数决定。譬如分子的平动自由度，其能级密度就与系统体积有关。

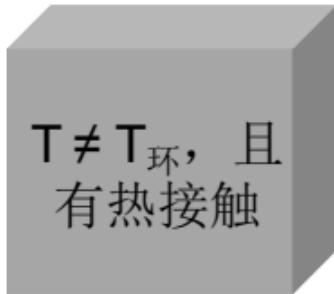


基态稳定性：
能量最低原理

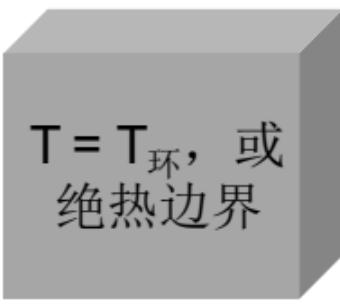
不同温度下，同一组量子能级的占有几率。
温度升高时（右边情况），分子能够进入的
量子能级增加。并且，各激发态能级的波尔
兹曼因子也增加。这两个因素将必然使得系
统多样性增加、权重增加、熵增加。

内能 vs 热、功

$q \neq 0$



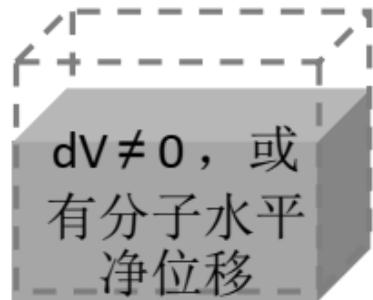
$q = 0$



“热”是路径函数 (path function)

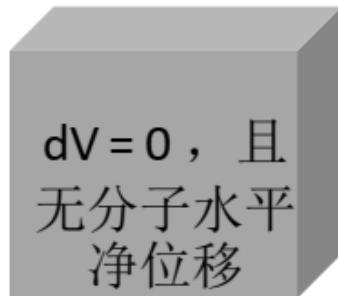
Heat is not really a thing – it is not a fluid or a substance. Rather it is the means by which energy is transferred from a hotter body to a cooler one in order to equalize their temperatures.

$w \neq 0$



机械功/非机械功

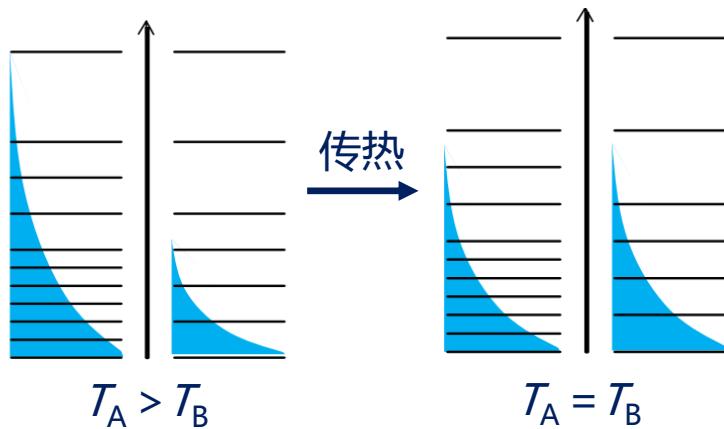
$w = 0$



“功”是路径函数 (path function)

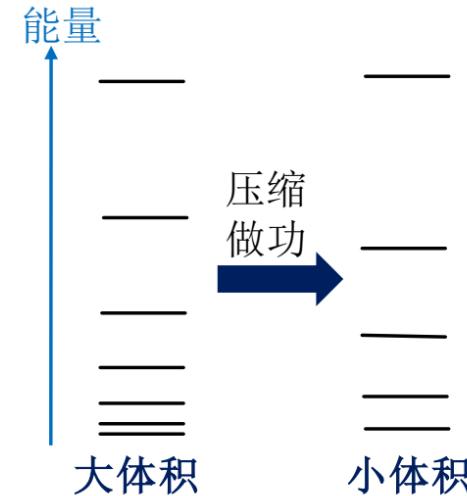
Work is done when moving against a force. Like heat, work is something that is done to objects – for example when they are compressed by the action of an external force.

传热与做功改变内能的机制



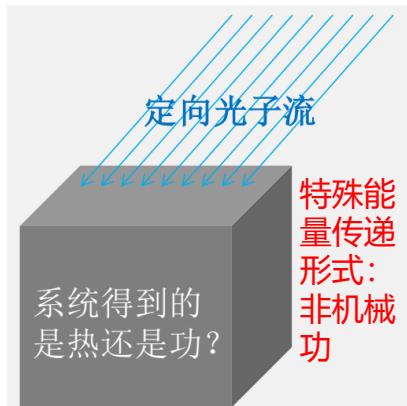
热平衡前后两个物体的玻尔兹曼分布

若过程中没有分子结构和相态变化，“传热”是环境和系统之间通过交换热能而达成相同的波尔兹曼分布的过程。



环境对系统压缩做功前后系统平动能级的结构变化示意

压缩做功改变气体平动能级密度，使能隙变大。另外，改变体积会极少量地改变系统的基态能。绝热压缩使内能和温度增加。



光吸收是传热
还是做功？

按照传统，系统从环境中吸收光似乎属于热的范畴，即辐射传热。

但若把光吸收看做光子束的定向流动，按照功的传统判据，其应该是做功。

无论温度多低，如果入射光不满足光谱选率，光吸收不可能发生，即光吸收与温差无关。从这个角度看，光过程不适合作为传热处理。

4. 能量守恒定律

$$dS \equiv \delta q_{\text{可逆}} / T$$

内能 vs 热、功

The First Law is about the conservation of energy:

Energy can neither be created nor destroyed but is just transformed from one form into another.

热力学第一定律 (能量守恒定律):

在任何过程中，能量都可以从一种形式转变为另一种形式 (包括热和功)，但它永远不会被创造或消灭，即体系内能 (U) 的增加等于体系吸收的热量 (q) 和对物体所作的功 (w) 的总和。

$$\Delta U = q + w \text{ (宏观尺度变化)}$$

$$dU = \delta q + \delta w \text{ (极小量变化)}$$

内能 vs 热、功

理想气体不考虑分子间的相互作用。在经典热力学中，理想气体的**内能**就是它所有分子的动能之和，即平动与转动（**高温时需考虑振动**）。其内能的变化只与系统温度的改变量有关，而与具体过程无关。

根据能量均分定理， n mol **理想气体的内能**为

$$U = \frac{f}{2} n N_A k_B T = \frac{f}{2} n R T \quad (f\text{为分子的自由度数目})$$

以化学系统的质心为参照系，任意一个分子在三维空间中的运动有三个平动自由度（以 F 代表自由度数）。

单原子分子： $F_{\text{平}} = F = 3, F_{\text{转}} = 0, F_{\text{振}} = 0$

线性分子： $F_{\text{平}} = 3, F_{\text{转}} = 2, F_{\text{振}} = F - (F_{\text{平}} + F_{\text{转}}) = 3N - 5$

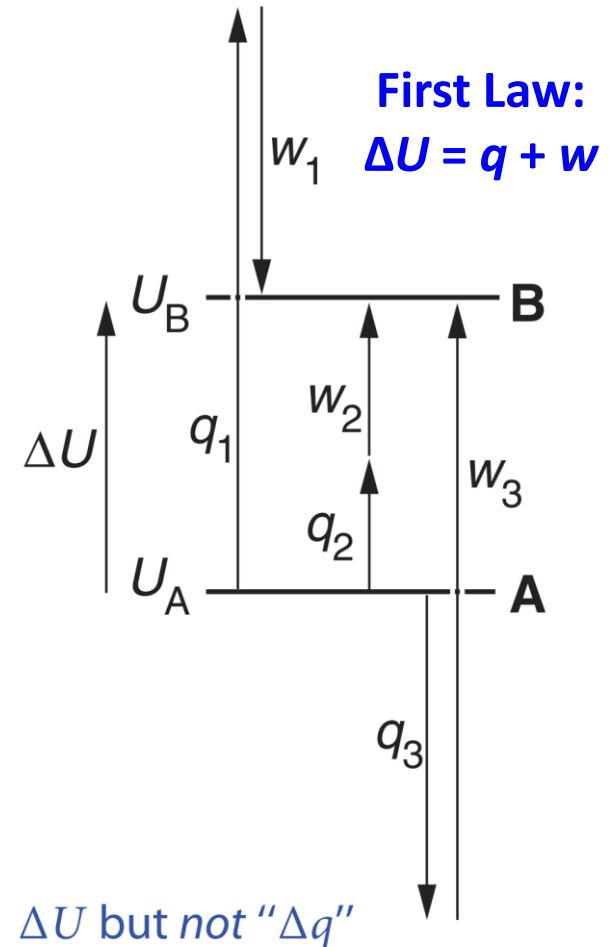
非线性分子： $F_{\text{平}} = 3, F_{\text{转}} = 3, F_{\text{振}} = F - (F_{\text{平}} + F_{\text{转}}) = 3N - 6$

功、热的符号判断

在热力学上，做功和传热被认定为环境给系统提供能量的方式，其核心是系统。因此我们可以很容易判断它们的符号：

- (1) 当环境对系统做功或者环境给系统传热时，系统内能增加($\Delta U > 0$)。相应的， w 和 q 取正值。
- (2) 当环境对系统做负功或者环境从系统取热时，系统内能减少($\Delta U < 0$)。相应的， w 和 q 取负值。

在此，我们将系统对环境做功标记为 w' ，于是有 $w = -w'$ 。



5. 可逆过程

$$dS \equiv \delta q_{\text{可逆}} / T$$

在热力学中，系统经过某一过程后，如果其逆过程能使系统和环境都完全复原，则这样的过程就称为**可逆过程**。反之，如果无论采用何种办法都不能使系统和外界完全复原，则原来的过程称为**不可逆过程**。

系统与过程的分类

常见系统的种类包括：

- (1) 孤立系统 (Isolated System)：与环境既没有物质交换也没有能量交换。
- (2) 封闭系统 (Closed System)：与环境没有物质交换，但有能量交换。
- (3) 开放系统 (Open System)：与环境既有物质交换也有能量交换。

其中，孤立系统最简单，可以作为热力学理论的出发点；开放系统相对少见，列在这里以涵盖所有可能性；封闭系统则是化学系统的绝对重点，如果不特别说明，化学热力学的系统特指封闭系统。

对于封闭系统，热力学进一步规定了一些特殊的边界条件。注意，下面的有些边界条件并不只有一种情况，而是包括两种或三种在热力学中能碰到的子集。

- (1) 绝热过程 (Adiabatic Process)：系统-环境边界不允许热交换。
- (2) 定温过程 (Isothermal Process)：系统内部各点温度和环境温度恒定不变。如果只是始态和终态的系统温度不变，这类过程称为等温过程。
- (3) 定容过程 (Constant Volume Process)：系统的体积恒定不变。如果只是始态和终态系统体积相等，这类过程称为等容过程。
- (4) 定压过程 (Isobaric Process)：系统各处及环境的压强恒定不变。如果只是始态和终态的系统压强不变，这类过程称为等压过程。若环境压强（外压）在过程中维持不变而系统压强不确定，称为等外压过程。

气体状态方程

理想气体：分子被视为质点，且无分子间相互作用

$$pV = nRT$$

实际气体：分子具有体积，且存在分子间相互作用

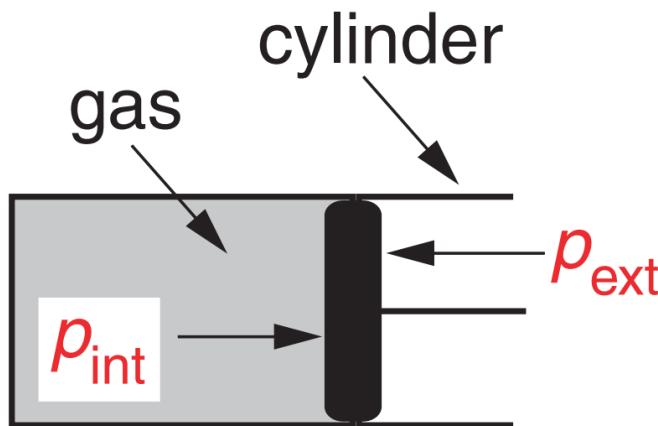
$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$



van der Waals 方程

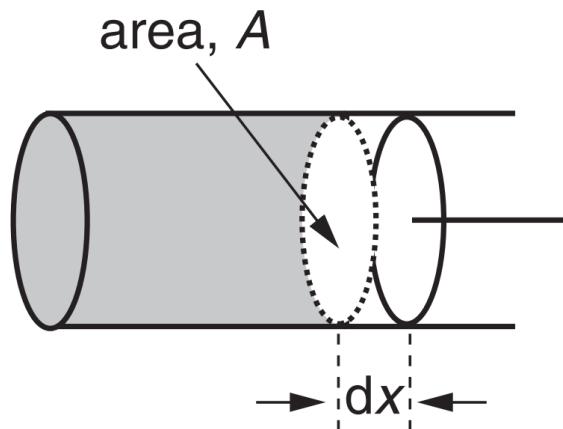
因相互作用所减少压力 扣除分子占据体积

理想气体膨胀过程



考虑气缸中理想气体的膨胀过程。此处，假设活塞没有质量，并且滑动时没有摩擦阻力。

在此膨胀过程中，气体对抗外压而对环境做功 (w')：



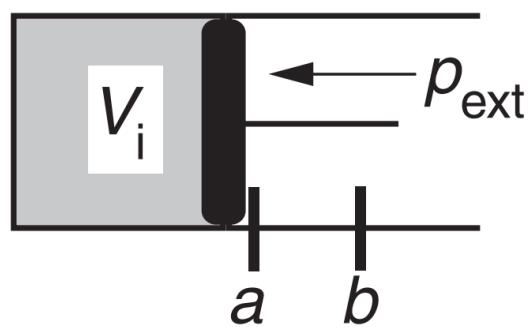
$$\begin{aligned}\delta w' &= \text{force} \times \text{distance} \\ &= p_{\text{ext}} A \times dx. \\ &= p_{\text{ext}} dV.\end{aligned}$$

$$\delta w = -p_{\text{ext}} dV.$$

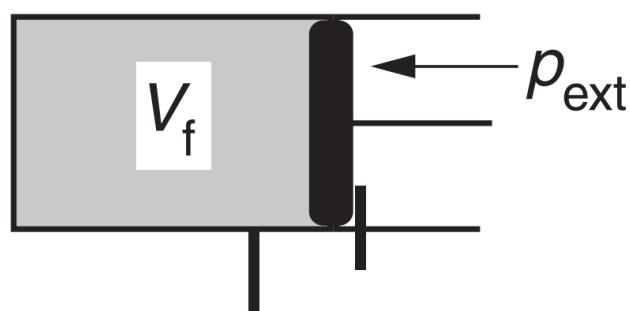
理想气体膨胀过程

假设气体膨胀时，外压恒定不变。于是有

始态



终态



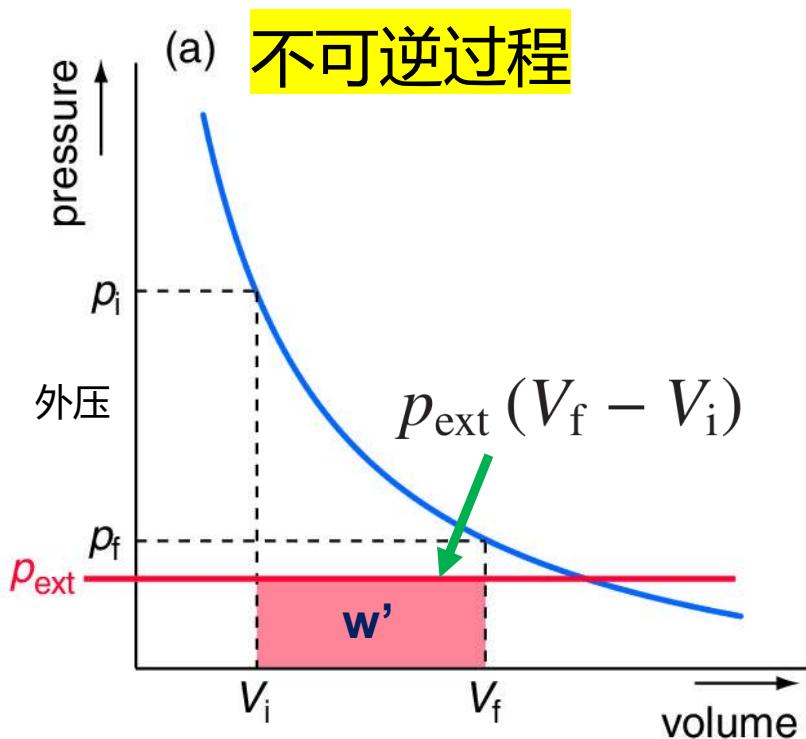
$$(P_{int} \geq P_{ext})$$

$$\begin{aligned} w' &= \int_{V_i}^{V_f} p_{ext} dV \\ &= p_{ext} \int_{V_i}^{V_f} dV \\ &= p_{ext} [V]_{V_i}^{V_f} \\ &= p_{ext} (V_f - V_i). \end{aligned}$$

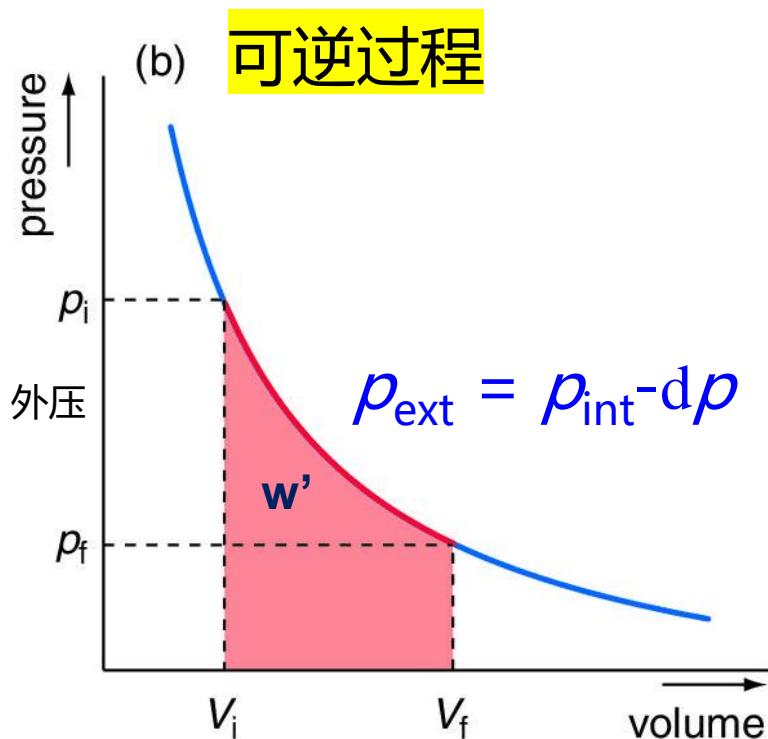
↑
做功大小与外压密切相关

理想气体膨胀过程

在气体等温膨胀过程中，如何获得最大体积功？



对抗恒定外压做功

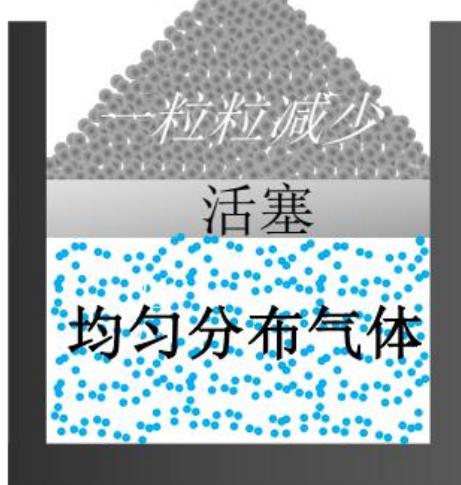


对抗变化外压做功

如何实现可逆膨胀过程

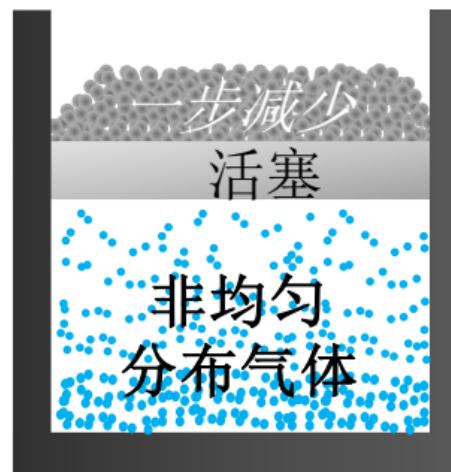
可逆膨胀

$$P_{\text{外}} = P + dp$$



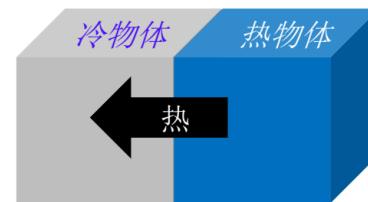
不可逆膨胀

$$P_{\text{终}} = P_{\text{外}} = \frac{1}{2} P_{\text{始}}$$



不可逆传热

物体之间有宏观量的温度差



可逆传热

物体之间温度差极小



对于左图，每次移走一粒细沙，系统一次膨胀一个极小体积，系统内部的压强的差别也是不可观察的小。于是，系统一直维持着一个均匀系统，而不会出现内部压强差，也就不会出现压强不均匀引起的震荡现象。所有这些事实意味着，尽管系统在膨胀，但系统处于“准平衡态”。在热力学中，“准平衡态”过程一般称为“可逆过程”。

对于右图，一次性快速移走一半细沙，瞬间把外压强减掉一半。系统和环境的力学平衡被立刻打破，顶部气体快速膨胀，而底部浓度则变化有限，不能维持“准平衡态”。同时，力学平衡被打破后活塞和细沙堆获得可观运动速度，会带来明显的摩擦生热能以及宏观动能转化为热能，从而产生可观的热耗散，因此，在内外压强差较大的膨胀发生后，无法将过程逆转而一步步地让系统恢复到始态，为不可逆过程。

可逆过程 vs 不可逆过程

在热力学中，系统经过某一过程后，如果其逆过程能使系统和环境都完全复原，则这样的过程就称为可逆过程。反之，如果无论采用何种办法都不能使系统和外界完全复原，则原来的过程称为不可逆过程。

普适性结论

reversible processes:

- *infinitely slow*
- *at equilibrium*
- *do maximum work*

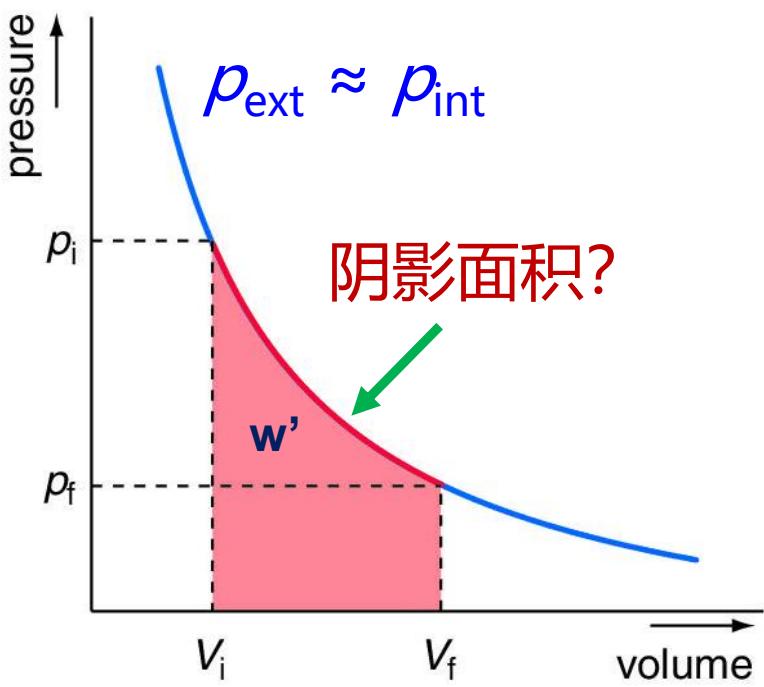
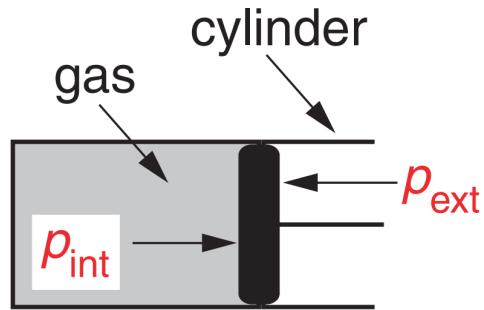
irreversible processes
(spontaneous):

- *go at finite rate*
- *not at equilibrium*
 - *do less than the maximum work*

可逆过程是否可以有确定的方向？

理想气体可逆膨胀的体积功

理想气体
可逆等温
膨胀过程



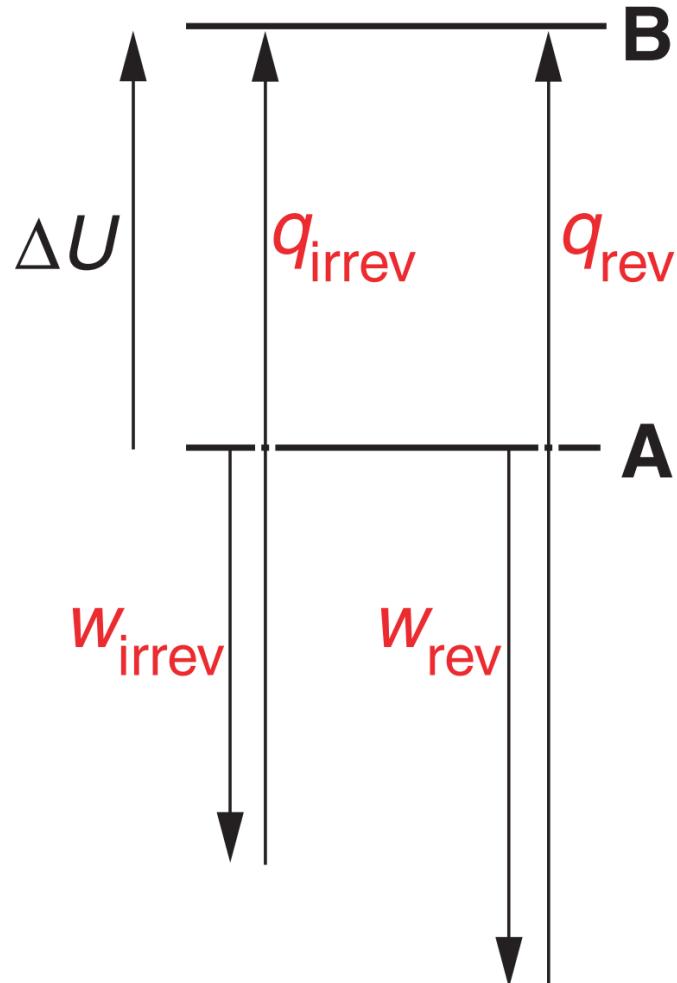
$$w' = \int_{V_i}^{V_f} p_{\text{int}} \, dV$$

$$p_{\text{int}} = nRT/V$$

$$\begin{aligned} w' &= \int_{V_i}^{V_f} \frac{nRT}{V} \, dV \\ &= nRT \int_{V_i}^{V_f} \frac{1}{V} \, dV \\ &= nRT \left[\ln V \right]_{V_i}^{V_f} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i}. \end{aligned}$$

最大体积功

气体膨胀过程吸收的热量



基于热力学第一定律：

$$\Delta U = q + w$$

In a reversible process the heat absorbed is a maximum.

对于理想气体的可逆与不可逆等温压缩过程，其体积功的差别是什么？

气体膨胀过程的熵变

口 熵的宏观定义：

$$dS = \frac{\delta q_{\text{rev}}}{T} \quad (\text{无论实际过程是否为可逆过程})$$

对于理想气体等温膨胀过程

$$\Delta U = 0 \quad q = w'$$

气体体积增大带来体系的熵增加

$$q_{\text{rev}} = nRT \ln \frac{V_f}{V_i} \rightarrow \Delta S = nR \ln \frac{V_f}{V_i}$$

本章小结

- ✓ The work done in a gas expansion depends on the external pressure; the maximum work is done when the external pressure is adjusted to be infinitesimally less than the internal pressure.
- ✓ A reversible process is one whose direction can be changed by an infinitesimal change in some variable; reversible processes are essentially at equilibrium.
- ✓ The heat and the work are both a maximum for a reversible process.
- ✓ The entropy change between two states can be computed from the heat involved in a hypothetical reversible process between these two states.

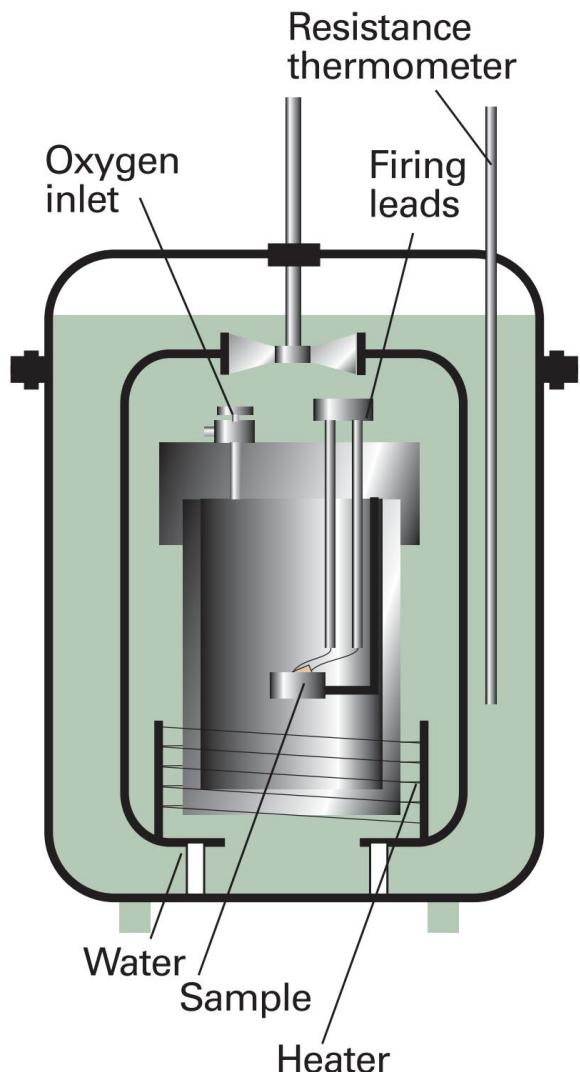
6. 焓与热容

$$dS \equiv \delta q_{\text{可逆}} / T$$



等温与等压过程的热量

热量的测量



左图为等容弹式量热计。其弹体可以承受高压。为保证绝热性，量热计浸没于恒温水浴中。

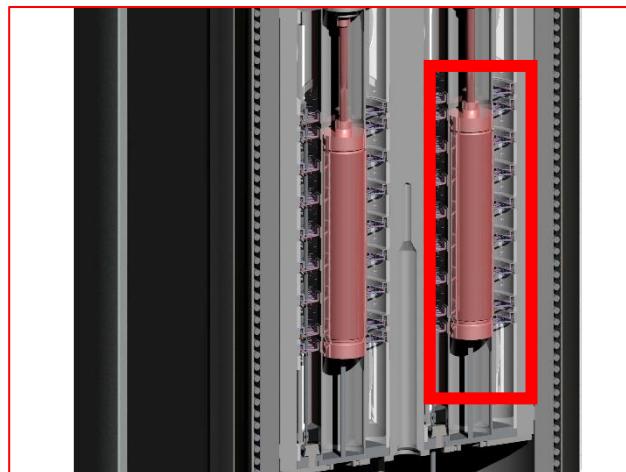
反应过程产生的热量可由其产生的温度变化 (ΔT) 与量热计的热容 (heat capacity; C) 计算得到：

$$q = C\Delta T$$

↑
状态函数

现代的量热仪

三维CALVET (卡尔维) 量热原理



热电偶阵列：9环，每环38对热电偶

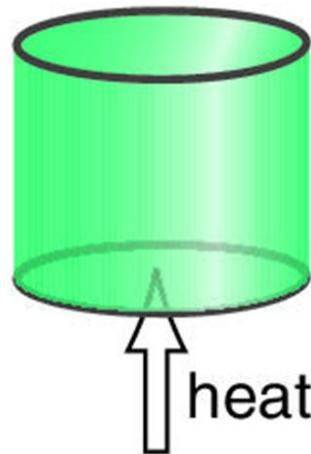
- 非常高的灵敏度和准确性，焦耳效应法校正
- 样品置于检测器的中央，所有的热交换被采集
- 342对热电偶组成皇冠状的外观，可检测样品向各个方向的热流

等容过程的传热

如果一个过程发生在密闭的坚固容器中，则系统的体积从头至尾、每时每刻都不变，即这个过程中的机械功（体积功）等于零。于是有：

$$dU = \delta q - p dV = \delta q_{\text{const. vol}}$$

↑
状态函数



在此特殊过程中，
体系统吸收的热量
完全转化为内能。

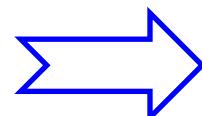
等容过程的传热

如果一个过程发生在密闭的坚固容器中，则系统的体积从头至尾、每时每刻都不变，即这个过程中的机械功（体积功）等于零。于是有：

$$dU = \delta q - p dV = \delta q_{\text{const. vol}}$$

因为 $q = n C_m \Delta T$ (C_m 为摩尔热容, $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$)

故 $\Delta U = n C_{V,m} \Delta T$



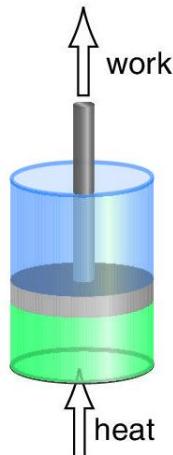
$$dU_m = C_{V,m} dT$$

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U_m}{\partial T} \right)_V$$

等容热容的定义式

等压过程的传热

对于生活在大气层里的人类，因为大气压基本上可以当成常数，所以，最常见到的过程是等压过程。尤其是对于化学和化工过程，研究等压热量有特别重要的意义。



$$\delta q = dU - \delta w = dU + pdV$$

因为是等压过程 ($dP = 0$)，

$$\delta q = dU + pdV + Vdp = d(U + pV)$$

定义一个新的状态函数——焓 ($H = U + pV$)，

$$dH = \delta q_{\text{const. press.}}$$

焓变同时反映内能变化与环境做功对等压过程热的贡献

等压过程的传热

与等容热容相似，我们在此定义等压摩尔热容：

$$C_{p,m} = \left(\frac{\partial H_m}{\partial T} \right)_p$$

若等压热容不随温度变化，可计算焓变如下，

$$dH_m = C_{p,m} dT$$

$$H_m(T_2) - H_m(T_1) = C_{p,m} [T_2 - T_1]$$

实际上，热容通常随温度变化，并有如下经验公式形式，

$$C(T) = a + bT + \frac{c}{T^2}$$

ΔH 如何计算？

理想气体的 C_V 与 C_p

作为状态函数， C_V 和 C_p 与系统和环境之间的热交换无关，而是由系统的内能或者焓随温度变化特性决定的。

对于理想气体而言，

$$C_{p,m} = C_{V,m} + R$$



若气体压强不是特别高，室温附近的实际气体都可较好地作为理想气体处理。

$$C_{V,m} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_{V,m} = \left(\frac{\partial (Q_{\text{平动}} + Q_{\text{转动}} + Q_{\text{振动}} + Q_{\text{电子}})}{\partial T} \right)_{V,m}$$

能量均分定理：经典统计力学中，当系统处于热平衡时，对于任何一个能量二阶项，如动能项，其摩尔平均能量都等于 $k_B T/2$ ，即系统的每一个自由度都贡献相同的平均能量。

理想气体的 C_V 与 C_p

对于理想气体：

$$C_{V\text{ 平动}} = \left(\frac{\partial(Q_{\text{平动}})}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial(\frac{3}{2}nRT)}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}nR$$

单原子分子： $C_{V\text{ 转动}} = 0$

线性分子： $C_{V\text{ 转动}} = \left(\frac{\partial(Q_{\text{转动}})}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial(nRT)}{\partial T}\right)_V = nR$

非线性分子： $C_{V\text{ 转动}} = \left(\frac{\partial(Q_{\text{转动}})}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial(\frac{3}{2}nRT)}{\partial T}\right)_V = \frac{3}{2}nR$

一个简谐振动模式的高频低温近似： $C_{V\text{ 振动}} = 0$

一个简谐振动模式的低频高温近似： $C_{V\text{ 振动}} = nR$

在高温近似下，一个振动自由度对热容同时有动能和势能的贡献，而平动和转动只要动能的贡献。

$$C_p \equiv C_V + nR$$

(1) 单原子： $C_V = \frac{3}{2}nR$

(2A) 线性多原子分子振动低温近似： $C_V = \frac{5}{2}nR$

(2B) 线性多原子分子振动高温近似： $C_V = \frac{5}{2}nR + inR$

(3A) 非线性多原子分子振动低温近似： $C_V = 3nR$

(3B) 非线性多原子分子振动高温近似： $C_V = (3 + i)nR$

(4) 振动既不能做高温近似也不能做低温近似： C_V 和 C_P 与温度相关，与压强和体积无关。

* (2B) 和 (3B) 中的 “ i ” 代表气体分子适合给定近似的振动自由度数目。

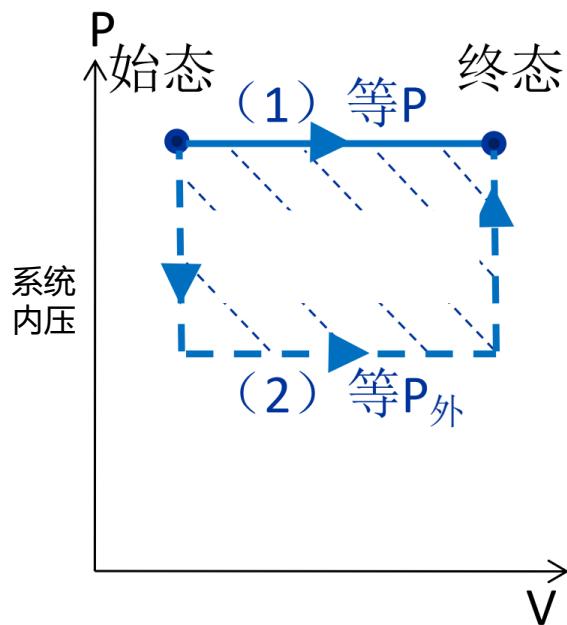
等容过程 vs. 等压过程

- 因体积是广度性质，除非特殊情况，系统等容和环境等容没有区别。
- 因压强是强度性质，环境和系统压强没有体积那样的加和性，故外压强不变并不意味着系统压强为常数。
- 达到同样的最终体积，“等系统压”膨胀必须通过增加系统温度来实现，而“等外压”膨胀则可以在维持系统温度下实现。这样两个过程，其对应的热可以很不相同。

气体膨胀：等外压 vs. 等内压

例4.5 Ar (3 mol, 理想气体) 在200 kPa下, 从300 K加热到400 K。过程(1)为可逆等压膨胀。过程(2)为突然把外压强减少到100 kPa, 等到体积到达终态体积后, 再把外压强恢复到200 kPa。计算这两个过程中的功、热、内能变化和焓变。

解: 过程(1)是可逆定压膨胀(符合本节讨论的定压过程),



$$w_1 = -P\Delta V_1 = -nR\Delta T = -3 \times 8.31 \times 100 = -2493 \text{ (J)}$$

单原子理想气体, 等容热容只有平动部分, $C_V = 1.5 nR$ 。

$$\Delta U_1 = \int_{T_{始}}^{T_{终}} C_V dT = C_V \Delta T = 1.5 nR \Delta T = 3740 \text{ (J)}$$

$$\Delta H_1 = \Delta(U + PV)_1 = \Delta U_1 + \Delta(PV)_1 = 2.5 nR \Delta T = 6233 \text{ (J)}$$

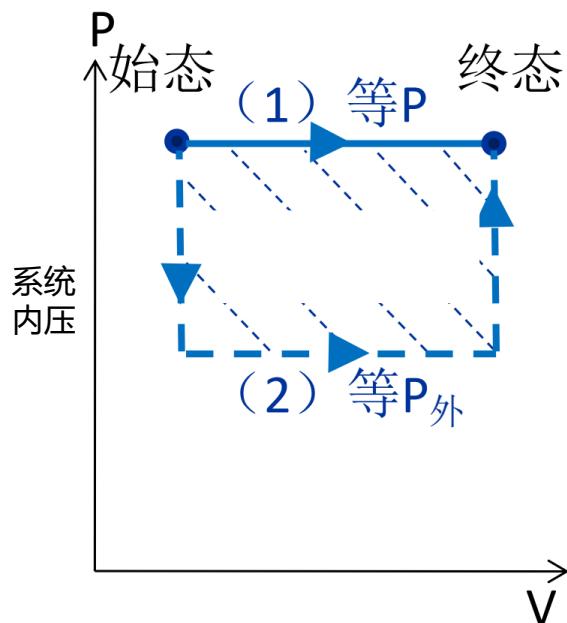
$$q_1 = \Delta H_1 = 6233 \text{ (J)}$$

利用 w_1 和 ΔU_1 的值, 可验证从第一定律算得的热量也等于 6233 (J)。

气体膨胀：等外压 vs. 等内压

例4.5 Ar (3 mol, 理想气体) 在200 kPa下, 从300 K加热到400 K。过程(1)为可逆等压膨胀。过程(2)为突然把外压强减少到100 kPa, 等到体积到达终态体积后, 再把外压强恢复到200 kPa。计算这两个过程中的功、热、内能变化和焓变。

解: 过程(1)是可逆定压膨胀(符合本节讨论的定压过程),



$$w_1 = -P\Delta V_1 = -nR\Delta T = -3 \times 8.31 \times 100 = -2493 \text{ (J)}$$

$$\Delta U_1 = 3740 \text{ (J)} \quad q_1 = \Delta H_1 = 6233 \text{ (J)}$$

过程(2)是等外压膨胀过程。功可以算得如下:

$$w_2 = -P_{\text{外}}\Delta V_2 = -\frac{1}{2}P\Delta V_2 = -\frac{1}{2}nR\Delta T = -1246 \text{ (J)}$$

因为和过程(1)始末态相同, 所以, ΔU_2 和 ΔH_2 和过程(1)一样。

$$\Delta U_2 = 3740 \text{ (J)} \quad \Delta H_2 = 6233 \text{ (J)}$$

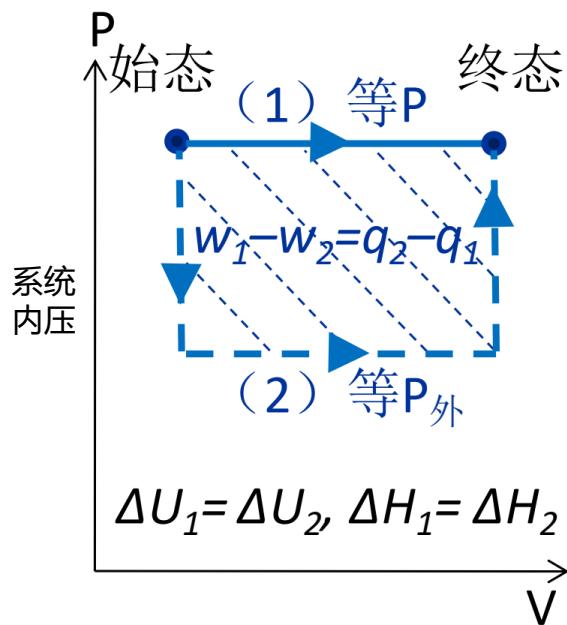
过程(2)的热量可以用热力学第一定律算得如下:

$$q_2 = \Delta U_2 - w_2 = 4986 \text{ (J)}$$

气体膨胀：等外压 vs. 等内压

例4.5 Ar (3 mol, 理想气体) 在200 kPa下, 从300 K加热到400 K。过程(1)为可逆等压膨胀。过程(2)为突然把外压强减少到100 kPa, 等到体积到达终态体积后, 再把外压强恢复到200 kPa。计算这两个过程中的功、热、内能变化和焓变。

解: 过程(1)是可逆定压膨胀(符合本节讨论的定压过程),



$$w_1 = -P\Delta V_1 = -nR\Delta T = -3 \times 8.31 \times 100 = -2493 \text{ (J)}$$

$$\Delta U_1 = 3740 \text{ (J)} \quad q_1 = \Delta H_1 = 6233 \text{ (J)}$$

过程(2)是等外压膨胀过程。功可以算得如下:

$$w_2 = -P_{外}\Delta V_2 = -\frac{1}{2}P\Delta V_2 = -\frac{1}{2}nR\Delta T = -1246 \text{ (J)}$$

因为和过程(1)始末态相同, 所以, ΔU_2 和 ΔH_2 和过程(1)一样。

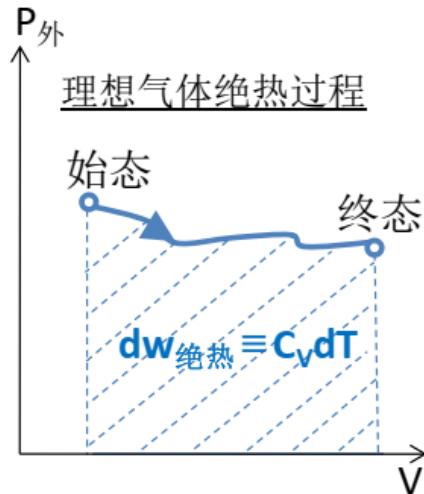
$$\Delta U_2 = 3740 \text{ (J)} \quad \Delta H_2 = 6233 \text{ (J)}$$

过程(2)的热量可以用热力学第一定律算得如下:

$$q_2 = \Delta U_2 - w_2 = 4986 \text{ (J)}$$

理想气体的绝热过程

绝热过程，顾名思义，其环境传递给系统的热量等于零。在经典热力学里，因为热机的关系，绝热过程占有很重要的地位。而对于超多分子系统，绝热过程能有助于理解宏观热力学理论中关键变量之间的关系。



$$dw_{\text{绝热}} = dU = C_V dT$$

非机械功
↓

$$-P_{\text{外}} dV = C_V dT$$

$$\int_{V_{\text{始}}}^{V_{\text{终}}} -P_{\text{外}} dV = \int_{T_{\text{始}}}^{T_{\text{终}}} C_V dT$$

$$-\frac{nRT}{V} dV = C_V dT$$

$$-\frac{nR}{C_V} \frac{1}{V} dV = \frac{1}{T} dT$$

图 4.20 理想气体绝热过程的功只由 C_V 和温度变化决定。这个结论适合于所有理想气体的任何绝热过程。其中的绝热功也可以是非机械功。唯一条件：物质摩尔量不变。

C_V 为常数
↓ ←

$$\frac{T_{\text{终}}}{T_{\text{始}}} = \left(\frac{V_{\text{终}}}{V_{\text{始}}} \right)^{-\frac{nR}{C_V}}$$

$$-\frac{nR}{C_V} \int_{V_{\text{始}}}^{V_{\text{终}}} \frac{1}{V} dV = \int_{T_{\text{始}}}^{T_{\text{终}}} \frac{1}{T} dT$$

$$-\frac{nR}{C_V} \ln\left(\frac{V_{\text{终}}}{V_{\text{始}}}\right) = \ln\left(\frac{T_{\text{终}}}{T_{\text{始}}}\right)$$

理想气体的绝热过程

绝热过程，顾名思义，其环境传递给系统的热量等于零。在经典热力学里，因为热机的关系，绝热过程占有很重要的地位。而对于超多分子系统，绝热过程能有助于理解宏观热力学理论中关键变量之间的关系。

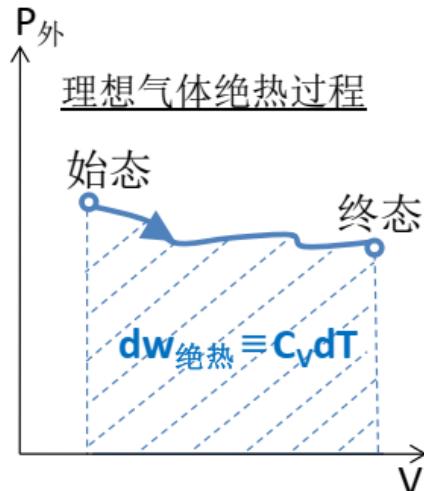


图 4.20 理想气体绝热过程的功只由 C_V 和温度变化决定。这个结论适合于所有理想气体的任何绝热过程。其中的绝热功也可以是非机械功。唯一条件：物质摩尔量不变。

$$dw_{\text{绝热}} = dU = C_V dT$$

非机械功
↓

$$-P_{\text{外}} dV = C_V dT$$

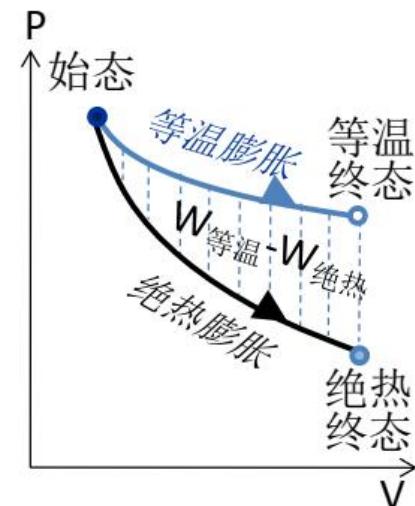
$$\int_{V_{\text{始}}}^{V_{\text{终}}} -P_{\text{外}} dV = \int_{T_{\text{始}}}^{T_{\text{终}}} C_V dT$$

C_V 为常数
↓

$$\frac{T_{\text{终}}}{T_{\text{始}}} = \left(\frac{V_{\text{终}}}{V_{\text{始}}}\right)^{\frac{nR}{C_V}}$$

若如果非机械功为零、 C_V 与温度无关，对于任何物质的等外压强的绝热膨胀过程：

$$-P_{\text{外}} \Delta V = C_V \Delta T$$



证明两种终态的压力关系

理想气体的绝热过程

例4.7 N_2 (2 mol, 理想气体) 被密封在一个带活塞的绝热汽缸中。气体初始平衡状态为：体积为30 L，压强等于200 kPa。达到平衡后，终态体积为60 L。某瞬间，外压强从初始值（等于系统压强）减少到过程的终态压强。在给定的温度范围内，已知振动低温近似对该种理想气体适用。计算该过程的终态温度、终态压强、功、 ΔH 、 ΔU 。

解：绝热等外压强膨胀过程，把相关条件代入式

$$-P_{\text{终}}(V_{\text{终}} - V_{\text{始}}) = C_V(T_{\text{终}} - T_{\text{始}})$$

代入， $2V_{\text{始}} = V_{\text{终}}$ ，我们得到：

$$-\frac{1}{2}P_{\text{终}}V_{\text{终}} = C_V(T_{\text{终}} - T_{\text{始}})$$

注意到 $C_V = 2.5nR$ ，以及 $P_{\text{终}}V_{\text{终}} = nRT_{\text{终}}$ ，得到，

$$-\frac{1}{2}nRT_{\text{终}} = \frac{5}{2}nR(T_{\text{终}} - T_{\text{始}})$$

$$\left. \begin{aligned} T_{\text{终}} &= \frac{5}{6}T_{\text{始}} = \frac{5}{6} \frac{P_{\text{始}}V_{\text{始}}}{nR} = 300K \\ P_{\text{终}} &= \frac{nRT_{\text{终}}}{V_{\text{终}}} = 83.1 \text{ (kPa)} \\ \Delta U &= w = -P_{\text{外}}\Delta V = -P_{\text{终}}\Delta V \\ &= -2493 \text{ (J)} \\ \Delta H &= \Delta U + \Delta(PV) = -3507 \text{ (J)} \end{aligned} \right\}$$

绝对熵的计算

根据熵的宏观定义： $dS = \frac{\delta q_{rev}}{T}$.

对于等压过程， $dS = \frac{dH}{T}$ 且 $dH_m = C_{p,m} dT$.

$$dS_m = \frac{C_{p,m} dT}{T}$$

$$S_m(T^*) - S_m(0) = \int_0^{T^*} \frac{C_{p,m}(T)}{T} dT$$

热力学第三定律

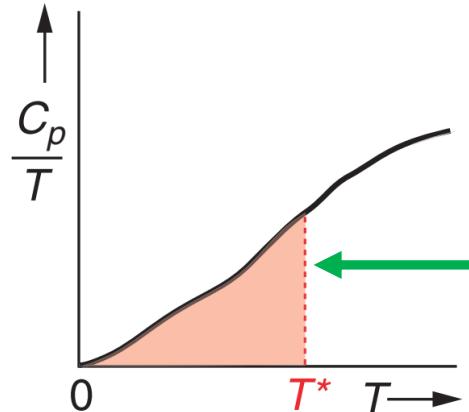
绝对熵的计算

口 热力学第三定律 (规定熵的零点):

当温度等于零时，如果规定单质完美晶体的熵等于零，那么一切物质的熵都趋于零。对于完美晶体，它们的熵都等于零。

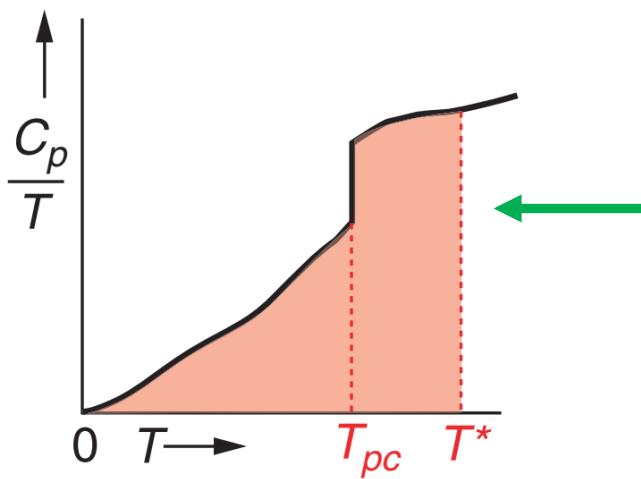
- (1) 根据玻耳兹曼分布断定，如果系统温度达到零度，那么系统将只有一种微观结构，故熵等于零($S = k_B \ln W$)。可见，统计热力学严格上并不需要热力学第三定律。
- (2) 另一方面，内能和焓并没有这样的绝对零点，所以内能和焓无法计算绝对值，只能求取其相对变化。

绝对熵的计算



当过程不涉及相变时,

$$S_m(T^*) = \int_0^{T^*} \frac{C_{p,m}(T)}{T} dT$$

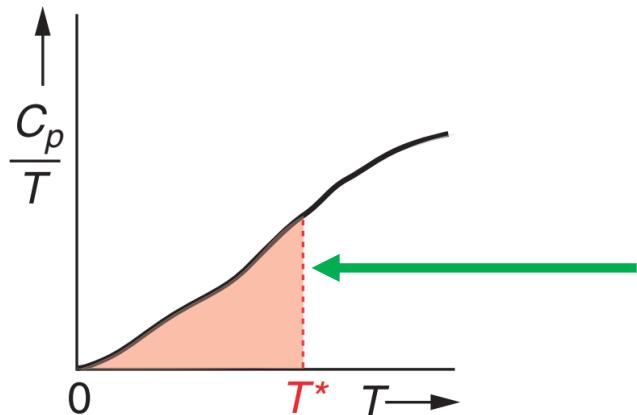


当过程涉及相变时,

$$S_m(T^*) = \int_0^{T^*} \frac{C_{p,m}(T)}{T} dT$$

$$+ \sum_{\text{phase changes}} \frac{\Delta H_{m,pc}}{T_{pc}}$$

绝对熵的计算



当过程不涉及相变时，

$$S_m(T^*) = \int_0^{T^*} \frac{C_{p,m}(T)}{T} dT$$

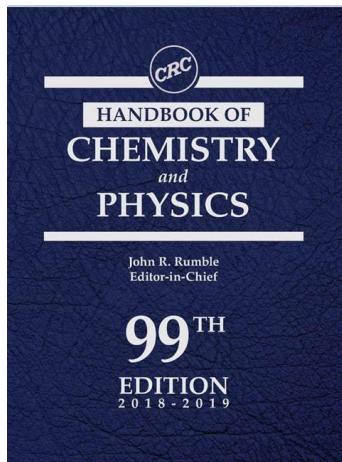
若等压热容不随温度变化，则

$$S_m(T_2) - S_m(T_1) = C_{p,m} \int_{T_1}^{T_2} \frac{1}{T} dT = C_{p,m} \left[\ln T \right]_{T_1}^{T_2}$$

$$S_m(T_2) = S_m(T_1) + C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

本章小结

- ✓ The internal energy change is equal to the heat under constant volume conditions; the enthalpy change is equal to the heat under constant pressure conditions.
- ✓ Measurements of the heat capacity as a function of temperature give access to values of the absolute entropies of a substances.
- ✓ The temperature variation of the enthalpy and the entropy can be expressed in terms of the heat capacity.



A screenshot of the NIST Chemistry WebBook homepage. The top navigation bar includes links for "Home", "Search", "NIST Data", and "About". The main title "NIST Chemistry WebBook, SRD 69" is centered above a large, bold heading "NIST Chemistry WebBook". Below this, it says "NIST Standard Reference Database Number 69". Further down, there is information about the last update ("Last update to data: 2018") and the DOI ("DOI: https://doi.org/10.18434/T4D303").

NIST Chemistry WebBook

NIST Standard Reference Database Number 69

Last update to data: 2018 DOI: <https://doi.org/10.18434/T4D303>

View: [Search Options](#), [Models and Tools](#), [Special Data Collections](#), [Documentation](#), [Changes](#), [Notes](#)

<https://webbook.nist.gov/chemistry/>

化学热力学提纲

1. 化学热力学引言

2. 熵增加原理

3. 温度及其特性

4. 能量守恒定律

5. 可逆过程

6. 熵与热容

7. 吉布斯自由能

8. 化学反应变化

9. 化学平衡



$$\Delta S = q_{\text{可逆}}/T$$



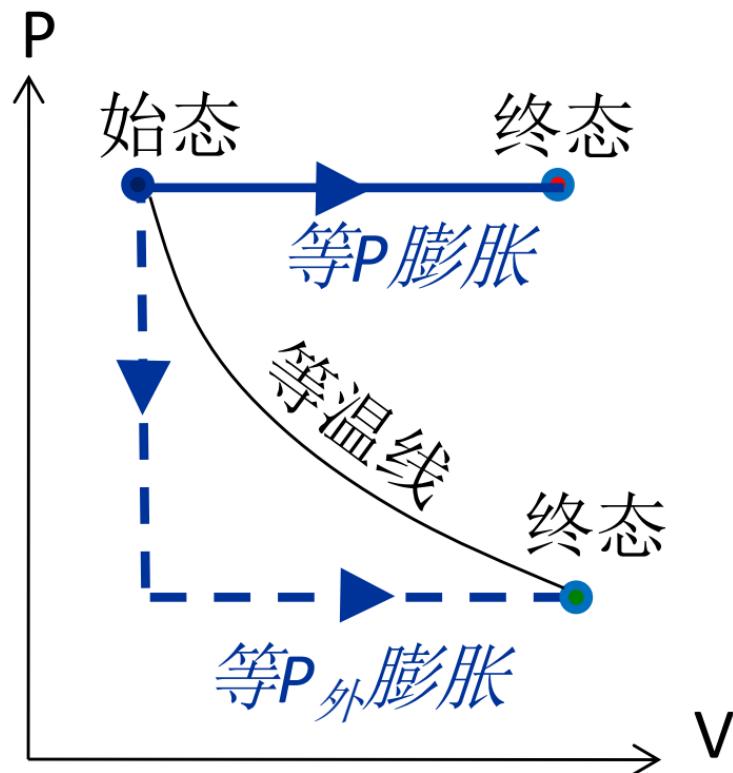
$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$$



$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K$$

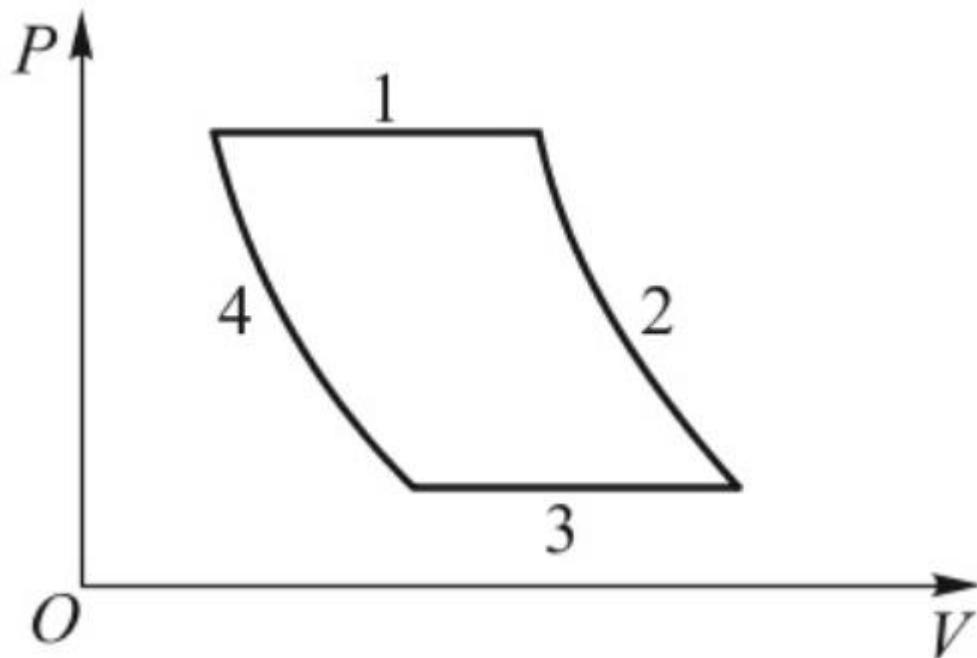
本周作业：4道题

1. 对于2 mol的理想气体Ar，设始态为200 kPa、20 L。终态体积为 40 L。对下图中的等外压强膨胀过程与等内压强膨胀过程，计算两个过程各自的功、热及内能变化和焓变。



本周作业：4道题

2. 试证明如果用两条等压线连接两条固定的等温线，两条等压线的熵变大小相等，而与系统的实际压强无关。系统为组份不变的封闭系统，非机械功等于零，气体为单原子理想气体。



本周作业： 4道题

3. 从熵判据出发证明，对于封闭系统中的理想气体（热容与温度无关、非机械功为零），下面的公式是计算过程熵变的通用公式：

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_{\text{终}}}{T_{\text{始}}} - nR \ln \frac{P_{\text{终}}}{P_{\text{始}}}$$

4. He (理想气体，密闭容器，2 摩尔，44 L, 100 kPa) 绝热压缩至22L。压缩到达同一终态，但有两种不同的途径：(1) 可逆压缩，(2) 外压突然升至终态平衡内压强。请分别计算：

- (1) 终态体积和温度。
- (1) 过程 (1) 的功、 ΔH 、 ΔU 。
- (2) 过程 (2) 的功、 ΔH 、 ΔU 。