

## 基础化学（II）

# 化学热力学基础-5

王 帅

2025年3月27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

$$\Delta S = q_{\text{可逆}}/T$$

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

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

# 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**。

# 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*

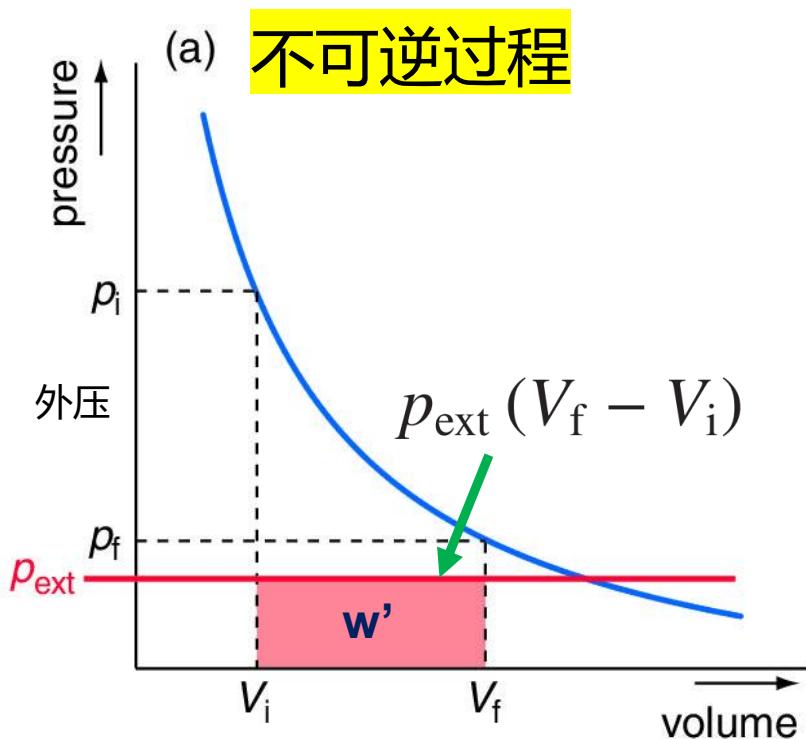
irreversible processes  
(spontaneous):

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

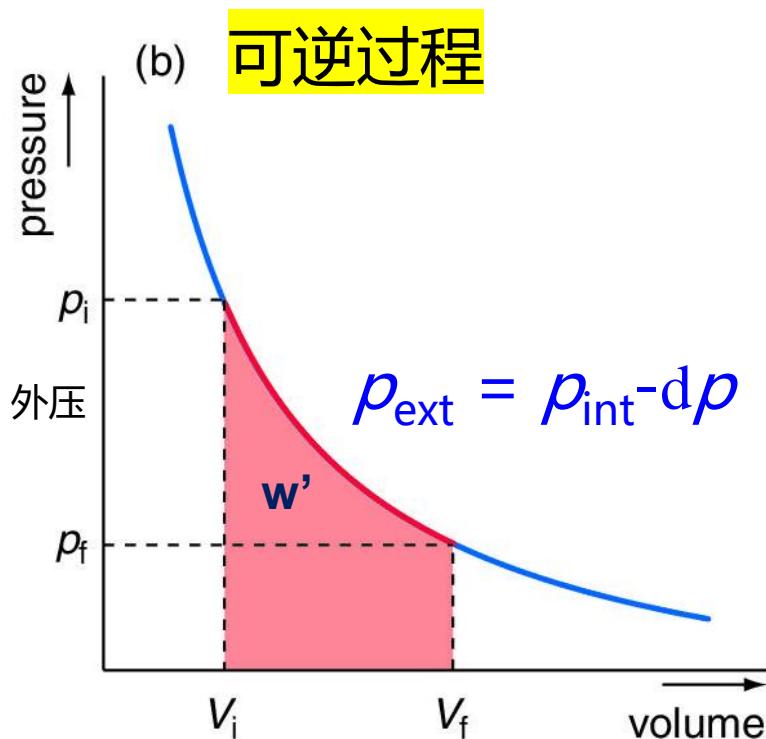
自发过程必然是不可逆过程，但不可逆过程并不一定属于自发过程，还包括需外界干预的非自发过程。

# 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

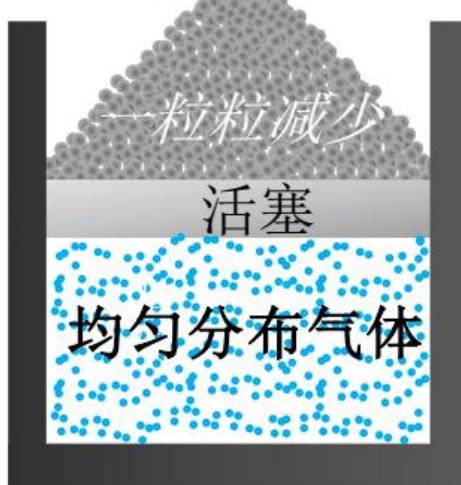


对抗变化外压做功

# 如何实现可逆膨胀过程

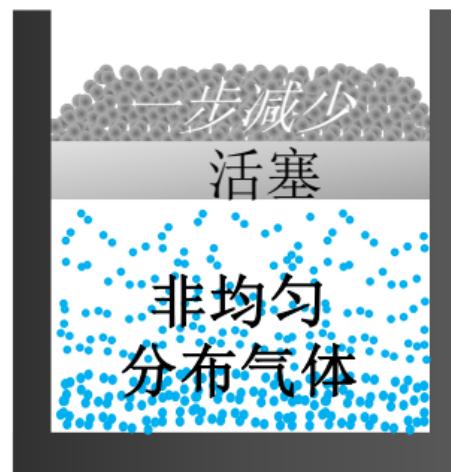
可逆膨胀

$$P_{\text{外}} = P + dp$$



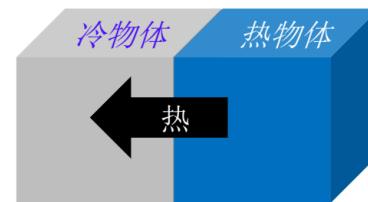
不可逆膨胀

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



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。

# 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

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

# 6. 焓与热容

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



定容与定压过程的热量

# 定容与定压过程的传热

对于定容过程：

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

$$dU_m = C_{V,m} dT \quad \Delta U = n C_{V,m} \Delta T$$

对于定压过程：

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

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

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

# 定容与定压过程的传热

热容为状态函数，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。

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

热容通常随温度变化，并有如下经验公式形式，

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

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。

# 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。

# 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。

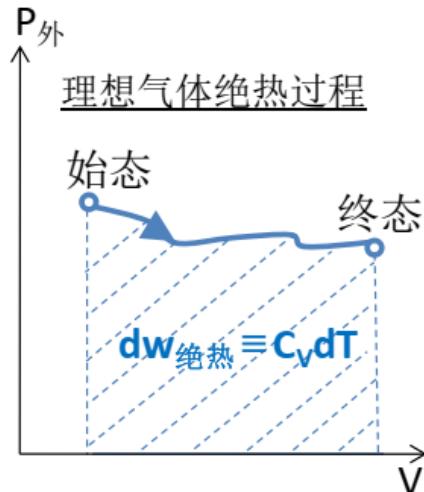


图 4.20 理想气体绝热过程的功只由  $C_V$  和温度变化决定。这个结论适合于所有理想气体的任何绝热过程。其中的绝热功也可以是非机械功。唯一条件：物质摩尔量不变。

$$dw_{\text{绝热}} = dU = C_V dT$$

无非机械功

$$-P_{\text{外}} dV = C_V dT$$

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

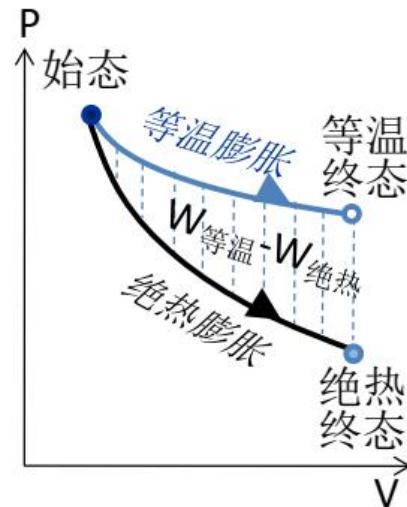
$C_V$  为常数

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

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：

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

对于理想气体  $pV = nRT$



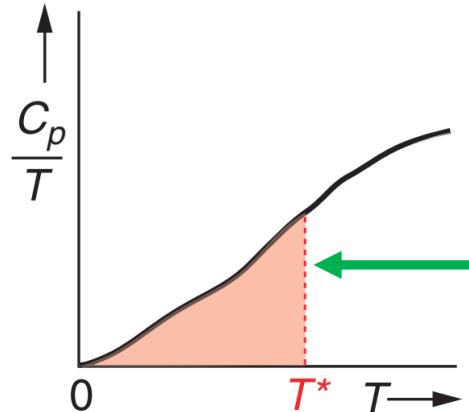
# 绝对熵的计算

## 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。

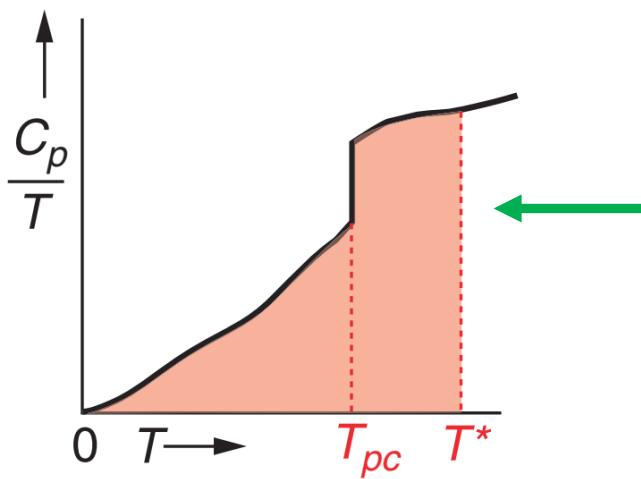
- (1) 根据玻耳兹曼分布断定，如果系统温度达到零度，那么系统将只有一种微观结构，故熵等于零( $S = k_B \ln W$ )。可见，统计热力学严格上并不需要热力学第三定律。
- (2) 另一方面，内能和焓并没有这样的绝对零点，所以内能和焓无法计算绝对值，只能求取其相对变化。

# 绝对熵的计算



当过程不涉及相变时,

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

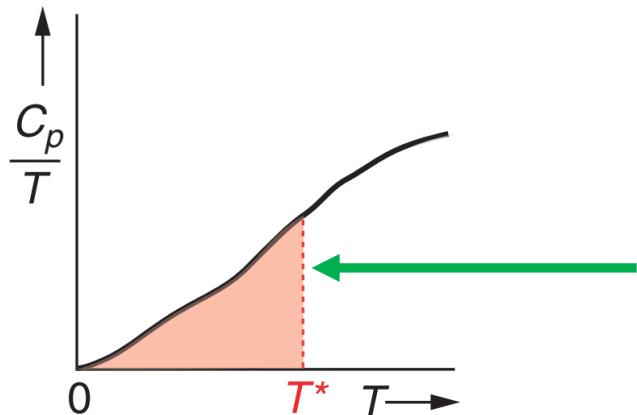


当过程涉及相变时,

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

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

# 绝对熵的计算



当过程不涉及相变时，

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

若定压热容不随温度变化，则

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

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

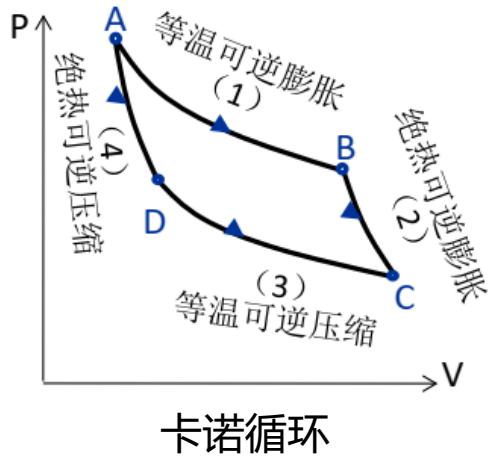
# 热力学函数计算小结

过程	$W$	$Q$	$\Delta U$	$\Delta H$
理想气体自由膨胀	0	0	0	0
理想气体等温可逆	$-nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	$nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$	0	0
等容可逆	任意物质	0	$\int C_v dT$	$Q_v$
	理想气体	0	$\int C_v dT$	$\int C_p dT$
等压可逆	任意物质	$-p_{\text{外}} \Delta V$	$\int C_p dT$	$Q_p - p\Delta V$
	理想气体	$-p_{\text{外}} \Delta V$	$\int C_p dT$	$\int C_p dT$

对于实际气体和非理想气体，以及固体和液体，内能则不仅仅依赖于温度。在这些情况下，分子间的相互作用力不可忽视，因此分子势能也是内能的一个重要组成部分。此时，内能会随着体积或压力的变化而变化，即使温度保持不变。

# 状态熵与过程熵变的计算

证明克劳修斯定义的熵是状态函数  $dS \equiv \delta q_{\text{可逆}}/T$



为研究热机效率，卡诺 (Carnot) 提出了一个特别的环路过程。对封闭于汽缸中的单原子理想气体，

$$\Delta S = \oint \frac{dq_{\text{可逆}}}{T} = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4$$

$$\Delta S_1 = \int_A^B \frac{dq_{\text{可逆}}}{T} = - \int_A^B \frac{dw_{\text{可逆}}}{T} = \int_A^B \frac{pdV}{T} = -nR \ln \frac{V_A}{V_B} \quad \Delta S_3 = \int_C^D \frac{dq_{\text{可逆}}}{T} = -nR \ln \frac{V_C}{V_D}$$

$$\Delta S_2 = \int_B^C \frac{dq_{\text{可逆}}}{T} = 0 = \Delta S_4$$

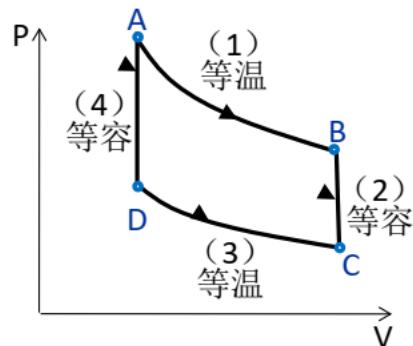
对于绝热过程：

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

$$\rightarrow \Delta S = -nR \ln \frac{V_A V_C}{V_B V_D} = -nR \ln \left( \frac{T_A T_C}{T_D T_B} \right)^{-\frac{C_V}{nR}} = 0$$

# 状态熵与过程熵变的计算

**例5.1** 验证，尽管图5.13中的环路不是卡诺循环，He经历图5.13所示可逆环路总熵变等于零。 $T_{\text{热}} = 400 \text{ K}$ ， $T_{\text{冷}} = 300 \text{ K}$ 。最小体积为1 L，等温膨胀结束时，汽缸体积等于2 L，系统最大压强为400 kPa。



解：过程（1）和（3）（等温可逆过程）：

$$\Delta S_1 = nR \ln \frac{V_B}{V_A}$$

$$\Delta S_3 = nR \ln \frac{V_D}{V_C} = -nR \ln \frac{V_C}{V_D} = -nR \ln \frac{V_B}{V_A} = -\Delta S_1$$

$$\Delta S_2 = \int_B^C \frac{dq_{\text{可逆}}}{T} = \int_B^C \frac{C_V dT}{T} = C_V \ln \frac{T_C}{T_B}$$

$$\Delta S_4 = \int_D^A \frac{dq_{\text{可逆}}}{T} = C_V \ln \frac{T_A}{T_D} = -C_V \ln \frac{T_D}{T_A} = -C_V \ln \frac{T_C}{T_B} = -\Delta S_2$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 + \Delta S_4 \equiv 0$$

图 5.13 等温-等容可逆环路示意图。  
例 5.1 表明，通过相对简单的步骤，  
我们验证了对于单原子理想气体，  
这个可逆环路  $\Delta S \equiv 0$ 。但是，这个  
循环在经典热力学中的意义远远不  
如卡诺循环。因为，卡诺循环可以  
和热机联系起来。想一想，在实际  
世界里，如何实现这个环路。

# 状态熵与过程熵变的计算

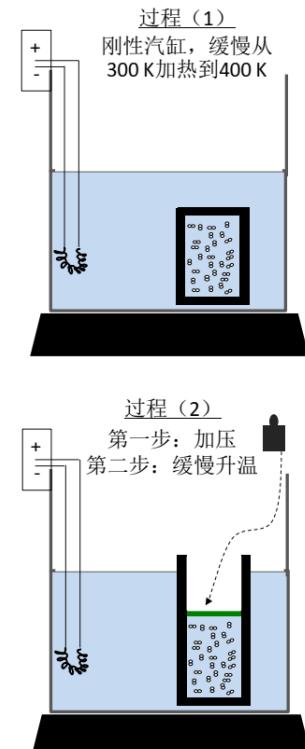
封闭系统内组成不变、非体积功为零的等容过程

$$\Delta S = \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{dq_{\text{等容可逆}}}{T} = \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{C_V dT}{T} \quad \Rightarrow \quad \Delta S = C_V \ln \frac{T_{\text{终}}}{T_{\text{始}}} \quad (\text{若 } C_V \text{ 不随温度变化})$$

$$\Delta S_{\text{环}} = \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{-dq}{T_{\text{环}}} = \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{-dU}{T_{\text{环}}} + \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{dw}{T_{\text{环}}}$$

例5.2 汽缸内密封有H<sub>2</sub> (1 mol, 理想气体, 振动热容可做高频低温近似), 从300 K的5 L被加热到400 K的5 L。汽缸放在一个油浴锅中, 油浴(以及周围空气)的起始温度为300 K, 油浴锅缓慢通电均匀加热到最终温度400 K。因为油浴很大, 在整个加热过程中, 油浴温度与汽缸内气体温度相差很小。对于两种不同的加压方式, 请计算其系统熵变和总熵变, 并判断过程是否可逆。

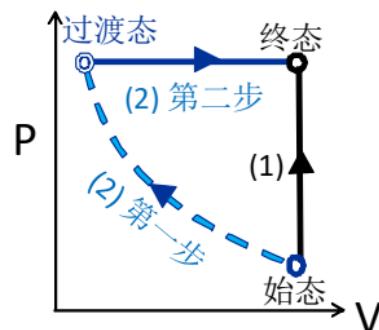
- (1) 外压强缓慢随着汽缸压强增加而同等程度增加(譬如无活塞刚性汽缸, 图5.15上)。
- (2) 加热开始前, 把压强突然加大到系统的终态压强。等到活塞静止不动后, 开始加热, 加热过程中外压强保持不变(图5.15下)。



# 状态熵与过程熵变的计算

例5.2 汽缸内密封有H<sub>2</sub> (1 mol, 理想气体, 振动热容可做高频低温近似), 从300 K的5 L被加热到400 K的5 L。汽缸放在一个油浴锅中, 油浴(以及周围空气)的起始温度为300 K, 油浴锅缓慢通电均匀加热到最终温度400 K。因为油浴很大, 在整个加热过程中, 油浴温度与汽缸内气体温度相差很小。对于两种不同的加压方式, 请计算其系统熵变和总熵变, 并判断过程是否可逆。

(1) 外压强缓慢随着汽缸压强增加而同等程度增加(譬如无活塞刚性汽缸, 图5.15上)。



$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_{\text{终}}}{T_{\text{始}}} = 2.5R \ln \frac{400}{300} = 6.0 \text{ (JK}^{-1}\text{)}$$

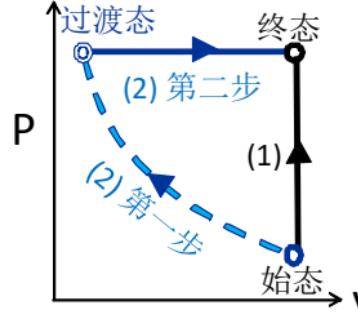
$$\Delta S_{\text{环}} = \int_{\text{始}}^{\text{终}} -\frac{dq_{\text{等容}}}{T_{\text{环}}} = \int_{\text{始}}^{\text{终}} -\frac{dU}{T_{\text{环}}} = \int_{\text{始}}^{\text{终}} -\frac{C_V dT}{T} = -6.0 \text{ (JK}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S + \Delta S_{\text{环}} = 0 \quad \text{可逆自发过程}$$

图 5.16 两个始终态相同、路径不同的过程(见图 5.15)的 P-V 图。在过程(2)的第一步中, 系统压强、体积快速变化, 且伴随不均匀分布, 导致系统压强没有确定值。为此, 我们用虚线在 P-V 图中表示这一步。

# 状态熵与过程熵变的计算

- (2) 加热开始前, 把压强突然加大到系统的终态压强。等到活塞静止不动后, 开始加热, 加热过程中外压强保持不变 (图5.15下)。



$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_{\text{终}}}{T_{\text{始}}} = 2.5R \ln \frac{400}{300} = 6.0 \text{ (JK}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta S_{\text{环}} = -\int_1^2 \frac{dq_1}{T_{\text{环}}} - \int_2^{\text{终}} \frac{dq_2}{T_{\text{环}}} = -\int_1^2 \frac{P_{\text{外}}}{300} dV - \left( \int_2^{\text{终}} \frac{C_V}{T} dT + \int_2^{\text{终}} \frac{P_{\text{外}}}{T} dV \right)$$

上式 $P_{\text{外}}$ 等于终态压强。第一步压缩后体积 ( $V'$ ) 可以算得。

$$P_{\text{外}} = P_{\text{终}} = \frac{nRT_{\text{终}}}{V_{\text{终}}} = 665 \text{ (kPa)}$$

$$V' = \frac{nRT_{\text{始}}}{P_{\text{外}}} = 3.7 \text{ (L)}$$

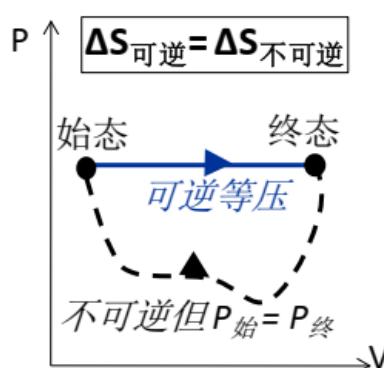
$$\Delta S_{\text{环}} = -\int_5^{3.7} \frac{665}{300} dV - \int_{300}^{400} \frac{C_V}{T} dT - \int_{3.7}^5 \frac{R}{V} dV = -5.6 \text{ (JK}^{-1}\text{)}$$

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S + \Delta S_{\text{环}} = 0.4 \text{ (JK}^{-1}\text{)} \quad \text{不可逆自发过程}$$

图 5.16 两个始终态相同、路径不同的过程 (见图 5.15) 的  $P$ - $V$  图。在过程 (2) 的第一步中, 系统压强、体积快速变化, 且伴随不均匀分布, 导致系统压强没有确定值。为此, 我们用虚线在  $P$ - $V$  图中表示这一步。

# 状态熵与过程熵变的计算

封闭系统内组成不变、非体积功为零的等压过程



$$\Delta S = \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{dq_{\text{等压可逆}}}{T} = \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{C_P dT}{T}$$

$$\Delta S_{\text{环}} = \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{-dq_{\text{等压}}}{T_{\text{环}}}$$

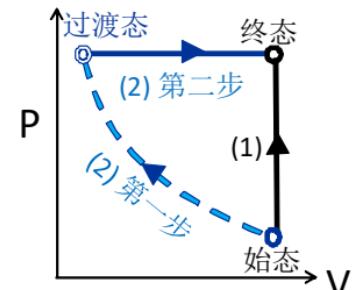
$$C_P \text{ 与温度无关: } \Delta S = C_P \ln \frac{T_{\text{终}}}{T_{\text{始}}}$$

在例5.2中，过程（2）的不可逆性来源于第一步的快速压缩。试证明之。

解：对于过程（2）的第二步，系统熵变和环境熵变分别为：

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_{\text{终}}}{T_{\text{始}}}$$

$$\Delta S_{\text{环}} = \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{-dq_{\text{等压}}}{T_{\text{环}}} = \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{-C_P dT}{T} = -C_P \ln \frac{T_{\text{终}}}{T_{\text{始}}} = -\Delta S$$



$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{环}} + \Delta S = 0$$

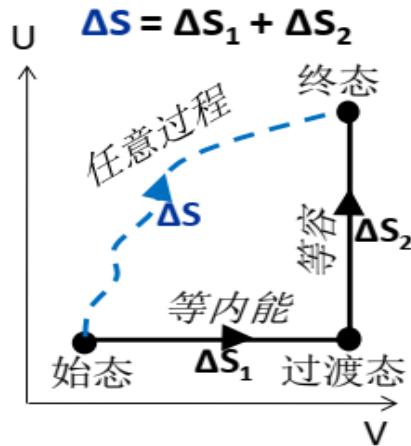
因为过程（2）总熵变大于零，所以，可判定过程（2）第一步总熵变一定大于零，即过程（2）第一步不可逆。

# 状态熵与过程熵变的计算

组成不变封闭系统、非机械功等于零  
过程的系统熵变通用公式

$$dS = \frac{dq_{\text{可逆}}}{T} = \frac{dU}{T} - \frac{dw_{\text{可逆}}}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{PdV}{T}$$

$$\Delta S = \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{dU}{T} + \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{PdV}{T}$$



根据上式，任意过程的系统熵变可以分成两个过程计算。过程（1）为等内能过程，而过程（2）为等容过程。

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

$$\Delta S = C_V \ln \frac{T_{\text{终}}}{T_{\text{始}}} + nR \ln \frac{V_{\text{终}}}{V_{\text{始}}}$$

$$\Delta S = \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{C_V dT}{T} + nR \ln \frac{V_{\text{终}}}{V_{\text{始}}}$$

$$\Delta S = \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{dU}{T} + \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{PdV}{T}$$

$$\Delta S = \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{C_P dT}{T} \quad \Delta S = \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{C_V dT}{T}$$

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_{\text{终}}}{T_{\text{始}}} \quad \Delta S = C_V \ln \frac{T_{\text{终}}}{T_{\text{始}}}$$

该熵计算通用公式只是用来计算一个任意过程的系统熵变，而给定过程的环境熵则需要另外考虑。

如反复提到的，在给定始末态时，任意过程的可逆性与环境熵变有莫大干系。不过，在可逆过程热力学里，环境的一切过程都近似为可逆过程，导致环境熵变计算很简单。

$$\Delta S_{\text{环}} = \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{-dq}{T_{\text{环}}} = \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{-dU}{T_{\text{环}}} + \int_{\text{始}}^{\text{终}} \frac{dw}{T_{\text{环}}}$$

# 7. 吉布斯自由能

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

# Gibbs自由能的定义

根据热力学第二定律，需要计算 $\Delta S_{\text{univ}}$ 来判断过程的自发性

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{surr}} + \Delta S_{\text{sys}} = -\frac{q_{\text{sys}}}{T_{\text{surr}}} + \Delta S_{\text{sys}}$$

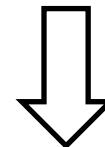
$$dS_{\text{univ}} = -\frac{\delta q_{\text{sys}}}{T_{\text{surr}}} + dS_{\text{sys}}$$

若过程为等压且系统与环境具有相同温度，则

建立  
关联

$$dS_{\text{univ}} = -\frac{dH_{\text{sys}}}{T_{\text{sys}}} + dS_{\text{sys}}$$

$$-\frac{\Delta G_{\text{sys}}}{T_{\text{sys}}} = -\frac{\Delta H_{\text{sys}}}{T} + \Delta S_{\text{sys}}$$



$$G = H - TS$$

定义新的  
状态函数

# Gibbs自由能的定义

Gibbs自由能可以方便地用来判定否会发生自发过程！

□ 热力学第二定律：

孤立系统中，一个封闭体系的吉布斯自由能在定温定压下总是不可逆自发地朝自由能减小的方向发展。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0$$

用“定温”不是“等温”，旨在强调系统温度自始至终维持恒定，且环境温度与系统温度一致，比“等温”更为严格。“定压”同理。定温定压在实验上易实现。

# Gibbs自由能的定义

Gibbs自由能可以方便地用来判定否会发生自发过程！

## 口 热力学第二定律:

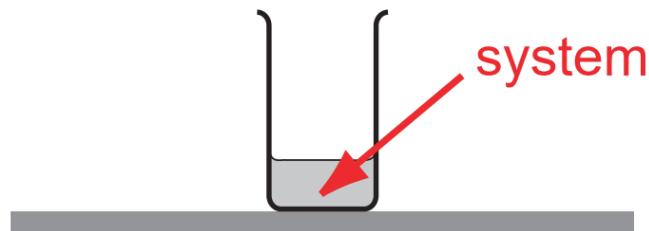
孤立系统中，一个封闭体系的吉布斯自由能在定温定压下总是不可逆自发地朝自由能减小的方向发展。

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \leq 0$$

- $-\Delta G/T$  代表了孤立体系的熵变。
- 自发过程要求 $\Delta H$ 足够负，或 $\Delta S$ 足够正。
- 达到平衡时，吉布斯自由能再不改变 ( $\Delta G = 0$ )。

# 判断自发过程

## ✓ 水制冰过程可行性的热力学分析



*we think of as*

$$\Delta S_{\text{sys}} = q_{\text{sys,rev}} / T_{\text{sys}}$$

划分所要研究的体系与环境

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{surr}}$$



相变数据  
(查表)

$$\Delta S_{\text{surr}} = \frac{q_{\text{surr}}}{T_{\text{surr}}}$$

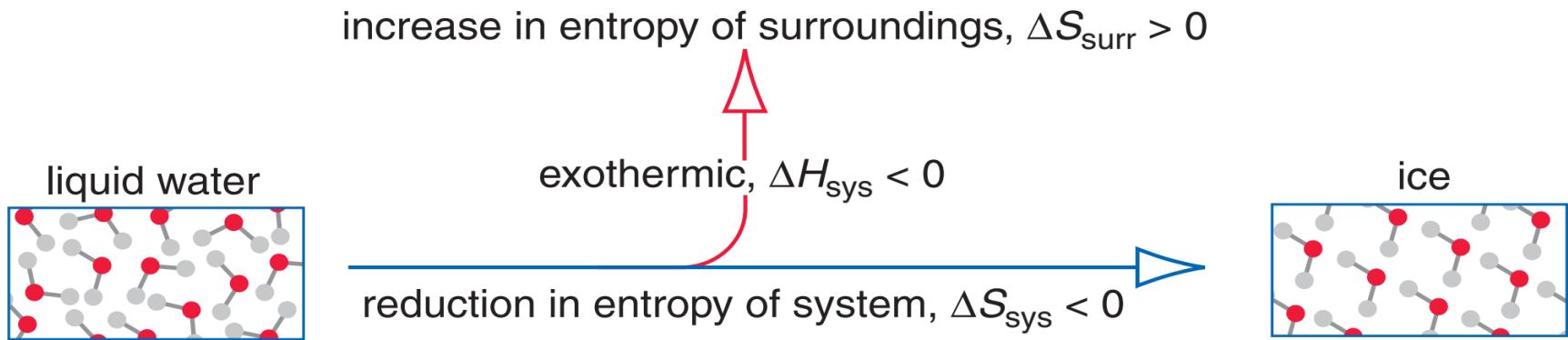
$$q_{\text{surr}} = -q_{\text{sys}}$$

$q_{\text{sys,rev}} = q_{\text{sys}} ??$

两相之间（如冰与水），只有在相平衡温度及相平衡压力下发生的相变化才可能为可逆相变。在此，隐含假设相变过程是发生在大气压下，故只有在零摄氏度时发生才可能成为可逆相变。

$$\Delta S_{\text{univ}} = \Delta S_{\text{sys}} - \frac{q_{\text{sys}}}{T_{\text{sys}}}$$

# 判断自发过程



当  $T = -10^\circ\text{C}$  (263.15 K)

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{univ}} &= -\Delta H_{\text{sys}}/T + \Delta S_{\text{sys}} \\ &= -\frac{-6.01 \times 10^3}{263.15} - 22.0 \\ &= +0.9 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

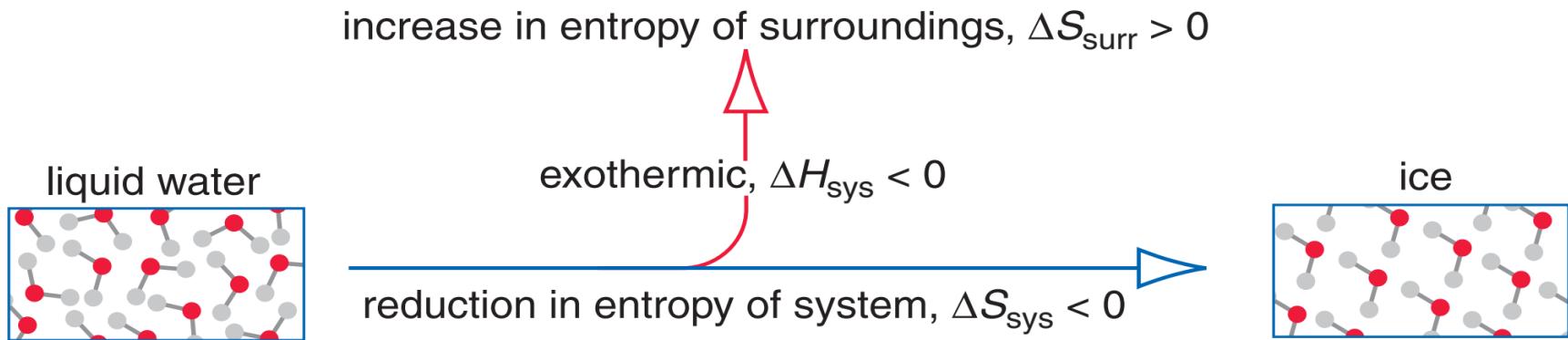
该过程为自发过程！

当  $T = +10^\circ\text{C}$  (283.15 K)

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{univ}} &= -\Delta H_{\text{sys}}/T + \Delta S_{\text{sys}} \\ &= -\frac{-6.01 \times 10^3}{283.15} - 22.0 \\ &= -0.8 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

该过程为非自发过程！

# 判断自发过程



当  $T = -10^\circ\text{C}$  (263.15 K)

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

$$= -6.01 \times 10^3 - 263.15 \times (-22.0)$$

$$= -224 \text{ J mol}^{-1}$$

该过程为自发过程!

当  $T = +10^\circ\text{C}$  (283.15 K)

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

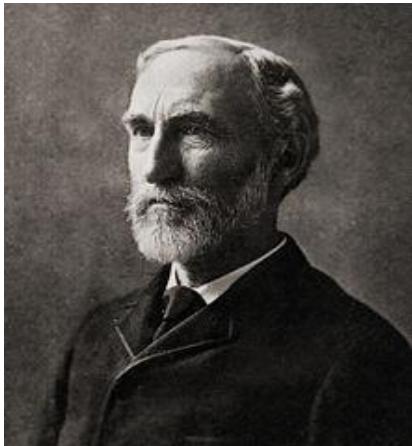
$$= -6.01 \times 10^3 - 283.15 \times (-22.0)$$

$$= +216 \text{ J mol}^{-1}$$

该过程为非自发过程!

这个例子表明，用Gibbs自由能来判断过程的自发性比用孤立体系的熵变來判断要直观得多。

# 伟大的约西亚·吉布斯



Josiah Willard Gibbs  
(1839-1903)

1863年，耶鲁大学为他授予了首个美国工程学博士学位。

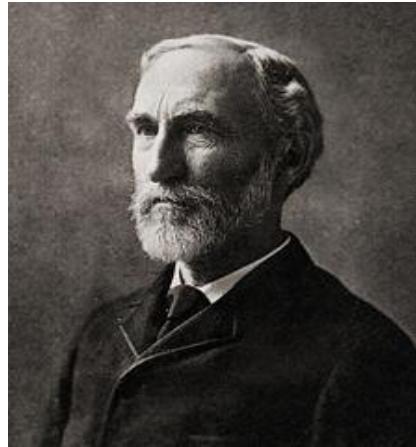
与麦克斯韦尔、玻尔兹曼共创统计热力学。

当时很少人有能力理解吉布斯的工作成果。

吉布斯：“理解熵和温度，是理解整个与热现象相关学科的关键。”由于对热现象的深刻认识，吉布斯的成就是跨学科的。他是化学热力学、统计热力学、结晶学、表面科学、相变等学科的主要奠基人和重要贡献者。其被认为是人类历史上迄今最伟大的物理化学家之一。

吉布斯一生过着平凡清苦的日子，终身未婚，远离社交。按照世人标准，他是孤独荒谬的；但是，他的伟大心灵一定在多数的时候沉静在一份超常的精彩灿烂、和平宁静中。“世人看我是荒谬，我看自己是绝伦” ——徐悲鸿

# 伟大的约西亚·吉布斯



Josiah Willard Gibbs  
(1839-1903)



Dmitri Mendeleev  
(1834-1907)

1863年，耶鲁大学为他授予了首个美国工程学博士学位。

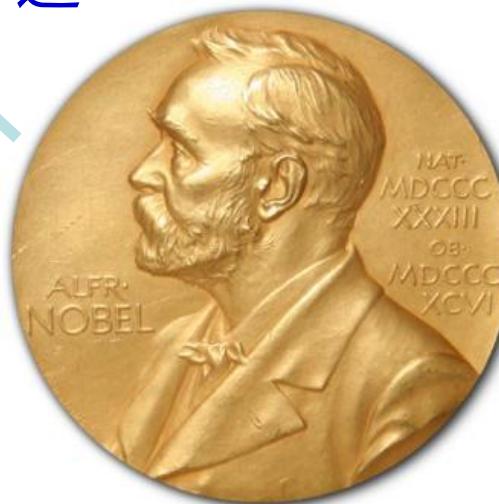
与麦克斯韦尔、玻尔兹曼共创统计热力学。

当时很少人有能力理解吉布斯的工作成果。

不幸运

不幸运

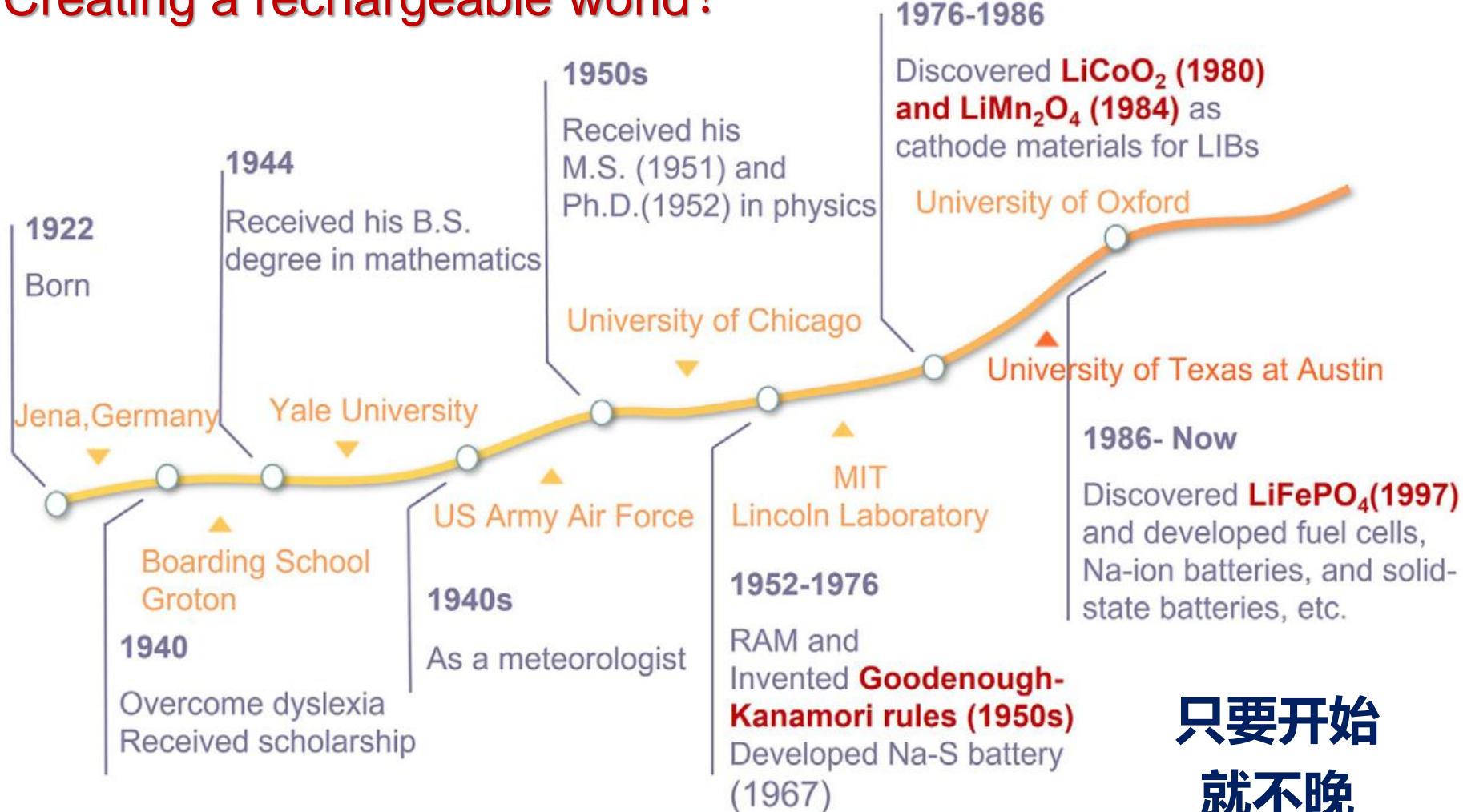
幸运



2019 Winner  
John Goodenough  
(1922-2023)

# Goodenough is Good Enough

Creating a rechargeable world !



只要开始  
就不晚

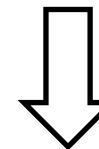
# Helmholtz自由能的定义

对于定温定容过程 ( $\delta q = dU$ )，热力学第二定律可转化为

建立  
关联

$$dS_{\text{univ}} = -\frac{dU_{\text{sys}}}{T_{\text{sys}}} + dS_{\text{sys}}$$

$$\frac{dA_{\text{sys}}}{T_{\text{sys}}} = -\frac{dU_{\text{sys}}}{T_{\text{sys}}} + dS_{\text{sys}}$$



$$A = U - TS$$

定义新的  
状态函数

## □ 热力学第二定律：

孤立系统中，一个封闭体系的亥姆霍兹自由能在定温定容下总是不可逆自发地朝自由能减小的方向发展。

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \leq 0$$

# 热力学基本状态函数

## 热力学第一定律

$$\Delta U = q + w$$



热平衡

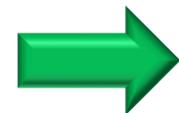


力平衡

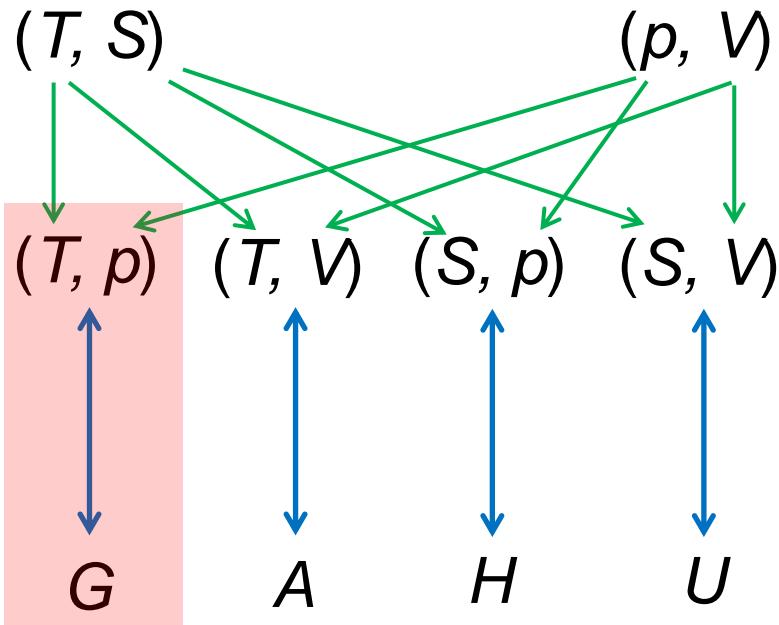
$$(T, S) \quad (p, V)$$

强度性质

广度性质



## 两对共轭状态函数



四个能量类函数与对应的  
四套独立变量组

组分不变，非机械功为零的封闭系统中状态函数变化量  
需两个独立变量来确定

# 热力学基本方程

对于无非体积功的可逆过程，有如下关系

$$\left. \begin{array}{l} dU = \delta q - p dV \\ dS = \delta q_{\text{rev}} / T \end{array} \right\} \quad \begin{array}{l} dU = T dS - p dV \\ (\text{热力学基本方程}) \end{array}$$

根据焓的定义 ( $H = U + pV$ )，可进一步推导得

$$\begin{aligned} dH &= dU + p dV + V dp \\ &= \overbrace{T dS - p dV}^{dU} + p dV + V dp \\ &= T dS + V dp \quad (\text{热力学基本方程}) \end{aligned}$$

# 热力学基本方程

根据吉布斯自由能的定义式，则有

$$\begin{aligned} G &= H - TS \\ dG &= dH - T dS - SdT \\ dG &= \overbrace{T dS + V dp}^{dH} - T dS - SdT \\ &= V dp - SdT \quad (\text{热力学基本方程}) \end{aligned}$$

根据亥姆霍兹自由能的定义式，易得出

$$dA = -pdV - SdT \quad (\text{热力学基本方程})$$

# 热力学基本方程

$$dU = TdS - pdV$$

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,n} \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,n}$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_{V,n} \quad p = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_{T,n}$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$T = \left(\frac{\partial H}{\partial S}\right)_{p,n} \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_{S,n}$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,n} \quad V = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,n}$$

虽然本表的第一个公式被列为  $U$  的变量方程，但它同时又是其他三个公式的基础。就像内能，既是一个能量类函数，同时又是构成其他能量类函数的基础。因为这个原因，我们称其为“热力学第一基本方程”。

# Gibbs自由能 vs 温度

对于等压过程 ( $dp = 0$ ),  $G$  可表示为

$$dG = V dp - SdT = -SdT$$

考虑  $G/T$  对  $T$  的导数,

$$\begin{aligned}\frac{d}{dT} (GT^{-1}) &= T^{-1} \frac{dG}{dT} - T^{-2}G \\ &= T^{-1}(-S) - T^{-2}(H - TS) \\ &= -T^{-2}H\end{aligned}$$

Gibbs–Helmholtz 方程:

$$\frac{d}{dT} \left( \frac{G}{T} \right) = -\frac{H}{T^2}$$

# Gibbs自由能 vs 压力

对于等温过程 ( $dT = 0$ ),  $G$  可表示为

$$dG = V dp - SdT = V dp$$

当体系为理想气体,

$$dG = \frac{nRT}{p} dp$$

$$G(p_2) - G(p_1) = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad \text{const. } T$$

因  $p$  与  $V$  成反比, 故易得

$$G(V_2) - G(V_1) = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

# 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

## 第一题：

He (1 mol, 理想气体) 密封在一个绝热汽缸中，气体初始平衡状态为：体积 20 L，压强等于 200 kPa。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。实验测得终态体积为 30 L。请计算该过程熵变。

## 第二题：

将一个 2 L 的气球（内含 0.1 mol He 气，300 K）加热到 400 K。在加热过程中，系统压强和外压强维持准力学平衡，且外压强维持 1 bar。请计算过程和环境熵变，并判断过程是否可逆。假设气球壁质量可忽略不计、气球壁大小改变做功可忽略不计。（i）缓慢加热。气球被放入一个可以缓慢加热的大油浴，然后，油浴温度缓慢从 300 K 升到 400 K。（ii）快速放入一个 400 K 的大油浴锅中，并维持油浴温度不变。

# 本周作业： 4道题

## 第三题：

理想气体 (2 mol, 300 K, 100 kPa) 进行自由膨胀，终态为 50 kPa。请计算该过程的  $\Delta S$ 、 $\Delta S_{\text{环}}$ 、 $\Delta G$  和  $\Delta A$ 。然后，请判断该过程的自发性，并指明判据。

## 第四题：

理想气体 He (0.05 mol) 从始态 (0.2 bar, 0.01 m<sup>3</sup>) 可逆膨胀到 0.11 m<sup>3</sup>。在该膨胀过程中，系统压强与体积总满足  $P = 0.21 - V$  (式中压强和体积单位分别为 bar 和 m<sup>3</sup>)。请计算该过程的内能变化、焓变、熵变、该可逆过程的功和热。