

Physical Chemistry09

MKQ

October 16, 2019

Contents

1	热力学第二定律	2
2	不可逆过程中熵变的计算	2
2.1	热传导的熵变计算	2
2.2	气体混合熵变计算	2
2.3	相变过程的计算	2
2.3.1	可逆的相变过程	2
2.3.2	不可逆相变的计算	2
2.4	化学反应过程的熵变	3
2.5	能量退降	3
2.6	热源见的热传导	3
3	熵的统计意义	3
3.1	熵随着温度的升高必然会增大	3
3.2	Gibbs 自由能	3
3.3	Helmholtz 自由能	3
4	Gibbs 自由能	4
5	亥姆霍兹自由能	4
6	把反应设计为一个电化学反应来做非体积功	4
6.1	各种判据	4
6.2	ΔG 和 ΔA 的计算	5
6.3	ΔG 的计算	5
7	vant Hoff 平衡箱	5

8 几个热力学函数间的关系	5
8.1 基本关系式	5
8.2 微分关系式	6
8.3 偏导数关系式	6
8.4 偏导数和偏导数的关系	6
9 特性函数和特征变量	7

1 热力学第二定律

自发变化

2 不可逆过程中熵变的计算

不可逆过程在 P-V 图中用虚线将始态终态连接起来, 但这并不代表真实的过程然后可以把它划分为若干可逆的过程, 由此来计算熵变 (绝热可逆的熵变为 0) (焓没有明确的定义)

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

对于等容过程

2.1 热传导的熵变计算

有宏观温度差的热传导是熵增不可逆自发过程

2.2 气体混合熵变计算

假设各种气体都膨胀到那个体积和分压, 算熵变

2.3 相变过程的计算

2.3.1 可逆的相变过程

$$\Delta S = \left(\frac{Q}{T}\right)_R = \frac{\Delta H}{T}$$

2.3.2 不可逆相变的计算

可逆相变的负值是环境的熵变在可逆相变的基础上设计一个循环

2.4 化学反应过程的熵变

通过设计可逆的电池反应, 用标准电动势来计算

$$\Delta_r H_m^0 = \Delta_r G_m^0 + T \Delta S_m^0$$

ΔG 是能做的最大的有用功

2.5 能量退降

做功能力下降品质降低

2.6 热源间的热传导

由于是热源温度不会变化, 熵变大了

3 熵的统计意义

$$S = k \log \Omega$$

3.1 熵随着温度的升高必然会增大

气体熵主要贡献者是平动, 液体是转动, 固体振动 + 电子

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T} > 0$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T} > 0$$

3.2 Gibbs 自由能

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

$$dS - \frac{\delta Q}{T} \geq 0$$

于是就得到了 \[

3.3 Helmholtz 自由能

$$A = U - TS$$

等温过程中, 一个封闭体系对外做的最大的功在不断地减小

4 Gibbs 自由能

- 等温等压条件下

表示能做的最大的非体积功

$$-\delta W_f \leq -d(U + pV - TS) \text{ 或 } -\delta W_f \leq -d(H - TS)$$

它做的功不大于 G 的减少同时外界对它做的功不小于 G 的增加

5 亥姆霍兹自由能

- 等温条件下

描述的是不做体积功的情况

$$A = U - TS$$

6 把反应设计为一个电化学反应来做非体积功

$$\Delta G = -nEF$$

6.1 各种判据

- 熵

熵判据	
封闭系统	熵变大于等于热温商之和
封闭/绝热系统	
隔离系统	熵永远增加

- Gibbs 自由能

封闭等温等压有非体积功	$-dG = -dW_f$	可逆	如果大于是不可逆的, 小于是不可能的
上面那个没体积功	$dG = 0$	可逆	同上

- 亥姆霍兹自由能

6.2 ΔG 和 ΔA 的计算

6.3 ΔG 的计算

- 定义式
- 等温可逆非体积功
- vant Hoff 平衡箱
-

$$\Delta_r G_m^0 = -RT \ln K^0$$

7 vant Hoff 平衡箱

- reaction below

$$dD(g, p_D) + eE(g, p_E) \rightleftharpoons fF(g, p_F) + gG(g, p_G)$$

给定条件下未必可逆要设想可逆过程

- 设想一平衡箱
- 先 DE 等温可逆变压变成终态压力
- 注入 DE 缓慢抽出 FG
- FG 变成给定压力

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K^0 + RT \ln Q$$

8 几个热力学函数间的关系

8.1 基本关系式

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

8.2 微分关系式

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

$$dS = \frac{Q_{rev}}{T}$$

$$dU = TdS - pdV \quad U = U(S, V)$$

$$dH = dU + d(pV) = dU + pdV + Vdp$$

$$dH = TdS + Vdp \quad H = H(S, p)$$

$$dA = dU - d(TS) = dU - TdS - SdT$$

$$dA = -pdV - SdT \quad A = A(V, T)$$

$$dG = dH - d(TS) = Vdp - SdT \quad G = G(p, T)$$

8.3 偏导数关系式

$$U = U(S, V)$$

由此推得

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

和上面的对比一下

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

$$p = \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

- 其余的就这么推

8.4 偏导数和偏导数的关系

函数 $z=f(x,y)$ 在 D 存在且处处连续, 则

$$\frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$$

由于

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

那么

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = \frac{\partial^2 U}{\partial S \partial V} = \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial S}$$

9 特性函数和特征变量

选择合适的独立变量, 就可以从一个已知的热力学函数推导出全部的均匀系统的平衡性质

- 例如

$$dG = -SdT + Vdp$$

G 是特性函数, T, p 是特征变量