



物理化学第二章

热力学第二定律

第二章 热力学第二定律

- 热力学第一定律(能量守恒定律)
建立了内能 U 和焓 H 等热力学函数
解决物理及化学变化中热效应的问题
- 热力学第二定律
建立了熵 S 、吉布斯自由能 G 、亥姆霍兹自由能 F 等热力学函数
判断物理变化及化学变化进行的方向和限度

热力学第一定律回顾

- 热力学第一定律：
- **能量守恒原理**
- 推而广之：**物质不灭定律**
- **第一定律揭示出：**
- **世界的第一性是物质的**

- 世界处于永恒的运动变化之中：

- 地壳： 沧海桑田

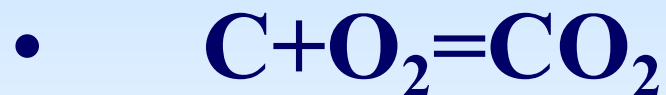
- 人生： 生老病死

- 植物： 花开花落

- 气象： 风雨雷电

- 万事万物变化的规律是什么？

- **化学过程：**



- **化学反应进行的方向与限度如何确定？**

- 热力学第二定律 (the second law of thermodynamics) 将解答：
- 化学变化及自然界发生的一切过程进行的方向及其限度
- 第二定律是决定自然界发展方向的根本规律

水的流动

- 水自发流动的方向：
- **从地势高的地方流向低的地方**
- **自发从低处流向高处是不可能的**

- 水从长江源头流至东海，损失了势能，放出了热能。
- 1m^3 水从沱沱河(5000m)流到崇明岛(0m)：
- 热量 = 势能 = $5 \times 10^7\text{J} = 13.9$ 度电能
- 欲长江黄河的水倒流，除非能将损失的热量收集起来，使之全部转化为功，并还给河水。实际上这是作不到的。

热的传递

- 长江三峡工程可将水的势能转化成清洁的电能，每年可节约5000万吨煤。
- 三峡的电能归根到底来源于何处？

太 阳

- 阳光普照大地，给地球送来了光和热。



- **热：因温差而传递的能量**
- **地球表面年均温度： $\sim 20^{\circ}\text{C}$**
- **太阳表面温度： $\sim 6000^{\circ}\text{C}$**
- **热量以热辐射的方式从太阳传给地球**
- **热量自发地从高温物体传给低温物体；**
- **不可能自发由低温物体流向高温物体。**

风的走向



- 空气的流动形成风
- 风的流动：从高压处流向低压处
- 风的流动因磨擦将空气的势能变为热能而散失。
- 风的逆向流动是不可能的。

电的输送



- 电流总是从电压高的一端流向电压低的一端，即电子由电压低的一端流向电压高的一端。
- 电子的流动须克服电路的电阻，其结果是电能（功）转变为热能（电灯光等）。
- 电流自动由低压处流向高压处是不可能的，除非可以将散失的热量全部变成功

- 由以上各例，说明自然界的各种过程会涉及到两种不同形式的能量：

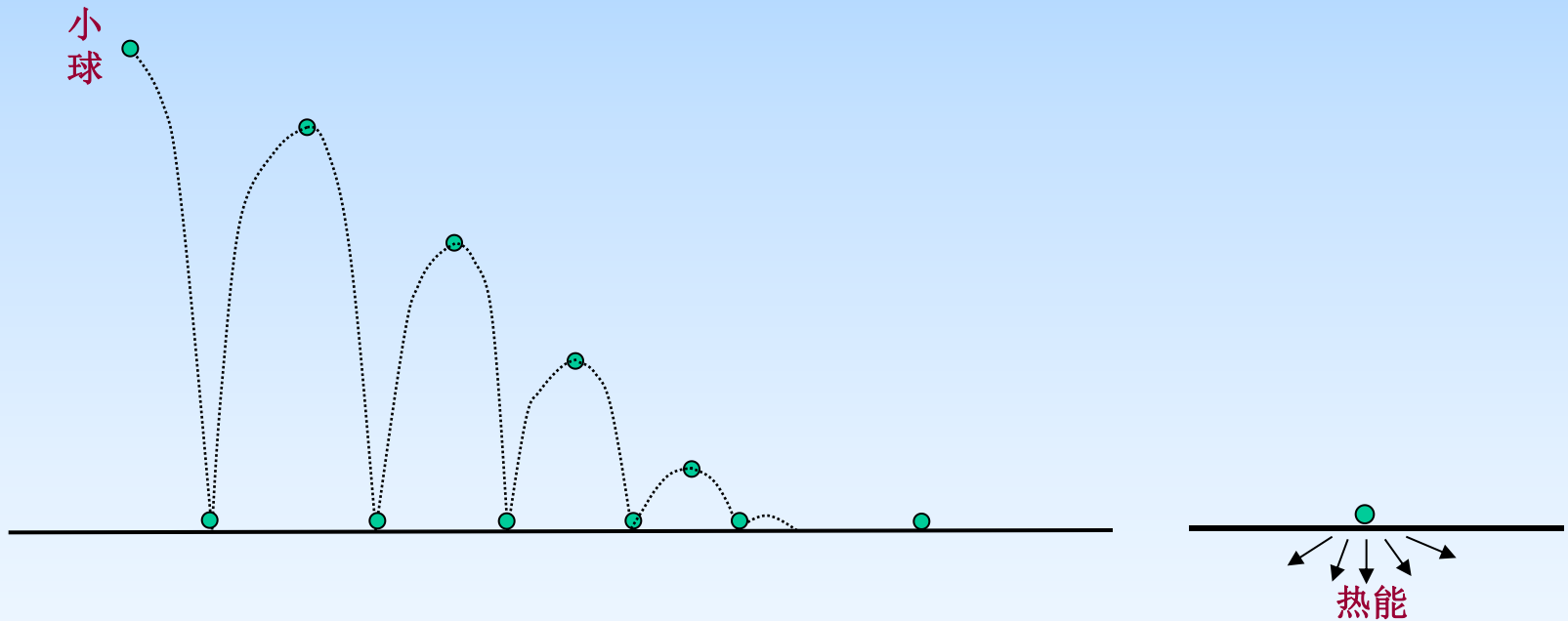
功 (work) : 粒子整体有序的运动。

热 (heat) : 粒子混乱无序的运动。

功可以无条件地全变为热；

热不能无条件地全变为功。

- 如图是一个典型的自发过程



在连续的弹跳过程中, 小球的重力势能转变为动能, 并不断地经碰撞转化为热能而传递给地面和小球本身. 最后, 小球完全失去势能, 静止地停留在地面上, 其机械能完全转变为热能. 此过程是不可逆转的, 或者所逆转的几率几乎为零.

第二定律的表述

- Kelvin:
- No process is possible in which the sole result is the absorption of heat from a reservoir and its complete conversion into work.
- 从单一热源取出热使之完全变成功，而不发生其它变化是不可能的。

第二定律的Clausius表述：

热量从低温热源自动流向高温
热源而不留痕迹是不可能的。

- 第二定律的Ostward表述:

- **第二类永动机不可能**

- 第二类永动机:

从单一热源吸热使之完全变为功而不留下任何影响。

- 若热可以无条件地变为功，则：
- 水可以从低处流向高处；
- 风可以从低压吹向高压；
- 电可以从低电势流向高电势；
- 热可以从低温处传至高温处。
- 注意：热不能全转变为功的条件是：
- 无痕迹
- 考虑：理想气体等温膨胀过程。

理想气体等温膨胀：

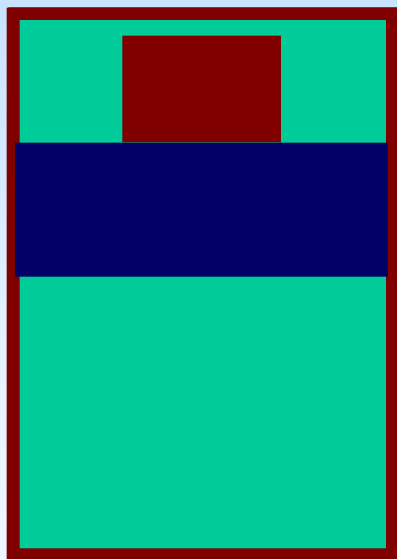
$$\Delta U=0 \text{ (dT=0)}$$

$$\Delta U=Q+W=0$$

$$|Q|=|W|$$

从环境（单一热源）取出热（Q）且完全转变为功（W）

此过程违反了热力学第二定律吗？



T

- 热力学第二定律是从无数的实际过程中抽象出的基本规律。
- 理论上无法证明。
- 它指出一切过程都有方向性，自然界的发展是单向、不可逆的。
- 第二定律是高度可靠的
- 至今未发现任何一件宏观事件违背了热力学第二定律

- **第二定律的应用范围不仅仅是化学，其它各类学科：物理、数学、天文、地理、气象、环境、生命科学、医学、农业科学、信息通讯等等均离不开第二定律**
- **自然界的万事万物的各种运动都必须遵循热力学第二定律**
- **热力学第二定律是自然界的根本规律**

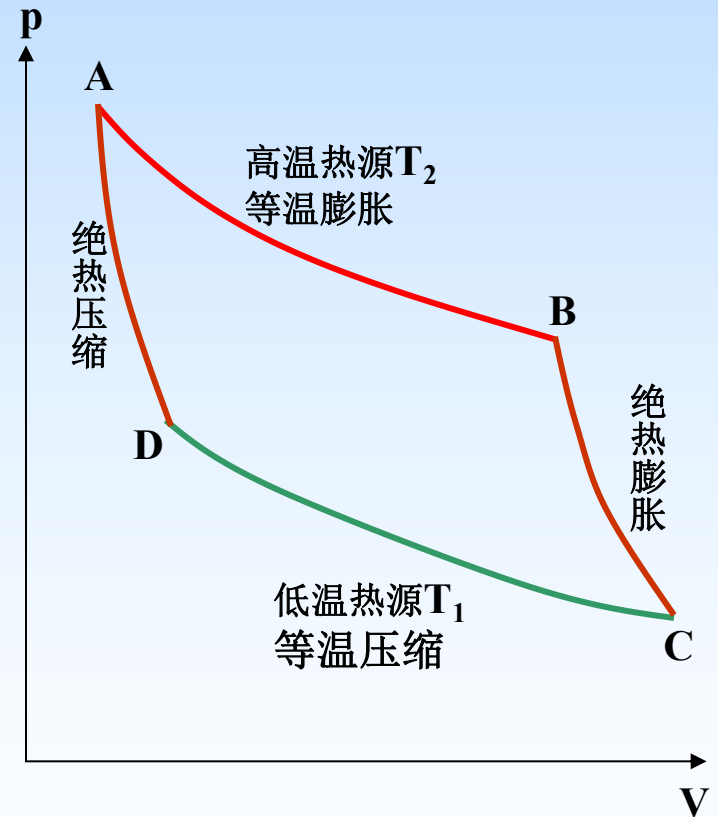
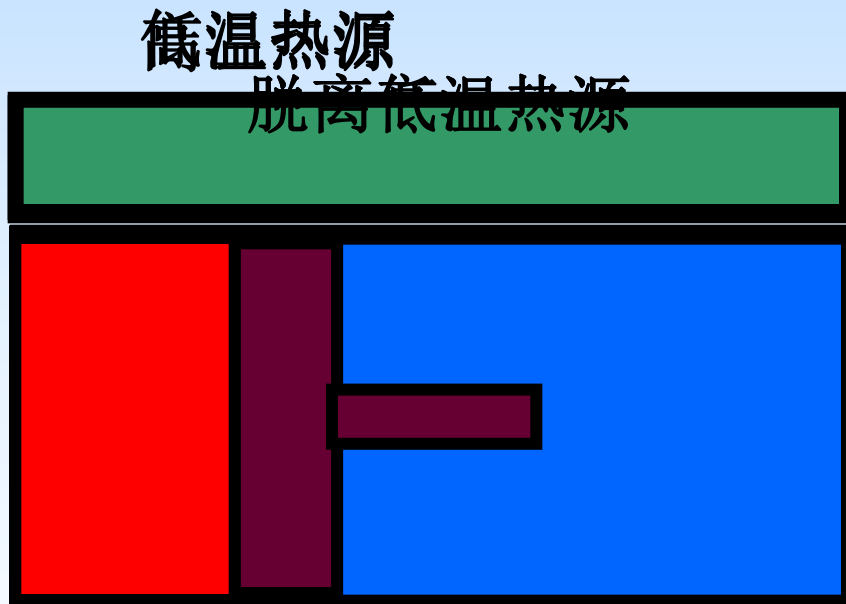
- 为了方便地运用第二定律确定化学变化的方向和限度，有必要找到一个合适的热力学函数，使得只要求算此函数值的变化，就可以精确地确定任何过程进行的方向和限度。
- 能满足以上要求的热力学函数就是：
- 熵 (entropy)
- 熵函数可以定量的确定化学反应及其它任何过程进行的方向与限度。

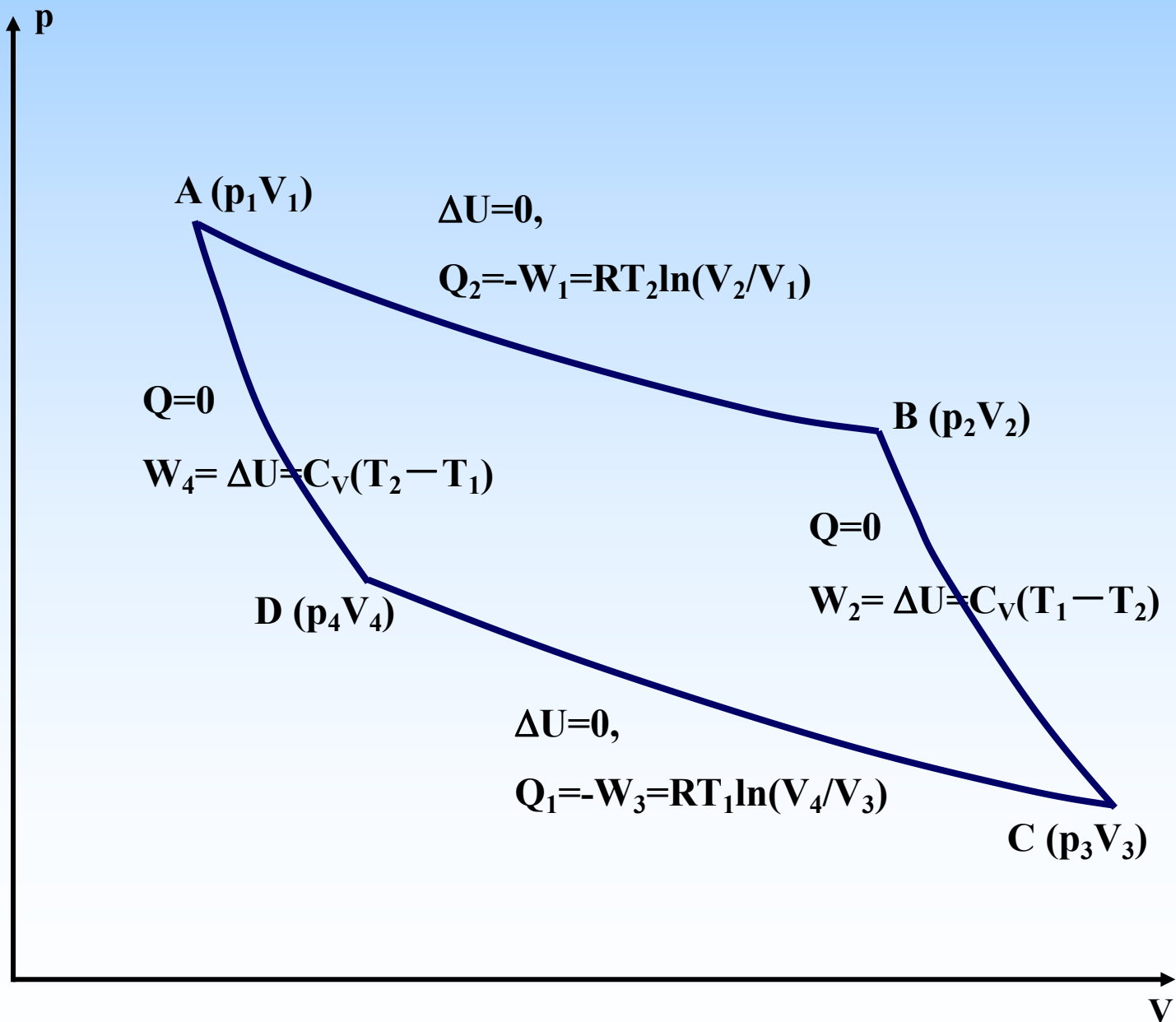
第三节 卡诺定理

- 熵函数的引出最形象的方法是由卡诺定理推出。
- 卡诺(Carnet): 法国工程师, 于1824年发表了《关于火的动力之见解》一书, 书中介绍了一种在两个热源间工作的可逆热机, 即卡诺热机, 并提出卡诺热机的效率最大, 此效率与工作物质无关, 只与两热源的温度有关, 此书的基本结论即为卡诺定理。
- 卡诺当时是用热质论来证明卡诺定理的, 后来Kelvin和Claudius对卡诺的工作进行了修正, 用热力学第二定律重新证明了卡诺定理。

- 热机是将热能转变为功的一种机械，一般的热机均在两个不同温度的热源之间工作，热机从高温热源吸取热量，但此热量不可能全部转化为功，只能一部分转化为功，而另一部分则成为废热传给了等温热源。
- 常见的热机如：汽车，飞机，轮船，火力发电机等等。
- 卡诺设计了一种理想热机—卡诺热机，此热机在高温热源和等温热源间工作，其工作介质是理想气体，整个循环过程均不存在摩擦力，卡诺热机的循环由两个绝热过程和两个等温过程组成。
- 卡诺证明了在相同两热源间工作的热机，以卡诺热机的效率为最大，其它任何热机的效率不可能超过卡诺热机。

卡诺热机工作原理



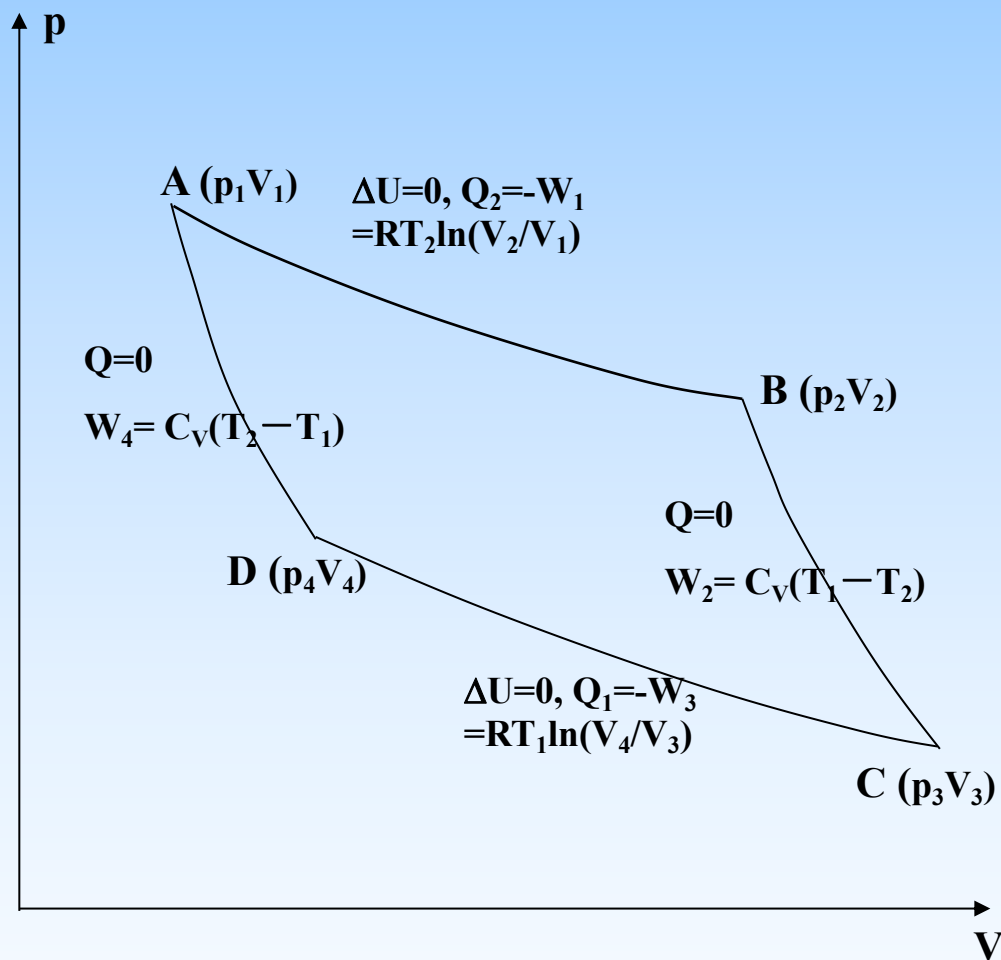


卡诺热机的效率：

卡诺热机经ABCD
回到原态，故：

$$\Delta U=0$$

$$Q=-W$$



$$W=W_1+W_2+W_3+W_4$$

$$=RT_2\ln(V_1/V_2)+C_v(T_1-T_2)+RT_1\ln(V_3/V_4)+C_v(T_2-T_1)$$

$$W=RT_2\ln(V_1/V_2)+RT_1\ln(V_3/V_4)$$

由理想气体绝热过程方程式:

$$T_2 V_2^{\gamma-1} = T_1 V_3^{\gamma-1}$$

$$T_2 V_1^{\gamma-1} = T_1 V_4^{\gamma-1}$$

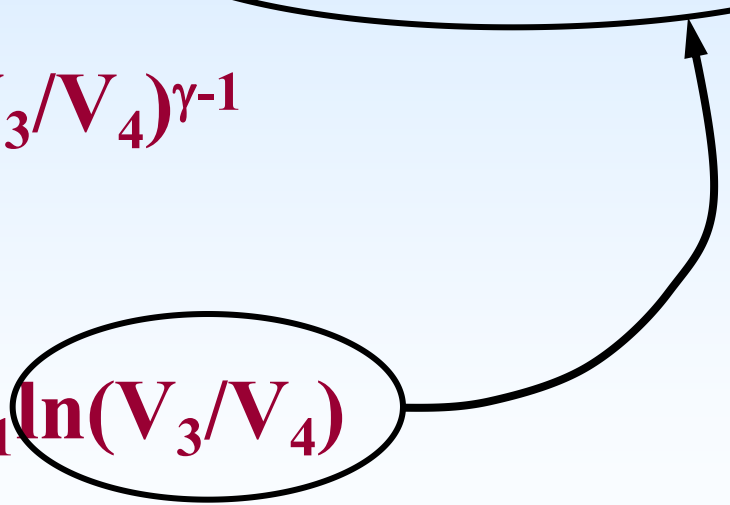
两式相除:

$$(V_2/V_1)^{\gamma-1} = (V_3/V_4)^{\gamma-1}$$

$$\therefore V_2/V_1 = V_3/V_4$$

$$W = RT_2 \ln(V_1/V_2) + RT_1 \ln(V_3/V_4)$$

$$= R \ln(V_1/V_2) (T_2 - T_1)$$


$$= -\ln(V_4/V_3) = -\ln(V_1/V_2)$$

- 热机的效率：

热机做功与获取能量之比

- 从外界获取的热量是 Q_2
- $\eta = -W/Q_2$
- $= (T_2 - T_1)/T_2$
- $= 1 - (T_1/T_2)$
- 卡诺热机的效率只与热源的温度有关，与热机的工作介质无关

卡诺定理:在相同高温热源和低温热源间工作的热机,其效率不可能超过卡诺热机,且所有可逆热机的效率均相等,为:

$$\eta = 1 - T_1/T_2$$

证明: 令有热机I, 且 $\eta_I > \eta_R$, R是卡诺热机.

令I正向运行, R逆向运行.

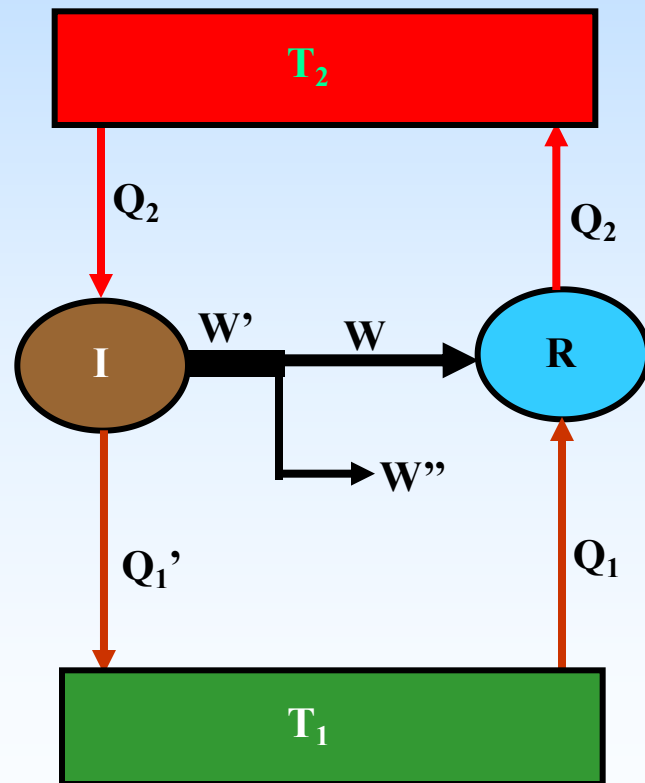
$$\because \eta_I > \eta_R \quad \therefore W' > W$$

将I与R联合运行, 每循环一次, 热机I,R和高温热源均还原, 只是从低温热源取出热量 $|Q_1| - |Q_1'|$, 并将其全部转变成功 W'' .

I和R组成的联合热机运行的结果是从单一热源(低温热源)取出热, 并使之全部变为功而无其它变化, 于是制成了第二类永动机.

但此结论违反了热力学第二定律, 故I的效率大于R的效率是不可能的, 故:

$$\eta_I \leq \eta_R$$



- 可逆热机的效率必定等于卡诺热机的效率
- 由卡诺定理, 提高热机效率的最好方法是提高高温热源的温度.
- 将卡诺热机逆向运行便成为致冷机.
- 定义致冷机效率:
- $$\beta = |Q_1|/W = T_1/(T_2 - T_1)$$
- 致冷的温差愈小, 其效率愈高.
- β 值可 >1
- 热机效率 $\eta < 1$ (可逆及不可逆热机)
- 热机的效率永远小于1, 故热不可能完全变为功.
- 理论上:
- $\eta \rightarrow 1$ ($T \rightarrow 0\text{K}$)

第四节 熵增原理

• 一. 熵的引出

- $\eta = (T_2 - T_1)/T_2 = 1 - T_1/T_2$
- 又: $\eta = W/Q_2 = Q/Q_2 = (Q_1 + Q_2)/Q_2 = 1 + Q_1/Q_2$
- $\therefore 1 - T_1/T_2 = 1 + Q_1/Q_2$
- $T_1/T_2 = -Q_1/Q_2$
- $\therefore Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0$
- 卡诺循环的热温商之和为零.

卡诺循环的热温商等于零

卡诺循环是可逆循环

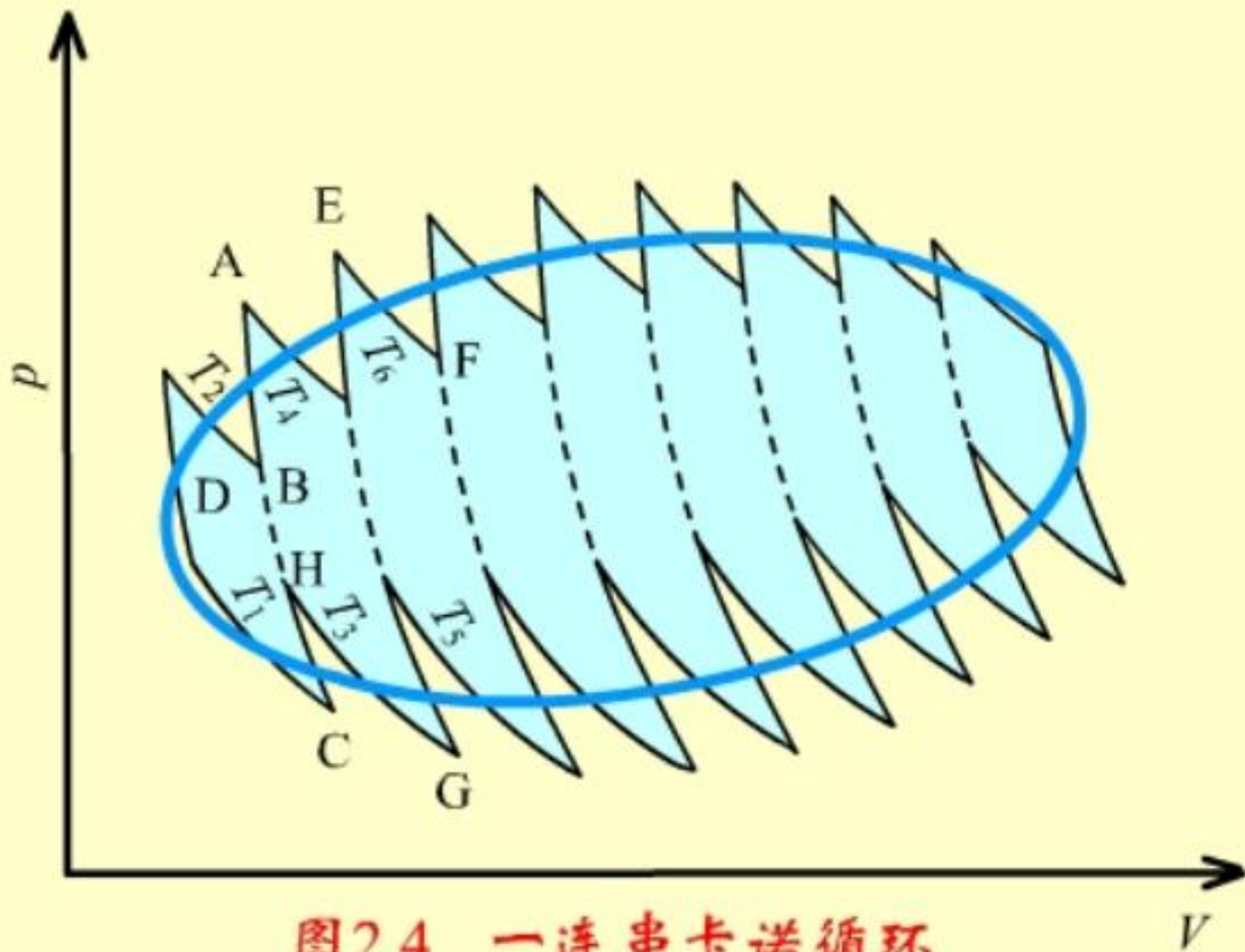
任意可逆循环的热温商是否也为零？

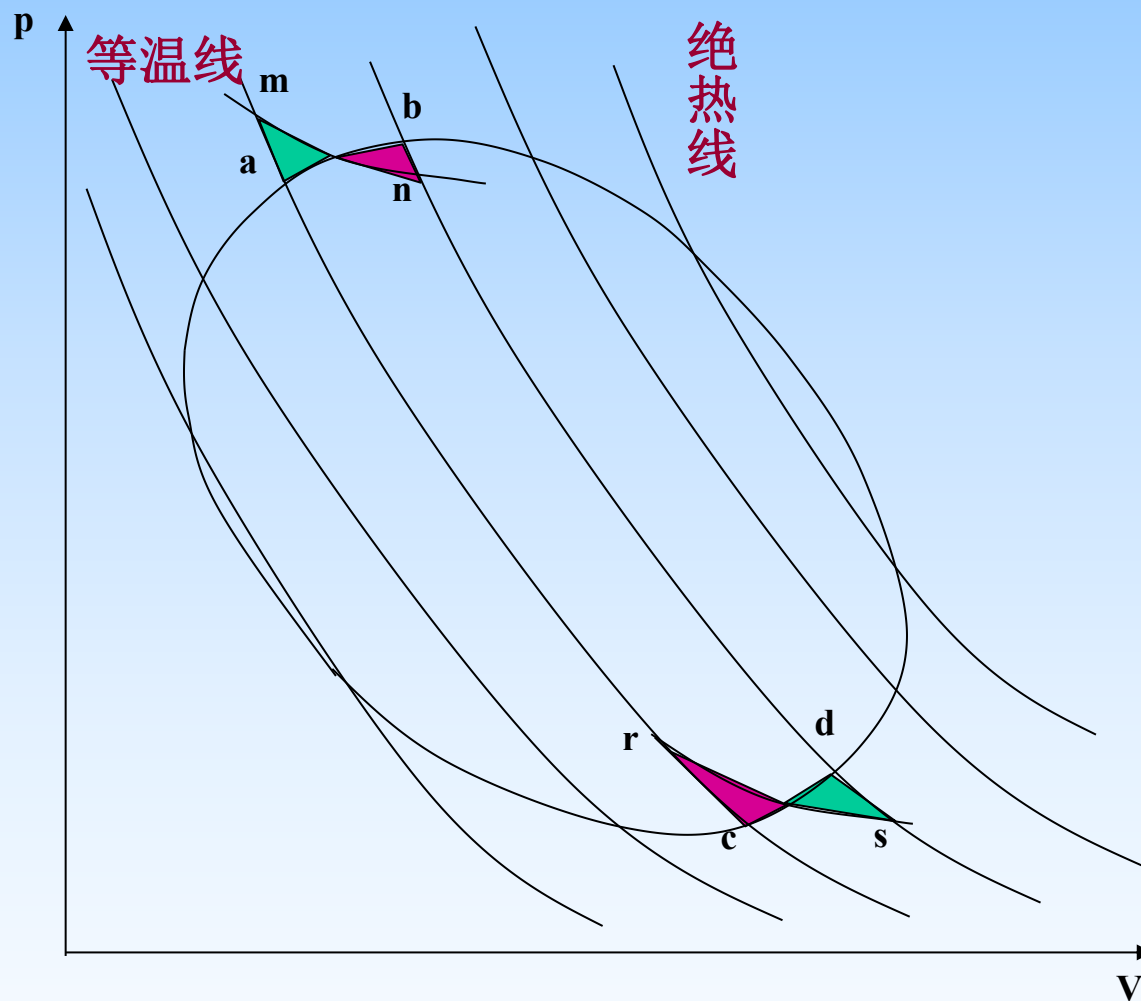
可以推论：

用无数个卡诺循环代替任意可逆循环

无数个卡诺循环的热温商之和也为零

任意可逆循环的热温商之和等于零





卡诺循环选择原则：
ab段, 选择等温线mn, 使ab上下两部分面积相等.
cd段同样处理.

ab段: $\Delta U_{ab} = \Delta U_{amnb} = Q + W$

$\therefore W_{ab} = W_{amnb}$ (上下两面积相等)

$\therefore Q_{ab} = Q_{amnb} = Q_{mn}$ (ma,nb为绝热线)

Cd段: 同理

$$Q_{cd} = Q_{rs}$$

卡诺循环: $Q_{mn}/T_{mn} + Q_{rs}/T_{rs} = 0$

证明任意循环的小段的热温商等于零:

$$\because \lim T_a = T_b \quad (a \rightarrow b)$$

$$\therefore T_{ab} = T_{mn} \quad (a \rightarrow b, \text{ 数学上的两边夹定理})$$

同理: $T_{cd} = T_{rs} \quad (c \rightarrow d)$

$$\therefore Q_{ab}/T_{ab} + Q_{cd}/T_{cd} = 0$$

所有小段均成立, 整个任意可逆循环:

$$\oint \delta Q_R / T = 0$$

因为所选的是一任意可逆循环
任意循环可达到所有的始末态

任意始末态AB之间, 总可以找到至少一条可逆循环路径ABA, 对这些循环路径有:

$$\oint \delta Q_R / T = 0$$

此结论满足热力学状态函数的充要条件:

周而复始, 值变为零.

可逆过程热温商之和是状态函数

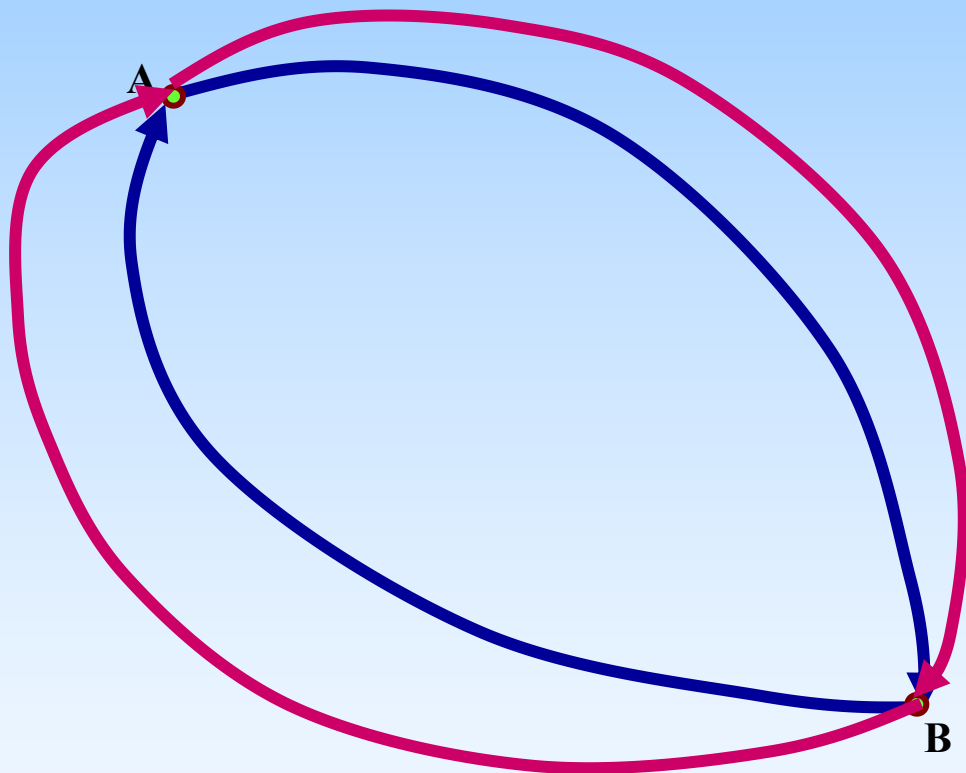
定义此状态函数为：

$$dS = \delta Q_R / T$$

$$\Delta S = \int \delta Q_R / T$$

S称为熵 (entropy)

体系的熵变等于可逆过程热温商之和



注意：

是任意循环，可以到达任意的始末态

- 熵 (entropy)

- 熵的定义是:
- $\Delta S = \int \delta Q_R / T$
- 上式的物理含义为:
- 体系的熵变等于可逆过程的热温商之和.
- 熵的定义并不是对熵函数本身进行定义, 而是定义熵的改变量等于可逆过程热温商之和, 而且, 是用过程量 Q_R 来对熵函数进行定义的.
- 可以证明, 上式所定义的是状态函数.
- 用熵函数可以定量地判断自然界一切过程, 包括化学反应过程, 进行的方向和限度.
- 熵函数的应用已经远远超出自然科学的领域, 可以说, 一切科学领域都离不开熵.

• 二 熵增原理

• 由卡诺定理知道：

• 不可逆热机效率必小于可逆热机效率。

• $\eta' < \eta$

• $\eta' = (Q_1 + Q_2) / Q_2 = 1 + Q_1 / Q_2$

• 可逆热机效率为：

• $\eta = 1 - T_1 / T_2$

- $\therefore \eta' < \eta$
- $\therefore 1 + Q_1/Q_2 < 1 - T_1/T_2$

• 整理得：



$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 < 0$$

- 即：不可逆卡诺循环的热温商之和小于零。
- 用与上节相类似的方法，将此结果推广到一般不可逆循环过程：

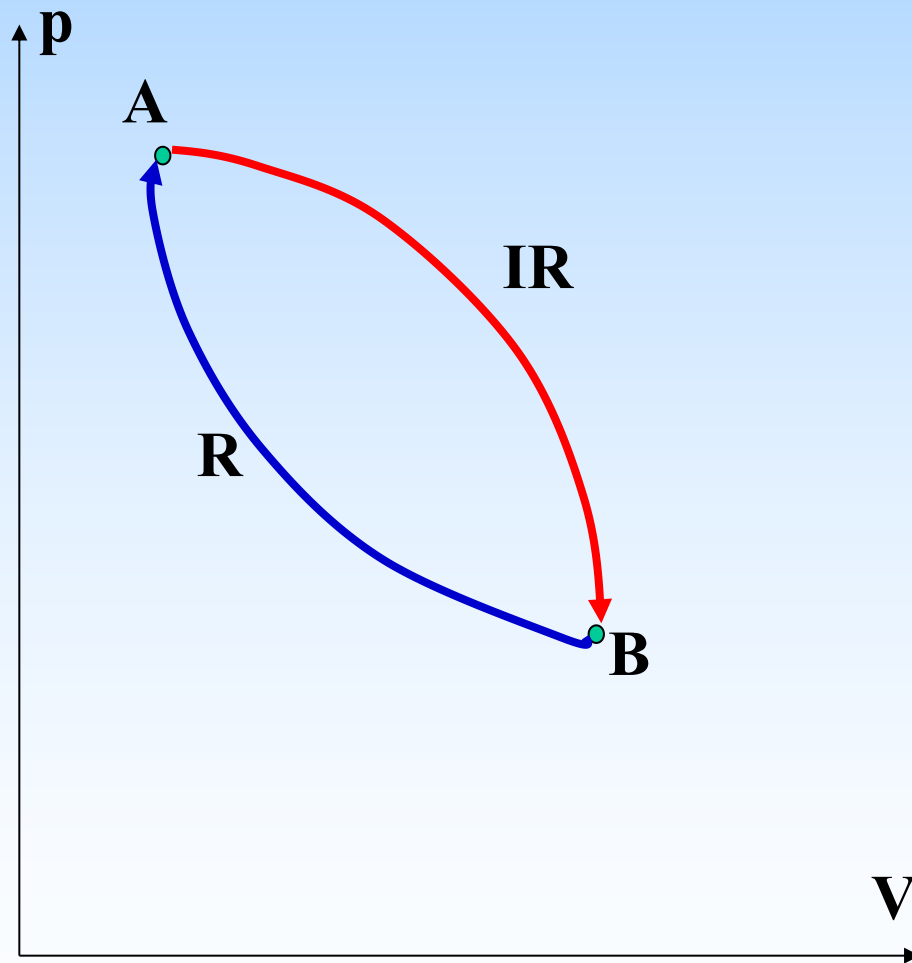
- $\sum(\delta Q_i/T_i)_{IR} < 0$

- 任意不可逆循环过程的热温商之和小于零。

如图组成不可逆循环:

$A \rightarrow B$ 为不可逆途径

$B \rightarrow A$ 为可逆途径



整个过程为不可逆循环, 于是有:

$$\sum(\delta Q_i/T_i)_{AB(\text{不可逆})} + \sum(\delta Q_i/T_i)_{BA(\text{可逆})} < 0$$

$$\sum(\delta Q_i/T_i)_{BA(\text{可逆})} = \Delta S_{BA}$$

$$= S_A - S_B$$

$$\sum(\delta Q_i/T_i)_{AB(\text{不可逆})} + S_A - S_B < 0$$

移项整理:

$$S_B - S_A = \Delta S_{A \rightarrow B} > \sum(\delta Q_i/T_i)_{AB(\text{不可逆})}$$

上式 可一般地写为:

$$\Delta S \geq \sum_A^B (\delta Q/T)$$

其微分式为:

$$dS \geq \delta Q/T$$

=: 为可逆过程

>: 为不可逆过程

- 对于绝热体系:

$$Q=0$$

- $\therefore dS \geq \delta Q/T = 0$

- $dS \geq 0$ (绝热体系)

- 或: $(dS)_{\text{孤立}} \geq 0$

- 上式为熵判别式, 是热力学上第一个判别式, 也是最重要的判别式.

- 上式也称为熵增原理

- 实际体系不可能为真正的绝热体系或孤立体系, 但若将环境的熵变也一起考虑, 体系加环境可视为孤立体系, 所以有:

- $(dS)_{\text{体系}} + (dS)_{\text{环境}} \geq 0$

- 环境熵变的计算公式:

- $(\Delta S)_{\text{环境}} = -Q_{\text{实}}/T_{\text{环}}$

熵的统计物理意义

(Statistical significance of entropy)

温度——分子的平均动能的量度

内能——分子所具有的总能量

熵 ——?

- 孤立系统达平衡时，熵具有极大值。
对于分子而言，它的什么达到最大呢？

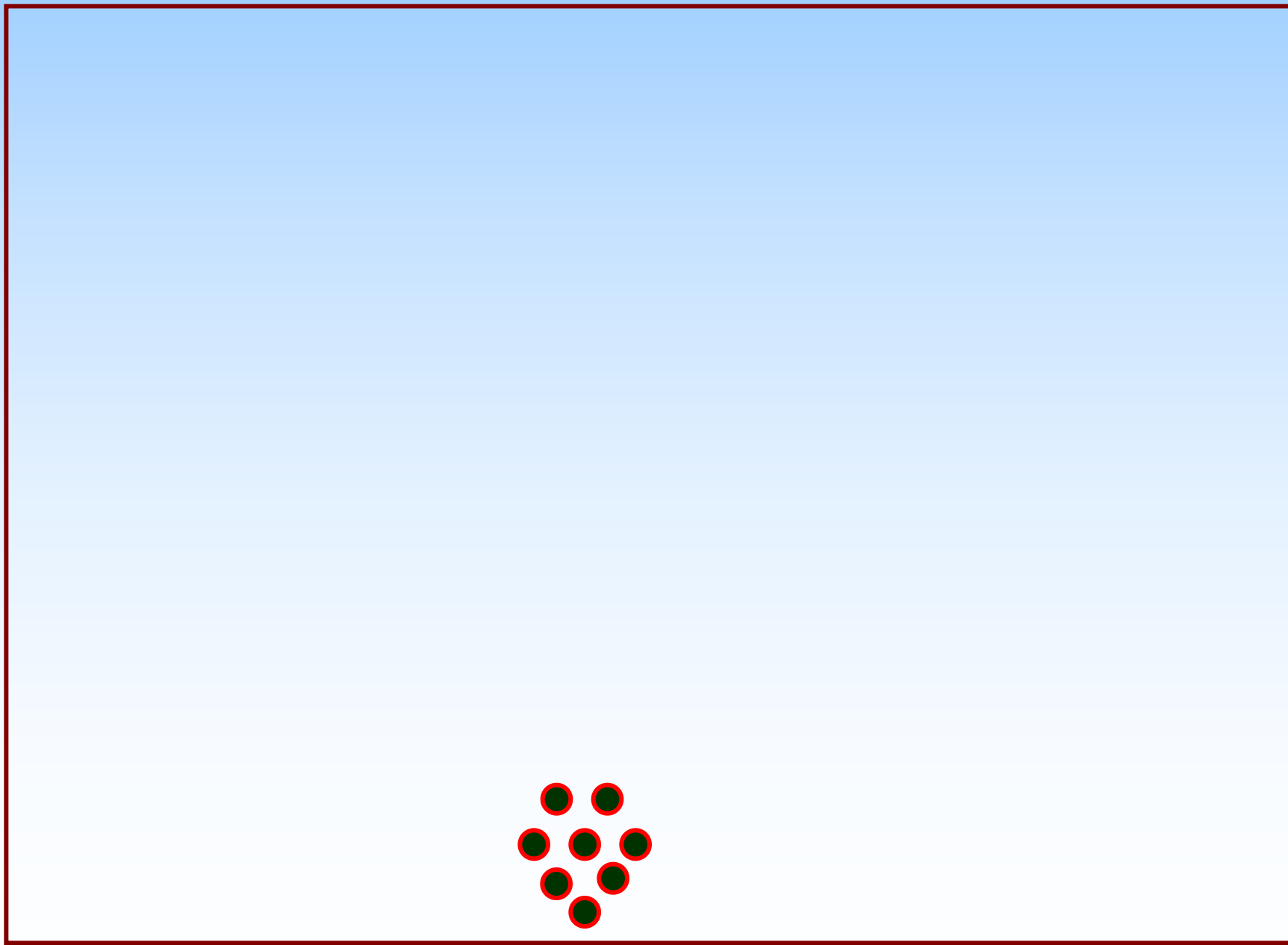
体系的宏观状态和微观状态虽然都是对体系运动状态的描述，但两者之间存在本质的区别。

宏观状态是从总的、宏观的角度来描述体系的性质，不涉及任何一个具体微观粒子的运动状态。宏观状态可以保持很长的时间。

微观运动状态是从微观的、瞬时的角度来描述体系的运动状态，每个微观运动状态所能保持的时间是极其短暂的，体系的微观状态总是处在不断的变更之中。

宏观状态一定时，系统对应可具有的微观状态数目 W ，称为宏观态的热力学几率

考虑理想气体自由膨胀情况



- 熵的微观意义：

- $S = k \ln W$

- W : 宏观状态拥有的微观运动状态的数量
- k : Boltzmann常数
- W 的值愈大，体系混乱程度愈高。
- 熵是体系混乱度的量度。
- 隔离体系的熵只增不减意味着体系的混乱度只增不减。

§ 2.7 热力学第三定律及规定熵

1. 热力学第三定律

在0 K 时,一切完美晶体的熵值为零

$$\lim_{T \rightarrow 0 K} S_{\text{完美晶体}} = 0$$

- 内部达热力学平衡
- 不满足要求的物质,如NO, 在0K下, 熵值并不为零, 任具有一定的数值, 这些物质在0K的数值称为残余熵.

完美晶体: 晶体中原子或分子只有一种排列方式,
如: NONONONO 而不能是:NONOONONNOON

2. 物质的规定熵

Conventional entropy of substance

定义：

纯物质B在状态 (T, p) 的规定熵即为下述过程的熵变：



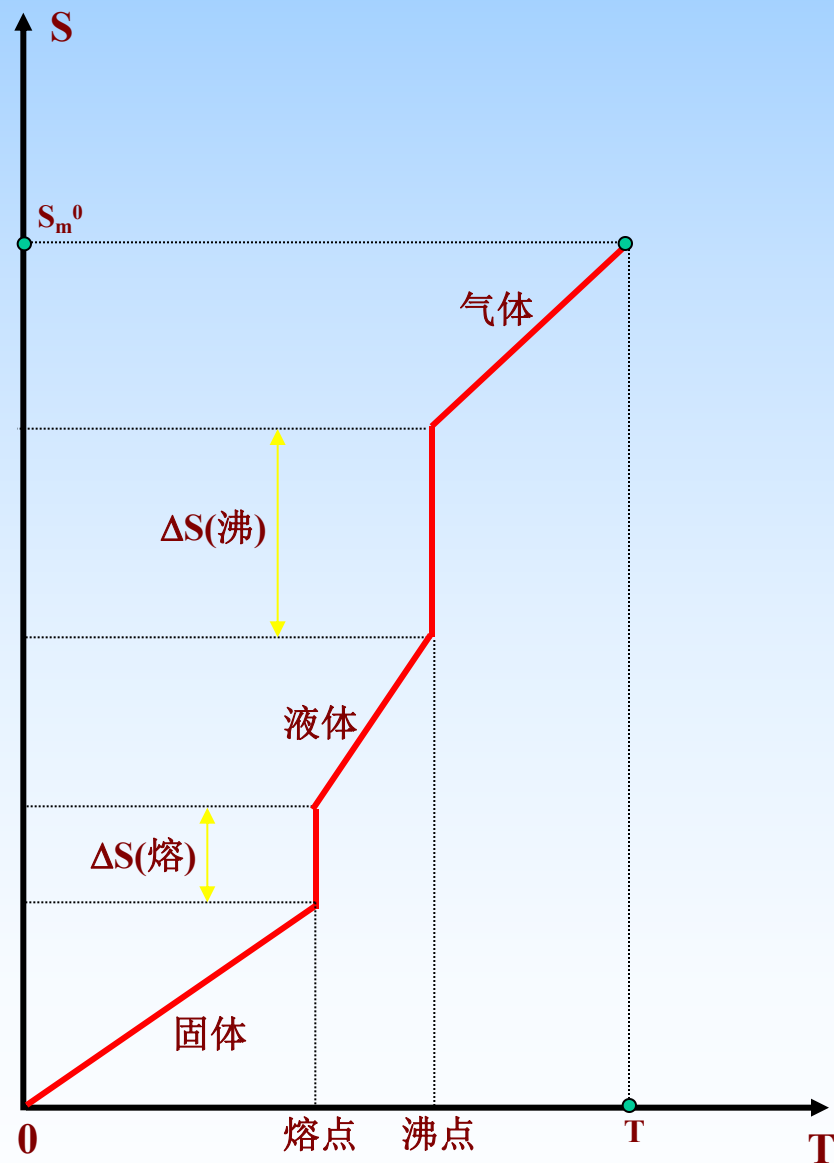
$$S_{B(T,p)} = \Delta_{0K}^T S_B = S_{T,p} - S_{0K}$$

- 由热力学第三定律所求得的物质的熵称为规定熵。
- 规定熵可用热化学方法测定得到,也可由统计热力学理论直接计算得到. 规定熵的求算方法为:
- $S=S(0K)+\int_0^T (\delta Q_R/T)$
- $=\int_0^T (C_p/T)dT$ 等压可逆
- 若 $0K \rightarrow T$ 之间物质有相变, 则要分段积分, 并把相变熵包括在 $S(T)$ 内。

1摩尔物质处于温度 T 时的标准态下的规定熵, 称为该物质在温度 T 时的标准摩尔熵, 以 $S_m^\theta(298K)$ 表示. 在书后的附录中列出.

- 1摩尔物质处于温度 T ,压力 P^0 时的标准态下的规定熵,称为该物质在温度 T 时的标准摩尔熵。以 S_m^0 表示。
- 标准状态的规定为: 温度为 T , 压力为 $1p^0$ 的纯物质。
- 量热法测定熵的过程如图:

从0~熔点测得固体的熵;
测定固体熔化过程的熵;
测定液态段的熵;
测定液体气化的熵;
测定气态的熵.



第五节

熵的计算

- 一 简单过程的熵变:
- $\Delta S = \int \delta Q / T$ (普适公式)
- 1. 等温过程的熵变: (理想气体)
- 理想气体等温过程的 $\Delta U = 0$, 设计一条可逆途径从相同始态到相同末态:
- $\Delta S = \int \delta Q_R / T = Q_R / T = -W_R / T = nRT \ln(V_2 / V_1) / T$
- $\Delta S = nR \ln(V_2 / V_1)$ (1)
- $\because p_1 V_1 = p_2 V_2 \quad \therefore V_2 / V_1 = p_1 / p_2$
- $\Delta S = nR \ln(p_1 / p_2)$ (1)
- 以上两式均可用于理想气体等温过程熵变的计算.

- 2. 绝热过程:
- 绝热可逆过程, 由熵的判别式:
$$\Delta S = 0 \qquad \text{绝热可逆} \qquad (2)$$
- 绝热不可逆过程: 对此类过程需设计一条可逆途径, 从相同的始态到相同末态, 再沿可逆途径求算熵变.
- 对于某绝热不可逆过程, 不可能设计一条绝热可逆过程, 使其从相同的始态达到相同的末态.
- 绝热不可逆过程的熵变必大于零:
$$\Delta S > 0 \qquad \text{绝热不可逆} \qquad (3)$$

- 3. 变温过程：简单体系

- A. 等压变温：

- $\delta Q_R = C_p dT$

- $\Delta S = \int \delta Q_R / T = \int (C_p / T) dT \quad (4)$

- $= C_p \ln(T_2 / T_1)$ 当热容可视为常数时

- B. 等容变温：

- $\delta Q_R = C_V dT$

- $\Delta S = \int \delta Q_R / T = \int (C_V / T) dT \quad (5)$

- $= C_V \ln(T_2 / T_1)$ 当热容可视为常数时

- 对于任意简单变温过程, 总可以设计由等压变温和等容变温组合而成的可逆途径, 沿此可逆途径计算即可得到任意变温过程的 ΔS .
- 例: 一礼堂的容积为1000立方米, 大气压力为100,000Pa, 若将礼堂温度从293K升至298K, 求所需的热量和熵变? 已知空气的 $C_{p,m}=7/2R$, 设墙壁等可视为绝热物体, 且忽略四周墙壁等物的吸热作用.

- 解：等压下： $\delta Q_p = nC_{p,m}dT$
- 礼堂内空气的量： $n = pV/RT$
- $Q = \int nC_{p,m}dT$ （注意 n 是变量）
- $= \int pV/RT C_{p,m}dT = \int pV/RT (7/2R) dT$
- $= \int 3.5pV d\ln T = 3.5pV \ln(298/293)$
- $= 3.5 \times 100000 \times 1000 \times \ln(298/293)$
- $= 5922307 \text{ J} \approx 5922 \text{ kJ}$

- $\Delta S = \int (nC_{p,m})/T dT = \int (3.5pV)/T^2 dT$
- $= 3.5pV (-1/T)_{293}^{298}$
- $= 3.5 \times 100000 \times 1000 \times (1/293 - 1/298)$
- $= 20043 \quad \text{J.K}^{-1}$

- 4. 相变过程:
- 平衡相变:
- 平衡相变是一可逆过程, 在等温等压下进行.

- $$\Delta S = \int \delta Q / T = Q_R / T$$

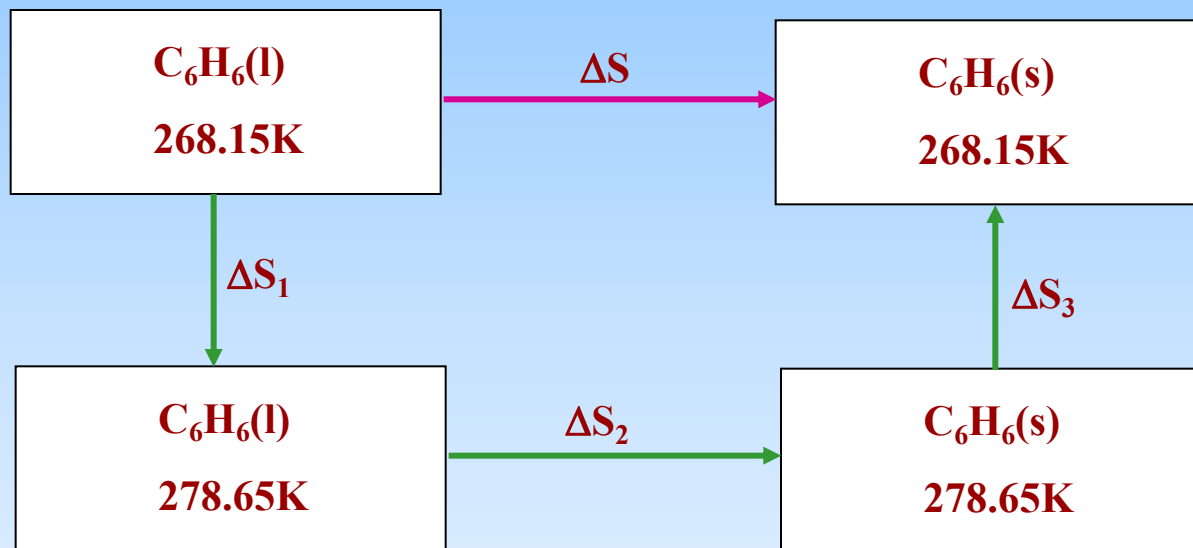
- 平衡相变有: $Q_p = \Delta H$

- 故平衡相变的熵变为:

- $$\Delta S = \Delta H / T_{\text{相变}} \quad (6)$$

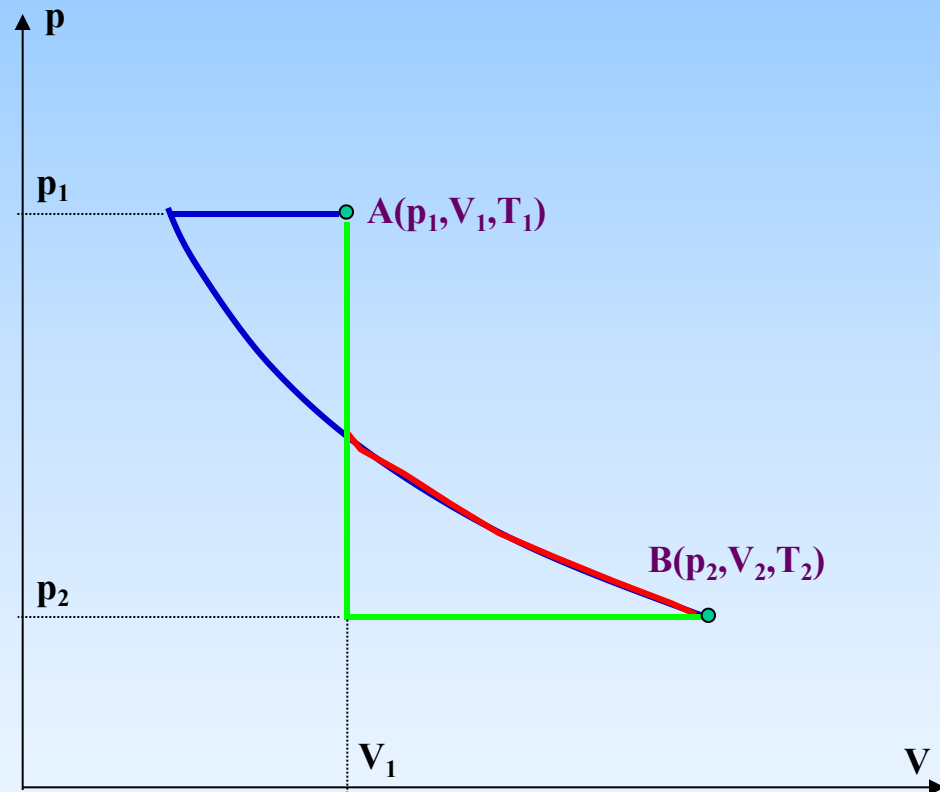
- 即: 平衡相变的熵变等于相变潜热除以相变温度。

- 非平衡相变: 须设计一可逆途径求算
- 例: 求 -5°C 下, 液态苯凝结的 ΔS ?
- 已知: $T_{\text{平衡相变}} = 5.5^{\circ}\text{C}$;
- $\Delta H_{\text{m}}(\text{熔}) = 9916 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- -5°C 下的相变热为 $9874 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- $C_{\text{p,m}}(\text{l}) = 126.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$;
 $C_{\text{p,m}}(\text{s}) = 122.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- 解: 此相变过程是一非平衡相变, 必须设计一可逆途径进行计算, 设计可逆途径如下:



- $\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$
- $= \int 126.7 dT/T + \Delta H/T_{\text{相变}} + \int 122.6 dT/T$
- $= -35.18 \text{ J/K.mol}$
- 环境的熵变为:
- $\Delta S(\text{环境}) = -Q_{\text{实}}/T = 9874/268.15 = 36.82 \text{ J/K.mol}$
- $\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{体系}} + \Delta S_{\text{环境}} = 36.82 - 35.18 = 1.64 \text{ J/K} > 0$
- 因为此过程的总熵变大于零, 由熵判据, 此相变过程是一自发的不可逆相变过程.

- **5. 理想气体的熵变:**
- 对于理想气体的任意过程, 总可以找到由等温, 等压或等容过程组成的可逆途径, 沿这些可逆途径积分便可求出体系的 ΔS .
- 如图, 体系从A态变到B态, 一般可以设计三种可逆途径求算, 具体用何途径视题给条件而定.
- 这三种途径分别为: 1. 等压再等温;
- 2. 等容再等温; 3. 等容再等压.



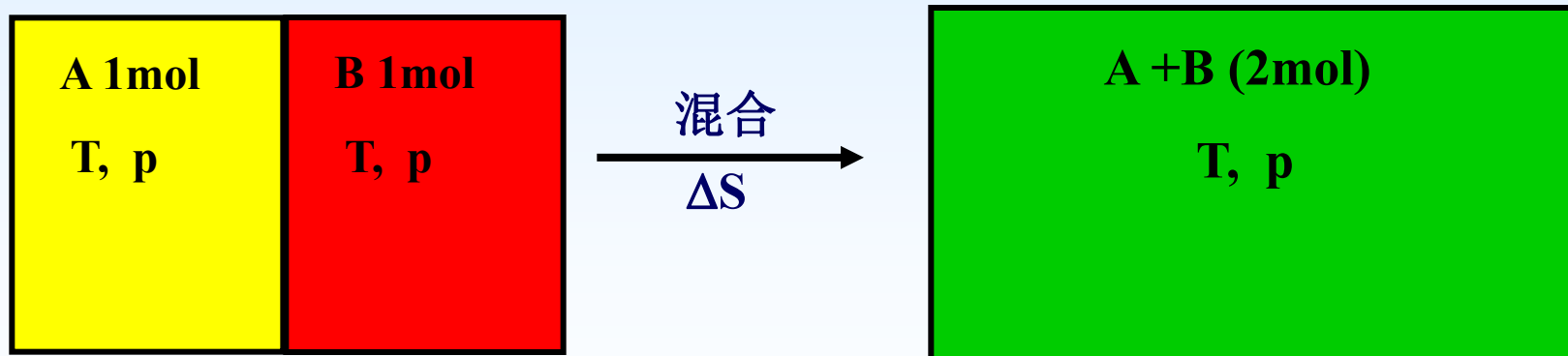
体系从A (p_1, V_1, T_1)变到B(p_2, V_2, T_2), 其 ΔS 可由下式计算:

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln(T_2/T_1) + nR \ln(p_1/p_2) \quad \text{等压} \rightarrow \text{等温} \quad (7)$$

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln(T_2/T_1) + nR \ln(V_2/V_1) \quad \text{等容} \rightarrow \text{等温} \quad (8)$$

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln(p_2/p_1) + nC_{p,m} \ln(V_2/V_1) \quad \text{等容} \rightarrow \text{等压} \quad (9)$$

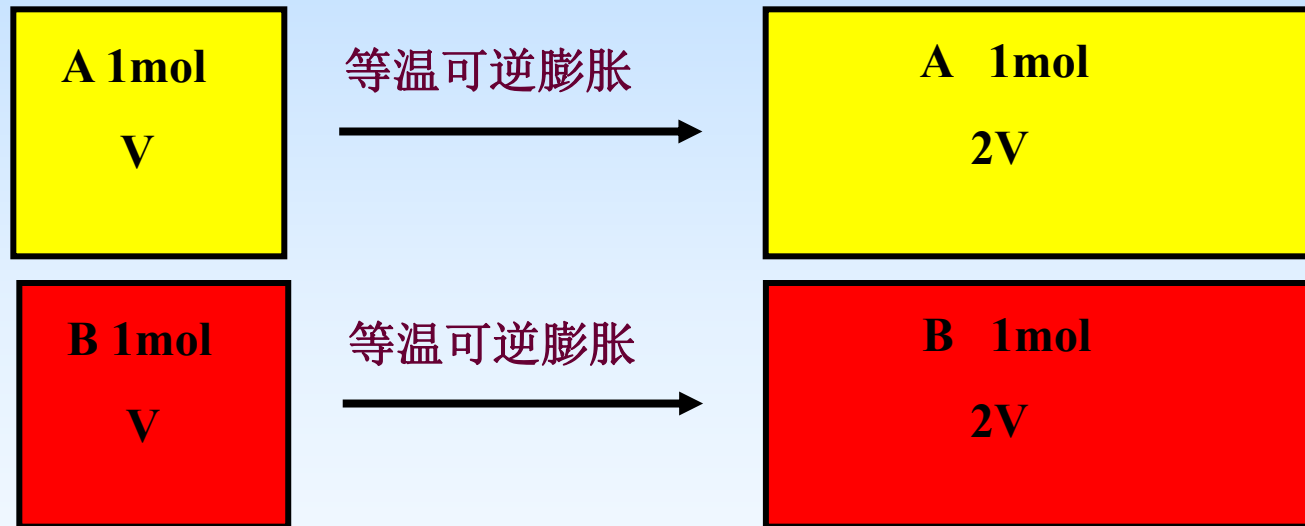
- 6. 理想气体的混合过程:
- 当环境温度与压力均恒定时, 理想气体的混合过程是一典型的自发过程, 此过程的熵变需设计一条可逆途径求算.
- 例1molA与1molB混合:



设计可逆途径为:

(1) A, B先各自等温可逆膨胀到各自的末态;

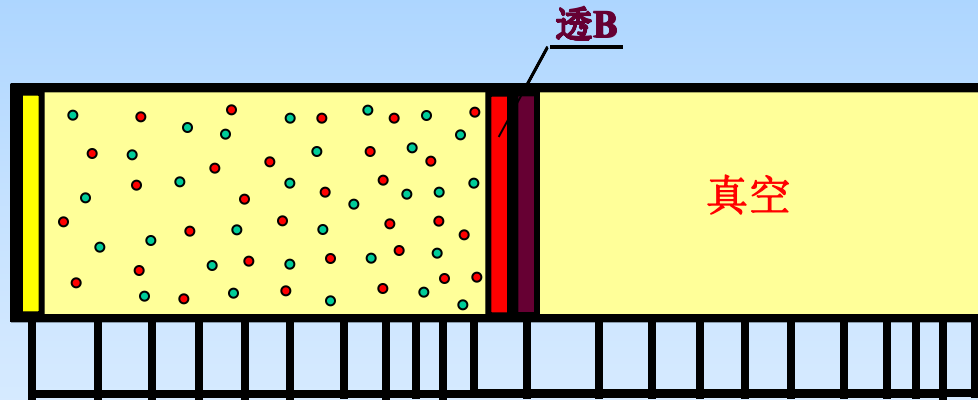
(2) 可逆混合.



第一步的熵变为:

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= \Delta S_A + \Delta S_B \\ &= R \ln(V_{2,A}/V_{1,A}) + R \ln(V_{2,B}/V_{1,B}) \\ &= 2R \ln 2\end{aligned}$$

A, B的混合过程可按下列方式可逆进行:



此装置是一理想装置, 活塞与容器间无摩擦力. 此过程是一可逆过程, 若将连杆向右轻轻一推, 体系与环境可完全恢复到原态.

- $\because dT=0 \quad \therefore \Delta U=0$
- $\because W=0$ (无阻力) $\therefore Q=0$
- $\Delta S_2=Q_R/T=0$
- $\Delta S= \Delta S_1+\Delta S_2=2R\ln 2=11.52 \text{ J/K}>0$
- $\Delta S_{\text{总}}= \Delta S+\Delta S_{\text{环}}$
 $= \Delta S+0$
 $= \Delta S > 0$ 为自发过程
- 对于任意量理想气体等温等压混合过程, 有方程式:
- $\Delta_{\text{mix}}S= - R\sum n_i \ln x_i \quad (10)$

§ 2.9 赫氏自由能和吉氏自由能

- 熵判据从原理上虽然可以解决一切自然过程的方向和限度问题,但使用起来殊不方便,为了热力学判据使用的方便,人们由熵函数发展出赫氏自由能和吉氏自由能.
- 一. Helmholtz自由能:
- 设体系经历一恒温过程: $T=T_1=T_2=T_{\text{环境}}$
- $dS+dS_{\text{环}}=dS-\delta Q/T \geq 0$ (熵判据) (1)
- $dU = \delta Q + \delta W$ $\delta Q = dU - \delta W$,代入(1)式:
- $dS - dU/T + \delta W/T \geq 0$
- $TdS - dU + \delta W \geq 0$ 两边同乘以T
- $TdS - dU \geq -\delta W$
- $d(TS) - dU \geq -\delta W$ $\because dT=0, TdS=d(TS)$
- $\delta W \geq d(U - TS)$
- 令: $F \equiv U - TS$ (2)

- F 即为赫氏自由能(Helmholz free energy), 由德国科学家赫姆霍兹首先定义. 将F代入熵判据式:
- $dF \leq \delta W$ (3)
- 或 $\Delta F \leq W$ 恒温过程 (4)
- 在等温过程中, 一封闭系统所能作的最大功等于系统的亥姆霍兹函数的减少。
- $(\Delta F)_{T,V} \leq W_f$ 等温,等容, $W_{\text{体}}=0$ (5)
- 对于等温,等容且无有用功的过程:
- $\Delta F \leq 0$ ($dT=0, dV=0, W_f=0$) (6)
- (6)式也为热力学判别式,其物理含义为:
- 在等温,等容,不作有用功的条件下, 体系的赫氏自由能只会自发地减少.
- 赫氏自由能判据一般用于等温等容过程, 因此判别式所涉及的均为体系的状态函数, 计算和使用都较方便.
- 对于这些过程, 同样也可用熵判据来判断过程的方向, 但因需求环境的熵变, 故使用起来比较麻烦.

赫氏自由能F：状态函数, 广度性质, 没有明确的物理意义, 具有能量的量纲.

Helmholtz自由能F可看作系统在等温条件下做功本领的量度. 在封闭系统中进行的等温等容且不作非体积功的不可逆过程必然导致系统Helmholtz函数值的减少, 当系统到达平衡态时, 系统的Helmholtz函数达到极小值.

在封闭系统中进行的等温过程

$\Delta F_T < W$ 自发过程

$\Delta F_T = W$ 可逆过程

$\Delta F_T > W$ 不可能过程

•二. Gibbs自由能(Gibbs free energy)

•对于恒温恒压过程:

- $dS - \delta Q/T \geq 0$ (熵判据)

- $dU = \delta Q + \delta W$ $\delta Q = dU + p dV - \delta W_f$

- $dS - dU/T - p dV/T + \delta W_f/T \geq 0$

- $T dS - dU - p dV \geq -\delta W_f$ 两边同乘以T

- $d(TS) - dU - d(pV) \geq -\delta W_f$ $\because dT=0 \quad dp=0$

- $-d(U + pV - TS) \geq -\delta W_f$

- 令: $G \equiv H - TS$ (8)

- $\quad \quad \quad \equiv F + pV$ (9)

- **G 称为吉布斯自由能**

Gibbs 函数是状态函数,广度性质,没有明确的物理意义,具有能量的量纲,属于容量性质,绝对值无法确知。

- 将G代入熵判据不等式:

- $$dG \leq \delta W_f \quad (10)$$

- 上式的物理含义是:在一个封闭系统中进行的等温等压过程中,Gibbs函数值的减少等于系统对环境所作的最大非体积功.

- Gibbs函数可看作系统在等温等压条件下能作非体积功的量度.

- 若 $W_f=0$, 有:

- $$dG \leq 0 \quad (dT=0, dp=0, W_f=0) \quad (11)$$

- $$\Delta G \leq 0 \quad (dT=0, dp=0, W_f=0) \quad (12)$$

- (11)和(12)均为自由能判据关系式.

- 在封闭系统中的等温等压且 $W_f=0$ 的不可逆过程必然导致系统的Gibbs函数值的减少;当系统到达平衡态时,系统的Gibbs函数达到最小值.

- 吉布斯自由能在化学领域中具有极其广泛的应用,一般化学反应均在恒温恒压下进行,因而只要求算某化学反应的吉布斯自由能的变化,即可由其数值的符号来判断反应的方向和限度.

- 对于恒温恒压的可逆过程:

- $\Delta G = W_f$ (dT=0, dp=0)

- 对于电化学反应过程,可由 ΔG 求出电池电动势:

- $\Delta G = -nFE$ (13)

- 三. 热力学判据:
- U, H, S, F, G 均为状态函数, 其中 S 、 F 和 G 常用作热力学判据.
- 1. 熵判据:
 - $(\Delta S)_{\text{孤}} \geq 0$ > 0 : 为自发过程
 - $= 0$: 可逆过程
 - < 0 : 不可能过程
- 熵判据是所学的第一个热力学判据, 也是最重要的一个, 其它判据均由熵判据导出. 原则上, 熵判据可以判断一切过程的方向和限度.

- 2. 赫氏自由能判据:

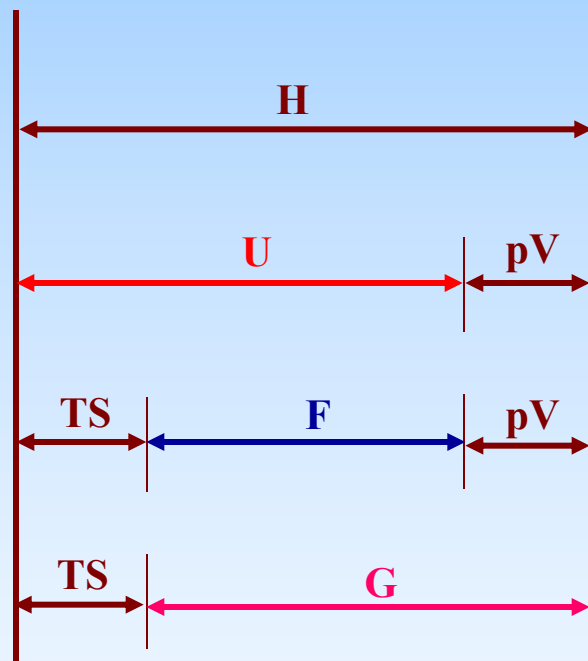
• $(\Delta F)_{T,V}$	< 0	$(dT=0, dV=0, W_f=0)$	自发过程
•	$= 0$	$(dT=0, dV=0, W_f=0)$	平衡, 可逆
•	> 0	$(dT=0, dV=0, W_f=0)$	不自发不可逆过程
•	$> W_{f,R}$	$(dT=0, dV=0)$	不可能过程

- 3. 吉氏自由能判据:

- $(\Delta G)_{T,p} < 0$ $(dT=0, dp=0, W_f=0)$ 自发过程
- $= 0$ $(dT=0, dp=0, W_f=0)$ 平衡,可逆
- > 0 $(dT=0, dp=0, W_f=0)$ 不自发不可逆过程
- $> W_{f,R}$ $(dT=0, dp=0)$ 不可能过程
- 不可能过程是不可能存在的过程, 是现实中没有的过程.
- 自发过程一般指在没有外界干扰的条件下, 可自动发生的过程, 如水往低处流等现象.
- 不自发过程一般指只有当外界施加影响时, 才可能发生的过程, 如水泵将水泵往高处, 电池充电恢复电池电力等, 不自发过程一般均为不可逆过程.
- F和G判据在使用时, 只需计算体系的状态函数值的改变即可对过程进行判断, 故很方便, 但所付出的代价是其适用的范围大大缩小, F判据只适用于等温等容过程; G判据只适用于等温等压过程, 超出此范围去应用, 便会得到荒谬的结果.

§ 2.10 热力学基本关系式

- 五种热力学状态函数
- U 、 H 、 S 、 F 、 G 的关系为：
- 基本定义式：
- $H=U+pV$
- $F=U-TS$
- $G=H-TS$
- $=F+pV$



上图表示5种基本热力学状态函数之间的关系, 其中, U , H , F , G 四种状态函数的量纲均为能量, SI单位是J.

结合基本热力学函数的定义式和图形, 可见: 焓所包含的有关体系能量的信息最多, 最丰富; 内能次之; 赫氏自由能 F 包含的有关能量信息最少.

- 一. 热力学基本关系式
- 讨论封闭体系, 且只有简单变化, 不作有用功.
- $dU = \delta Q + \delta W$
- $= \delta Q - p dV$ $\because W_f = 0$
- 设体系经历可逆过程到达末态:
- $\delta Q = T dS$ 可逆过程: $dS = \delta Q / T$

- $\therefore dU = T dS - p dV$

- 上式是热力学第一定律和第二定律联合表达式.
- $dH = d(U + pV) = dU + p dV + V dp$
- $= T dS - p dV + p dV + V dp$
- $dH = T dS + V dp$
- 用类似的方法可推出F和G的全微分表达式.

- 热力学四个基本关系式(Gibbs关系式)如下:

- $$dU = TdS - pdV \quad (1)$$

- $$dH = TdS + Vdp \quad (2)$$

- $$dF = -SdT - pdV \quad (3)$$

- $$dG = -SdT + Vdp \quad (4)$$

- 基本关系式的适用范围: 简单封闭体系, 只作体积功.
- 因为关系式中全为状态函数, 故只与体系的状态有关, 与经历的途径无关, 故基本关系式可用于任何过程始末态的热力学函数值的求算.
- 基本关系式实质上是U、H、F和G的数学全微分展开式, 对于简单的封闭体系, 体系的状态只需两个独立变量即可决定, 这两个变量可以任意选取. 从四个关系式的微分变量可知, 对不同的状态函数, 在作全微分展开时, 选取的独立变量是不一样的.

- $U = U(S, V)$

- $H = H(S, p)$

- $F = F(T, V)$

- $G = G(T, p)$

- 以内能为例进行全微分展开:

- $dU = (\partial U / \partial S)_V dS + (\partial U / \partial V)_S dV$

- 与(1)式对照, 可得:

- $T = (\partial U / \partial S)_V \quad p = - (\partial U / \partial V)_S$

- 由基本关系式可推出类似关系式:

- $T = (\partial U / \partial S)_V = (\partial H / \partial S)_p \quad (5)$

- $p = - (\partial U / \partial V)_S = - (\partial F / \partial V)_T \quad (6)$

- $V = (\partial H / \partial p)_S = (\partial G / \partial p)_T \quad (7)$

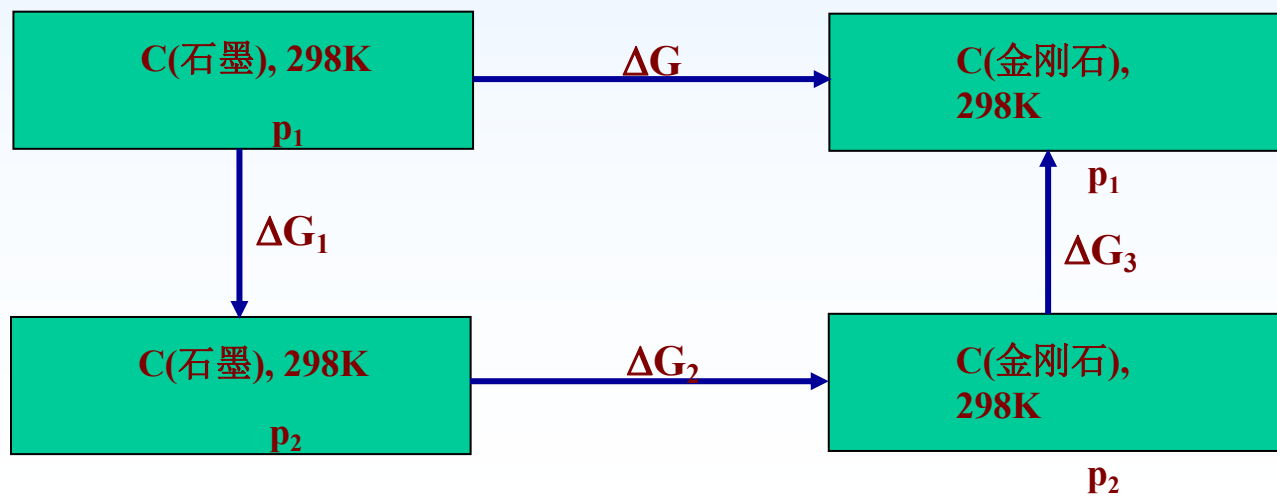
- $S = - (\partial F / \partial T)_V = - (\partial G / \partial T)_p \quad (8)$

- 二. 麦克斯韦关系式(Maxwell's relations):
- 多元函数的高阶微商与求导的秩序无关, 如:
- $u=u(x,y)$
- $du=(\partial u/\partial x)_y dx + (\partial u/\partial y)_x dy = Mdx + Ndy$
- $\therefore \quad \partial^2 u/\partial x \partial y = \partial^2 u/\partial y \partial x$
- $\therefore \quad \partial M/\partial y = \partial N/\partial x$
- 将上述关系运用于热力学基本关系式:
- $(\partial T/\partial V)_S = -(\partial p/\partial S)_V \quad (9)$
- $(\partial T/\partial p)_S = (\partial V/\partial S)_p \quad (10)$
- $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V \quad (11)$
- $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p \quad (12)$
- 以上四个关系式便是Maxwell关系式, 由这些关系式, 可以推出许多有用的热力学公式, 而且, 通过麦克斯韦关系式可以从易测量推出难测定的量.

§ 2.11 ΔG 的计算

- 化学反应常在恒温恒压下进行,在此条件下,用 ΔG 作反应方向分判据最方便,故 ΔG 的计算对于化学领域特别重要.
- $G=H-TS$ $\Delta G=\Delta H-\Delta(TS)=\Delta H-(T_2S_2-T_1S_1)$
- 一. 等温过程的 ΔG :
- 设一封闭体系经历一恒温过程,且不作有用功:
- $\therefore dG=-SdT+Vdp$
- $\therefore dG=Vdp$ 等温过程 $dT=0$
- $\Delta G=\int Vdp$ (1)
- 任何简单体系等温过程的 ΔG 均可用(1)式求算.
- 1. 理想气体等温过程:
- $\Delta G=\int nRT/pdp=nRT\int d\ln p$
- $\Delta G=nRT\ln(p_2/p_1)=nRT\ln(V_1/V_2)$ (2)
- 对照理想气体等温过程功的公式:
- $W_R=-nRT\ln(p_1/p_2)$ $\Delta G=W_R$ (3)

- 2. 凝聚体系等温过程的 ΔG :
- $\Delta G = \int V dp$ 因凝聚体系的 V 可视为常量,故:
- $\Delta G = V(p_2 - p_1)$ (4)
- 对于实际气体,或需考虑体积变化的凝聚相,则可将物质的状态方程代入(1)式,求其积分便可。(由于液体和固体的摩尔体积相当小,因此它们的 G 受压力影响较小,通常不予考虑。)
- 例 已知在298K, 101325Pa压强时, 石墨转化为金刚石的 $\Delta G = 2862 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 石墨和金刚石的密度分别是 $\rho_{\text{石}} = 2.26 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $\rho_{\text{金}} = 3.513 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。问增加压力能否使石墨转化为金刚石, 如果可能, 需要加多大的压力?
- 解:



- $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$
- $= \int_{p_1}^{p_2} V(\text{石墨}) dp + \Delta G_2 + \int_{p_2}^{p_1} V(\text{金刚石}) dp$
- $= \int_{p_0}^{p_1} [V(\text{金刚石}) - V(\text{石墨})] dp + \Delta G_2$
- 忽略压力对V的影响，把V看成常数进行积分，有
- $\Delta G = [V(\text{金刚石}) - V(\text{石墨})](p_1 - p_2) + \Delta G_2$
- $\because \rho_{\text{金}} > \rho_{\text{石}}, \therefore V(\text{金刚石}) - V(\text{石墨}) < 0$
- 因此，当 p_1 足够大时，有可能使 $\Delta G < 0$ ，此时，石墨可转化为金刚石。
- 代入数据， $p_2 = 101325 \text{ Pa}$ ， $\Delta G_2 = 2862 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，
- $V(\text{金刚石}) = 0.012 / 3.513$
- $V(\text{石墨}) = 0.012 / 2.26$
- 令 $\Delta G = 0$ ，解得， $p_1 = 1.5 \times 10^9 \text{ Pa}$ ，
- 也就是说，压力增加到以上时，才能使石墨变成金刚石。

- 二. 变温过程的 ΔG : 考虑等压过程
- $dG = -SdT + Vdp = -SdT$ ($\because dp=0$)
- $\Delta G = \int -SdT$ (5)
- 当知道物质的 S 的表达式时, 可将 S 的表达式代入(5)式求积分, 即可求得变温过程体系的吉布斯自由能的变化.
- 对于简单等压变温过程:
- $S(T) = S^0(T_1) + \int C_p/T dT = S^0 + \int C_p d\ln T$
- $= S^0 + C_p \ln(T/T_1)$ 当 C_p 为常数时 (6)
- S^0 是标态下物质的规定熵, 可查表得到.
- 将 S 的表达式(6)代入(5)式积分可得变温过程的 ΔG .

- 例: 300K, 1mol单原子分子理想气体经以下途径由 $10p^0$ 膨胀到 $1p^0$, 试求各过程的 Q 、 W 、 ΔU 、 ΔH 、 ΔS 、 ΔF 和 ΔG ?
- 已知: 300K, 标准状态下此物质的 $S_m^0 = 126.1 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$.
- 体系经历的过程有:

- (1) 等温可逆膨胀;
- (2) 等温等外压($1p^0$)膨胀;
- (3) 绝热可逆膨胀至 $1p^0$;
- (4) 绝热, 等外压($1p^0$)膨胀至 $1p^0$.

- 解: (1) 因是等温过程, 理想气体的 U , H 只是温度的函数, 故有:

- $\Delta U = 0$ (dT=0, 理想气体)

- $\Delta H = 0$ (dT=0, 理想气体)

-

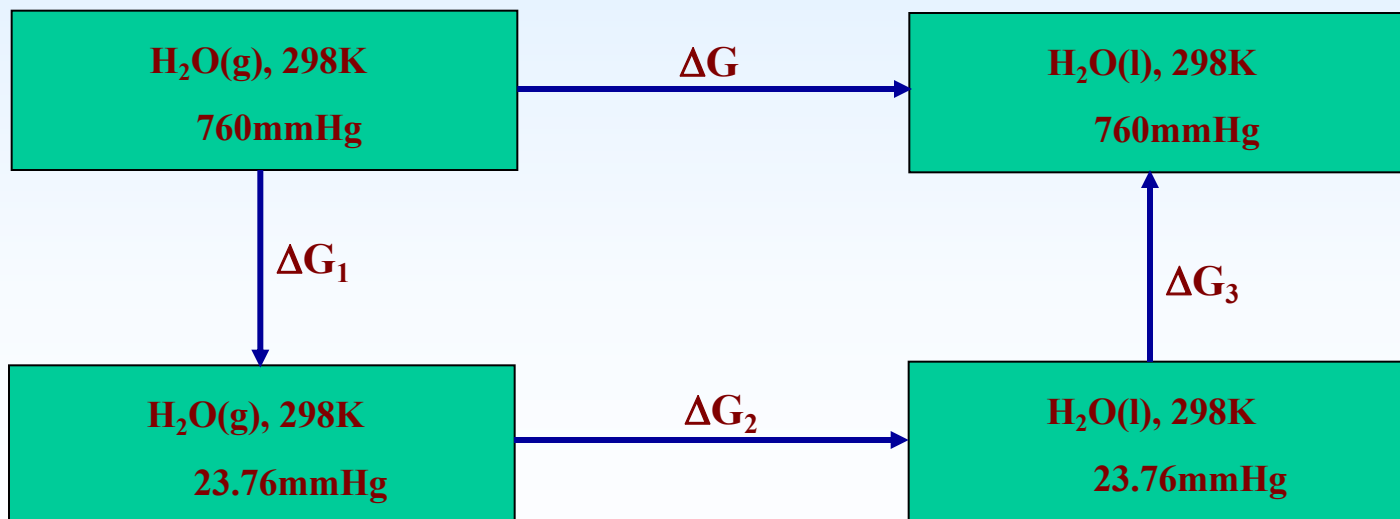
- $Q = -W = nRT \ln(p_1/p_2) = 8.314 \times 300 \times \ln 10$
- $= 5743.1 \quad \text{J} \quad (\Delta U = 0 \quad Q = W)$
- $\Delta G = nRT \ln(p_2/p_1) = W_R = -5743.1 \quad \text{J/mol}$
- $\Delta F = \Delta(G - pV) = \Delta G - \Delta(pV)$
- $= \Delta G = -5743.1 \quad \text{J/mol} \quad (pV = nRT = \text{常数})$
- $\Delta S = nR \ln(p_1/p_2) = 8.314 \times \ln 10$
- $= 19.14 \quad \text{J/K.mol}$
- (2) 因此过程的始末态与过程(1)相同, 故所有状态函数的改变值均相等, 故有:
 - $\Delta U = 0$
 - $\Delta H = 0$
 - $\Delta S = 19.14 \quad \text{J/K.mol}$
 - $\Delta F = -5743.1 \quad \text{J/mol}$
 - $\Delta G = -5743.1 \quad \text{J/mol}$

- $Q = -W = \int p dV = p_2(V_2 - V_1) = p_2 V_2 - p_2 V_1$
- $= RT - 1/10 p_1 V_1 = RT(1 - 0.1) = 0.9RT$
- $= 2244.8 \quad \text{J}$
- (3) 先由理想气体绝热可逆过程方程式求 T_2 :
- $p_1^{1-\gamma} T_1^\gamma = p_2^{1-\gamma} T_2^\gamma \quad \gamma = 5/3 = 1.667$
- $(T_2/T_1)^{1.667} = (p_1/p_2)^{-0.667} = 10^{-0.667} = 0.2153$
- $T_2/T_1 = 0.398 \quad T_2 = 119.4 \text{ K}$
- $\Delta S = 0 \quad (\text{绝热可逆过程})$
- $W = \Delta U = -C_V(T_1 - T_2) = -3/2R(300 - 119.4)$
- $= -2252.3 \quad \text{J}$
- $\Delta U = -2252.3 \quad \text{J/mol}$
- $\Delta H = C_p(T_2 - T_1) = 5/2R(119.4 - 300)$
- $= -3753.8 \quad \text{J/mol}$
- $S_m(119.4\text{K}) = S_m^0 + \Delta S = S_m^0 = 126.1 \quad \text{J/K.mol}$

- $\Delta G = \Delta(H - TS) = \Delta H - \Delta(TS)$
- $= \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1) = \Delta H - S_m^0(T_2 - T_1)$
- $= -3753.8 - 126.1 \times (119.4 - 300)$
- $= 19020 \quad \text{J/mol}$
- $\Delta F = \Delta U - S_m^0(T_2 - T_1)$
- $= 20521 \quad \text{J/mol}$
- (4) 绝热过程: $Q=0$
- $V_1 = RT_1/p_1 = 0.002462 \text{ m}^3;$
- $W = \Delta U = -C_V(T_1 - T_2)$
- $= -\int p_{\text{外}} dV = -\int p_2 dV = -p_2(V_2 - V_1)$
- $= -p_2 V_2 + 0.1 p_1 V_1 \quad p_2 = 0.1 p_1$
- $= -RT_2 + 0.1 RT_1 = -R(T_2 - 0.1 \times 300)$
- $R(T_2 - 0.1 \times 300) = 1.5R \times (300 - T_2)$
- 解得: $T_2 = 192\text{K}$

- $\Delta U = 1.5R(192 - 300) = -1346.9 \quad \text{J/mol}$
- $W = \Delta U = -1346.9 \quad \text{J}$
- $\Delta H = 2.5R(192 - 300) = -2244.8 \quad \text{J/mol}$
- $\Delta S = C_{p,m} \ln(T_2/T_1) + R \ln(p_1/p_2)$
- $= 2.5R \ln(192/300) + R \ln 10 = 9.868 \quad \text{J/K.mol}$
- $S_2 = S_m^0 + \Delta S = 126.1 + 9.868 = 136.0 \quad \text{J/K.mol}$
- $\Delta G = \Delta(H - TS) = \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$
- $= -2244.8 - (192 \times 136 - 300 \times 126.1)$
- $= 9473.2 \quad \text{J/mol}$
- $\Delta F = \Delta(U - TS) = \Delta U - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$
- $= 10371.1 \quad \text{J/mol}$
- 解毕.

- 三. 相变的 ΔG :
- 1. 平衡相变:
- 平衡相变为等温等压的可逆过程, 故:
- $\Delta G=0$
- 2. 非平衡相变: 需设计一可逆过程计算
- 例: 已知298K下水的 $p^*=23.76\text{mmHg}$, 试计算298K, 1atm下的水蒸汽变为同温同压下的液态水的 ΔG ?
- 解: 此为一非平衡相变, 特设计下列可逆过程:



- $\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3$
- $= RT \ln(p_2/p_1) + 0 + V_m(\text{H}_2\text{O})(p_2 - p_1)$
- $= -8585.6 + 1.766 = -8583.8 \quad \text{J} < 0$
- $\therefore \Delta G < 0$, 此过程是一自发过程.

• 四. 化学反应的 ΔG

• 1. 由G的定义式直接求算:

• 若化学反应在恒温下进行, 则:

$$\Delta G = \Delta(H - TS) = \Delta H - T \Delta S \quad (7)$$

• 由反应的 $\Delta_r H$ 和 $\Delta_r S$ 即可求出 ΔG .

• 2. 由物质的生成吉布斯自由能求算:

• 定义: 由稳定单质生成1mol纯化合物的反应的 $\Delta_r G_m$ 称为该化合物的摩尔生成吉布斯自由能, 记为: $\Delta_f G_m$.

• 令: 稳定单质的 $\Delta_f G_m = 0$

- 由 $\Delta_f G_m$ 求反应 ΔG 的方法与由 $\Delta_f H_m$ 求 $\Delta_r H_m$ 的方法相同:
- $$\Delta_r G_m = (\sum \nu_i \Delta_f G_{m,i})_{\text{产物}} - (\sum \nu_i \Delta_f G_{m,i})_{\text{反应物}} \quad (8)$$
- 3. Gibbs-Helmholz公式:
- 由(8)式可求出某一温度下反应的 ΔG , 但从表格能查得生成自由能基本是298.15K的值, 当反应不在298.15K下进行, 须借助于Gibbs-Helmholz公式求算其它温度条件下反应的 ΔG .
- 设有反应: $A \rightarrow B$
- $$\Delta_r G = G_B - G_A$$
- $$[\partial(\Delta G)/\partial T]_p = (\partial G_B/\partial T)_p - (\partial G_A/\partial T)_p$$
- $$= -S_B - (-S_A) = -\Delta S \quad (9)$$
- $$\therefore \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{等温过程}$$
- $$\therefore T\Delta S = \Delta G - \Delta H \quad (10)$$
- 将(10)式代入(9)式, 可得:
- $$T[\partial(\Delta G)/\partial T]_p = \Delta G - \Delta H \quad (11)$$

- 有微分式:

- $$[\partial(\Delta G/T)/\partial T]_p = [T(\partial\Delta G/\partial T)_p - \Delta G]/T^2$$

- $$T(\partial\Delta G/\partial T)_p = T^2[\partial(\Delta G/T)/\partial T]_p + \Delta G$$

- $$= \Delta G - \Delta H \quad \text{代入(11)式}$$

- $$\therefore [\partial(\Delta G/T)/\partial T]_p = -\Delta H/T^2 \quad (12)$$

- 积分得:

- $$\Delta G_2/T_2 = \Delta G_1/T_1 + \Delta H(1/T_2 - 1/T_1) \quad (13)$$

- (12)和(13)式均称为Gibbs-Helmholz公式. 由G-H公式可以通过某温度下反应的吉布斯自由能改变值求其它任意温度下反应的 ΔG .

- 例: 有下列反应:
- $2\text{SO}_3(\text{g}, 1\text{p}^0) \rightleftharpoons 2\text{SO}_2(\text{g}, 1\text{p}^0) + \text{O}_2(\text{g}, 1\text{p}^0)$
- 已知 298 K 时, 反应的 $\Delta_r G_m = 1.400 \times 10^5 \text{ J/mol}$, $\Delta_r H_m = 1.9656 \times 10^5 \text{ J/mol}$, 若反应的焓变不随温度而变化, 求在 600°C 时, 此反应的 $\Delta_r G_m$?
-

解:

由 G-H 公式:

$$\Delta G_2/T_2 = \Delta G_1/T_1 + \Delta H(1/T_2 - 1/T_1)$$

$$\begin{aligned} \Delta G_2/873 &= 140000/298 + 195600(1/873 - 1/298) \\ &= 35.36 \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m(873\text{K}) = 30869 \text{ J/mol}$$

解毕.

作 业

- P115-117: 4、5、6、8、9、10、11、13、14、16
- 补充题

1、计算下述混合过程的熵变(变化过程中体积相等)

