



第三章 热力学第二定律

广东工业大学轻化学院



热力学第二定律

自发过程：在自然条件下，能够发生的过程。所谓**自然条件**，是指不需要人为加入功的条件。

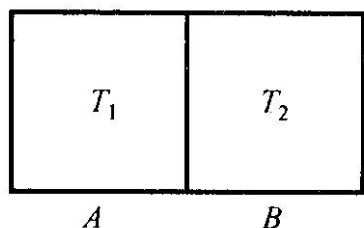


图 3.2.1 传热过程

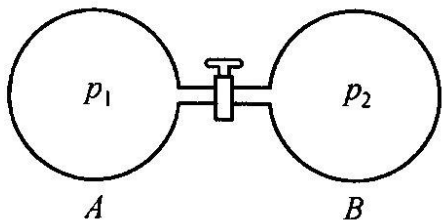


图 3.2.2 气体扩散过程

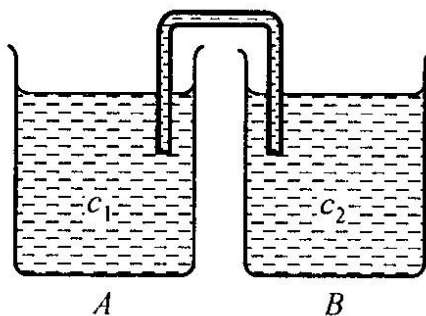


图 3.2.3 溶质的扩散过程

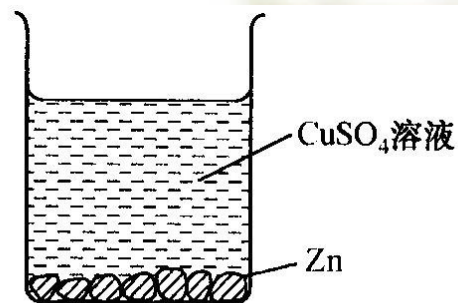


图 3.2.4 Zn 还原 Cu^{2+} 的过程

自发过程逆向进行必须消耗功。

自发过程的共同特征：

它的进行造成作功能力的损失。

热力学第二定律

🔊克劳修斯说法：“不可能把热从低温物体传到高温物体而不产生其他影响。”

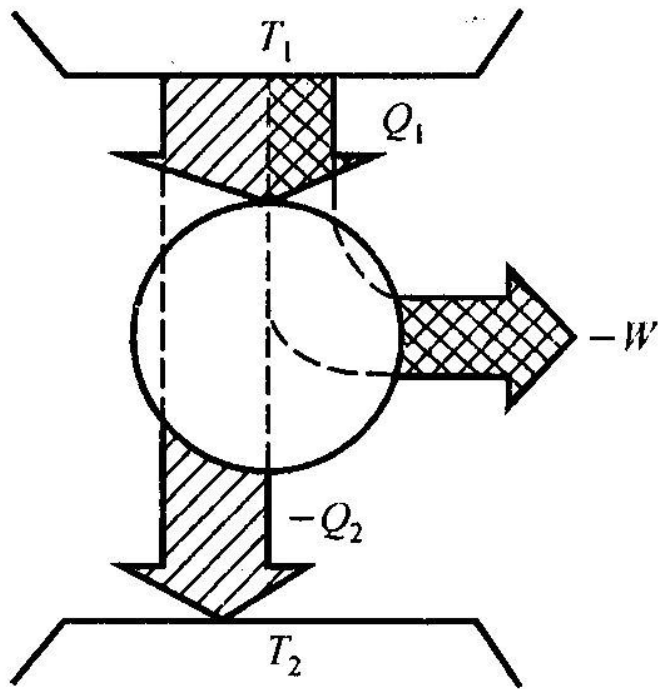
🔊开尔文说法：“不可能从单一热源吸取热量使之完全转变为功而不产生其他影响。”

🔊克劳修斯反映了**传热过程**的不可逆性；开尔文反映了**功转变为热**的不可逆性。

热力学系统状态的变化伴随**能量形式**的变化。具体而言，物质状态的变化过程是与**热和功**的相互转换密切相关。

功可以**全部**转化为热，而热转化为功则有一定的**限制**。正是这种限制使得物质状态的变化存在着一定的方向和限度。

从高温热源吸热、向低温热源放热并对环境做功的循环操作的机器称为**热机**。



热机效率 η

$$\eta = -W / Q_1$$

1824年，卡诺发现：热机不可能把吸收的热全部转化为功。

图 3.1.1 热机的能流图



什么是热机？什么是第二类永动机？

卡诺循环与可逆热机效率

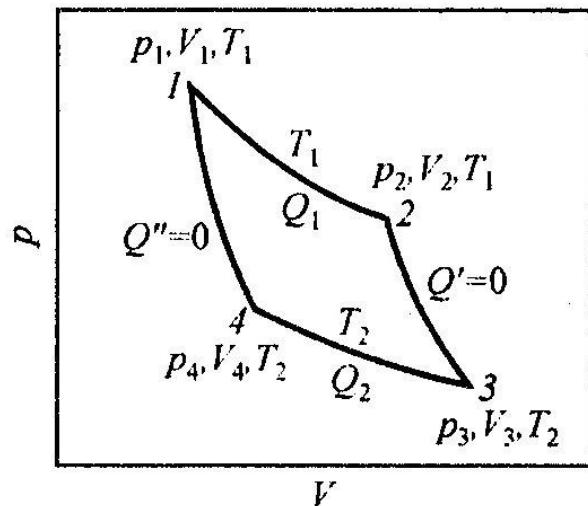


图 3.1.2 卡诺循环

(1) 恒温可逆膨胀

$$Q_1 = -W_1 = \int_{V_1}^{V_2} p dV = nRT_1 \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right)$$

(2) 绝热可逆膨胀

$$Q' = 0, W' = \Delta U' = nC_{V,m}(T_2 - T_1)$$

(3) 恒温可逆压缩

$$Q_2 = -W_2 = \int_{V_3}^{V_4} p dV = nRT_2 \ln\left(\frac{V_4}{V_3}\right)$$

(4) 绝热可逆压缩

$$Q'' = 0, W'' = \Delta U'' = nC_{V,m}(T_1 - T_2)$$

对于循环过程 $\Delta U=0$ ，则卡诺循环系统做功为

$$-W=Q=Q_1+Q_2$$

卡诺热机效率

$$\eta = -\frac{W}{Q_1} = \frac{Q_1 + Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \Rightarrow \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

卡诺循环热机效率只取决于热源的温度。

卡诺定理及反证法

在高低温两个热源间工作的所有热机中，以可逆热机的热机效率为最大，即卡诺定理。

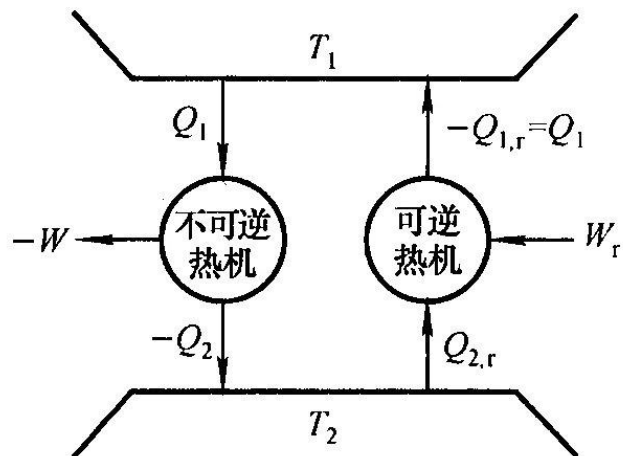
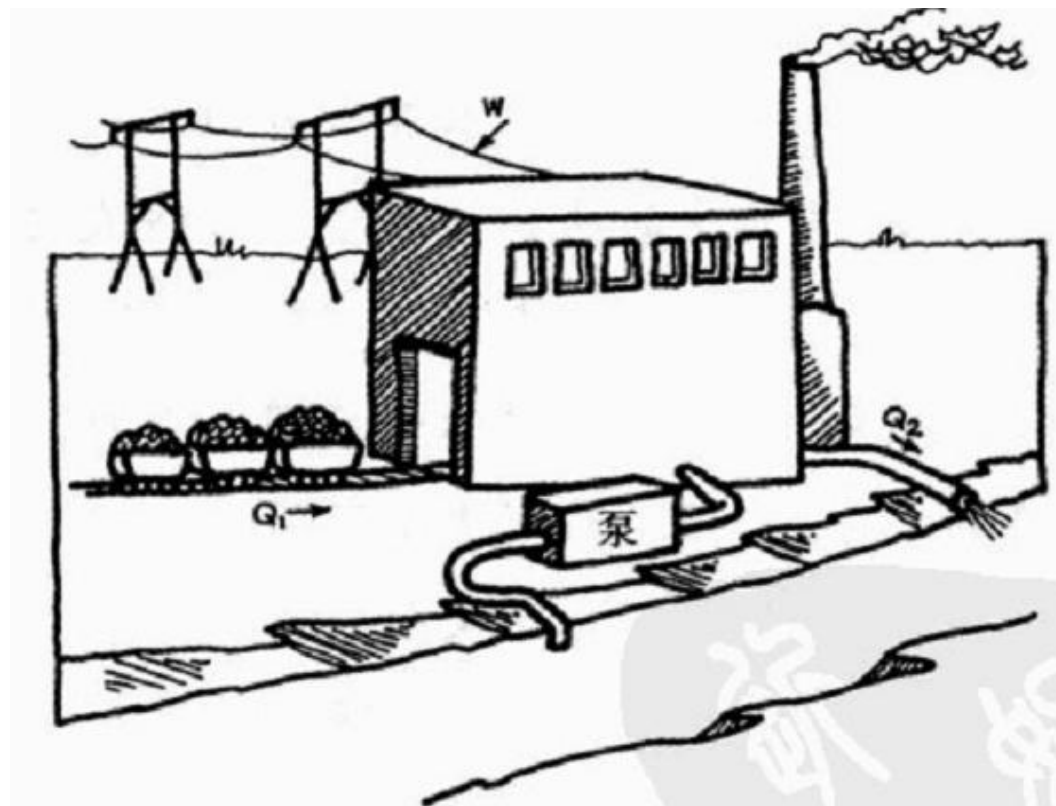
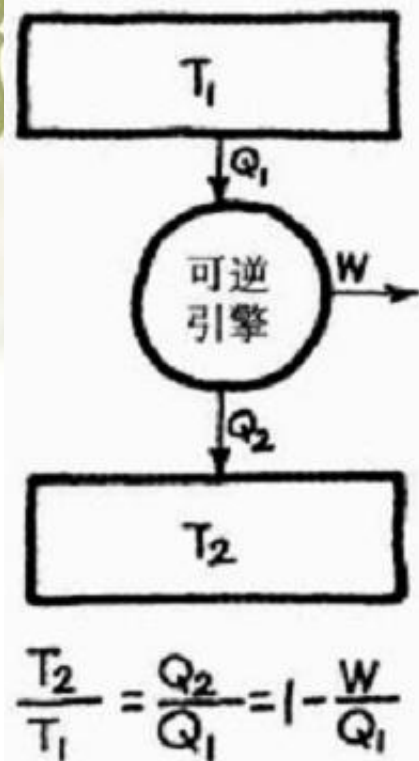


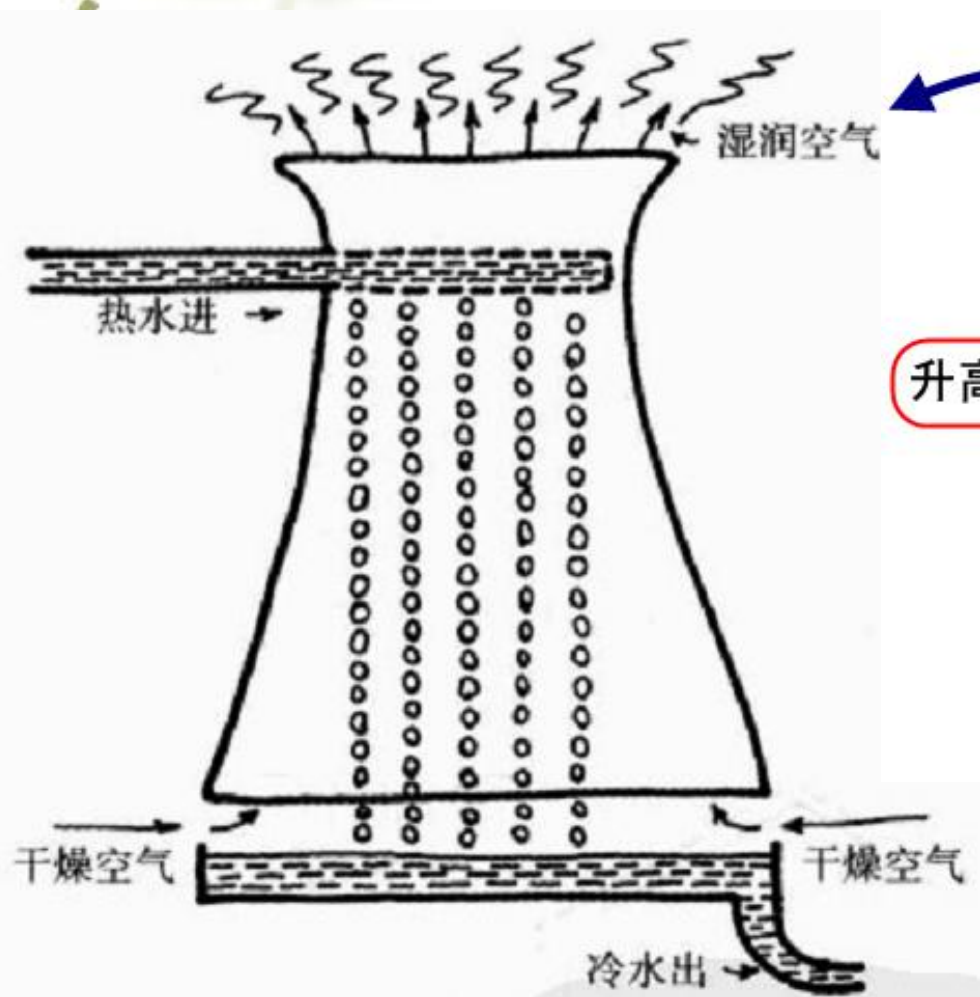
图 3.3.1 卡诺定理的证明

采用反证法证明卡诺定理，见74页。

$$\frac{W}{Q_1} \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$



图示发现，排放的热造成环境的热污染。若水体温度升高，会导致水中溶解氧量减少，导致江河水中的生态浩劫。



1

废热解决方案

2

3

升高土壤和水分温度，加速动植物的生长。

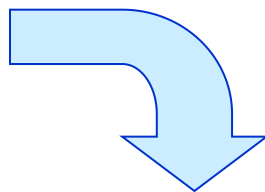
其他……

可逆 $\eta_r = 1 - \frac{T_2}{T_1}$

不可逆 $\eta_{ir} = 1 + \frac{Q_2}{Q_1}$ (不能化为 T)

$\because \eta_{ir} < \eta_r$

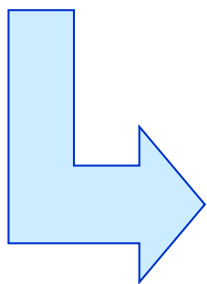
$\therefore \frac{Q_2}{Q_1} < -\frac{T_2}{T_1}$ 即 $\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0$



$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} \leq 0 \left(\begin{array}{l} < \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{array} \right)$

$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} \leq 0 \left(\begin{array}{l} < \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{array} \right)$

$\sum (\delta Q / T) \leq 0 \left(\begin{array}{l} < \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{array} \right)$



熵

任意可逆循环热温商之和等于零，可如图证明。

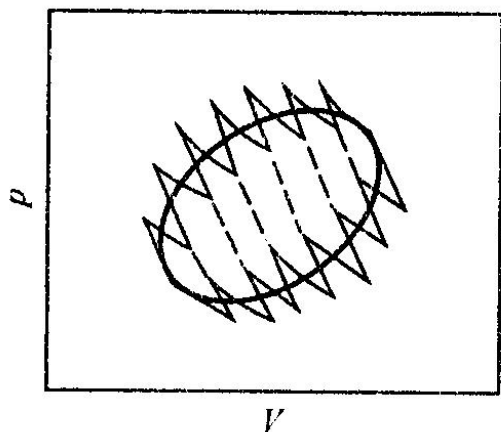


图 3.3.2 任意可逆循环

封闭曲线可设计成无数小卡诺循环
由于重叠部分相互抵消，于是有

$$\delta Q_1 / T_1 + \delta Q_2 / T_2 = 0$$

$$\delta Q'_1 / T'_1 + \delta Q'_2 / T'_2 = 0$$

...

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q'_1}{T'_1} + \dots = 0$$

$$\sum (\delta Q_r / T) = 0 \text{ 即 } \oint (\delta Q_r / T) = 0$$

以S代表状态函数，并称之为**熵**，即

$$dS \xrightarrow{\text{def}} \delta Q_r / T$$

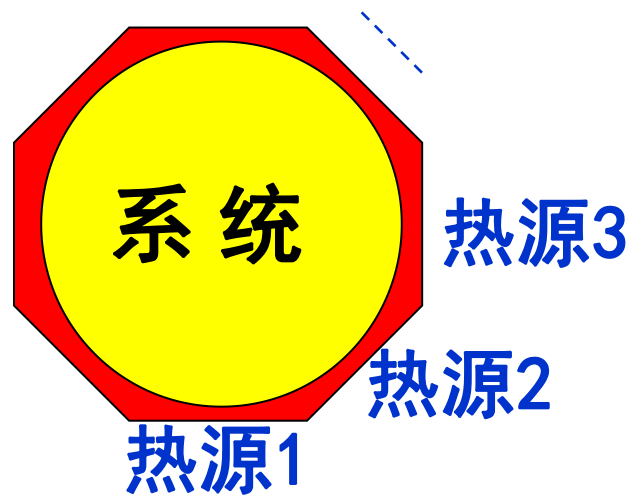
δQ_r 为系统与环境交换的可逆热， T 为系统的温度。

从状态1到状态2之间的熵变为

$$\Delta S = \int_1^2 (\delta Q_r / T)$$

物理意义

无序度增大的过程是**熵**增大的过程，**熵**是量度系统**无序度**的函数。



若系统由状态A变化到状态B，可令系统与 T_1 热源接触，则系统的环境温度由 T_A 立刻变为 T_1 ，热平衡时，向热源吸热 δQ_1 ；接着更换 T_2 热源，环境温度由 T_1 立刻变为 T_2 ，热平衡时，向热源吸热 δQ_2 …。如此经过与多个热源接触，系统由状态A变化到状态B。

克劳修斯不等式

若A变化到B的过程不是可逆过程，则热温商之和为各矩形面积之和；
若过程可逆，则热温商之和等于A到B的曲线下围成的面积。

由熵的定义

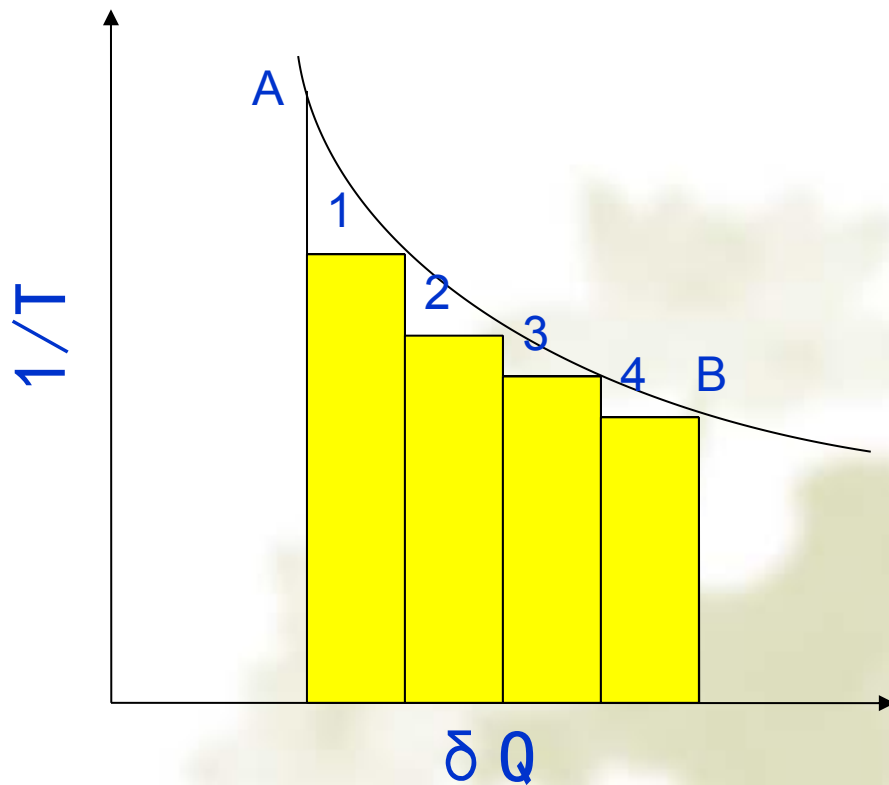
$$ds = \frac{\delta Q_r}{T}$$

A到B的可逆过程熵变

$$\Delta S_r = \int_A^B \frac{\delta Q_r}{T}$$

$$\Delta S_r = \int_A^B \frac{\delta Q_r}{T} > \int_A^B \frac{\delta Q_{ir}}{T}$$

上式即为克劳修斯不等式。



循环过程的熵变

若从A可逆变化到B，之后又由B可逆变化到A，则完成了一个循环，此时总熵变

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q_r}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_r}{T} = 0$$

若从A不可逆变化到B，之后由B可逆变化到A，此循环是不可逆过程，但总熵变仍然为零。不过总熵变不等于不可逆循环的热温商之和，而是大于不可逆循环的热温商之和，

即

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q_r}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_r}{T} > \int_A^B \frac{\delta Q_{ir}}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_r}{T}$$

$$\int_A^B \frac{\delta Q_{ir}}{T} + \int_B^A \frac{\delta Q_r}{T} < 0$$

循环过程可逆热温商之和为零，
而不可逆热温商之和小于零。

熵所度量的是能量的退化、耗散或稀释的程度，它使做功的能耐减小。世界的能量若维持不变，但能量的可用度会随着世界熵值的增加而越来越小。总之，若能量是系统做功的能耐，熵就是这个能耐的贬值。

$$S = k \ln P$$

波兹曼首先找到熵和几率的关系式。系统处于某一状态时的熵，与系统处于该状态的几率紧密相关。自发程序的熵增加，对应系统从低几率状态到高几率状态的转移变化。

熵判据—熵增原理

在绝热情况下，系统发生不可逆过程时，其熵值增大；系统发生可逆过程时，其熵值不变；不可能发生熵值减小的现象。即熵增原理。

$$\Delta S_{iso} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{amb} \geq 0 \begin{pmatrix} > \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{pmatrix}$$

$$\text{或者 } dS_{iso} = dS_{sys} + dS_{amb} \geq 0 \begin{pmatrix} > \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{pmatrix}$$

熵增原理是判断隔离系统内部发生一过程时，该过程可逆与否的依据，故上述表达也称熵判据。

单纯 pVT 变化熵变的计算

熵是状态函数。对于给定始态的任一过程必须先确定到达的末态，然后由熵的定义式出发，计算始态1到末态2的熵变。

恒容热和恒压热分别等于热力学能变和焓变，故此两种热只是与始末状态相关，与过程无关。

气体恒容变温、恒压变温过程熵变的计算

$$\delta Q_V = dU = nC_{V,m}dT$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m}dT}{T}$$

$$\delta Q_p = dH = nC_{p,m}dT$$

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}dT}{T}$$

理想气体 pVT 变化过程熵变的计算

理想气体 pVT 变化过程可分为四种情况：

- ✍ 恒容变温过程；
- ✍ 恒压变温过程；
- ✍ 恒温膨胀/压缩过程；
- ✍ pVT 同时改变的过程。

理想气体恒容: $\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$

理想气体恒压: $\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$

理想气体恒温: $\Delta U = 0, \quad Q = -W$

$$Q_r = -W_r = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = -nRT \ln \frac{p_2}{p_1} \quad \Delta S = \frac{Q_r}{T}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

理想气体 pVT 可逆变化, $\delta W' = 0$, 可逆热

$$\delta Q_r = dU + pdV$$

$$dS = \frac{\delta Q_r}{T} = \frac{dU}{T} + \frac{pdV}{T} = \frac{nC_{V,m}dT}{T} + \frac{nRdV}{V}$$

积分

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m}dT}{T} + \int_{T_1}^{T_2} \frac{nRdV}{V}$$

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} - nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{p_2}{p_1} + nC_{p,m} \ln \frac{V_2}{V_1}$$



例 3.4.1 2 mol 双原子理想气体, 由始态 $T_1 = 400 \text{ K}$ 、 $p_1 = 200 \text{ kPa}$ 经绝热、反抗恒定的环境压力 $p_2 = 150 \text{ kPa}$ 膨胀到平衡态, 求该膨胀过程系统的熵变 ΔS 。

解: 双原子理想气体的 $C_{V,m} = \frac{5R}{2}$, $C_{p,m} = \frac{7R}{2}$, 题给过程如下:

凝聚态物质变温过程熵变的计算

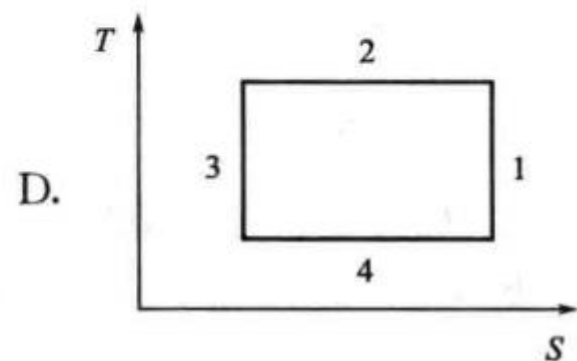
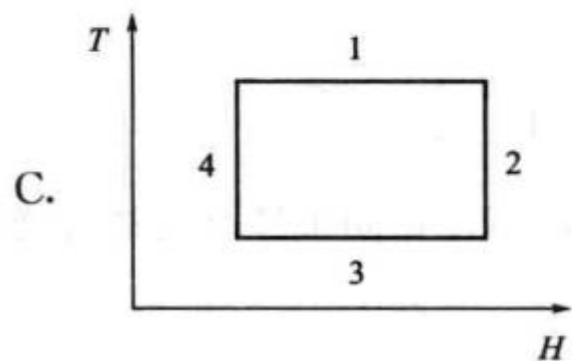
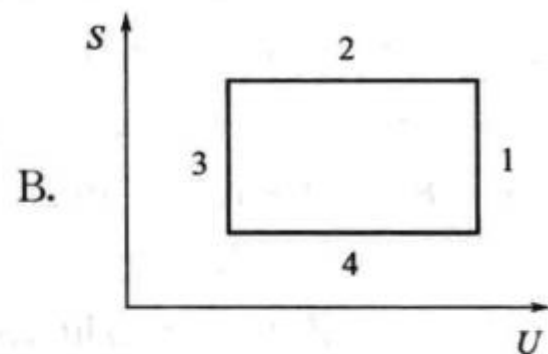
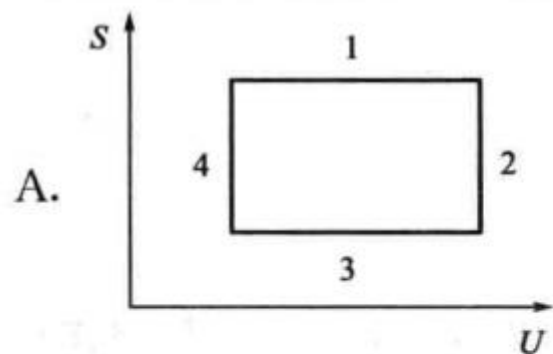
恒压或压力改变不大的 过程

$$\delta Q = dH = nC_{p,m}dT \Rightarrow \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}dT}{T}$$

实际熵是温度和压力的 函数 $S = S(T, P)$

$$dS = \frac{nC_{p,m}}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp \approx \frac{nC_{p,m}}{T} dT$$

理想气体卡诺循环的图为下列 4 种情况中的 ()。



例 3.4.2 一绝热容器中有一隔板,将 3 mol 的 $\text{N}_2(\text{g})$ 和 2 mol 的 $\text{O}_2(\text{g})$ 隔开,两边皆为 300 K、 1 dm^3 。 $\text{N}_2(\text{g})$ 和 $\text{O}_2(\text{g})$ 可视为理想气体。

绝 热	3 mol $\text{N}_2(\text{g})$	2 mol $\text{O}_2(\text{g})$
	300 K	300 K
	1 dm^3	1 dm^3

- (1) 求抽掉隔板后混合过程的熵变 $\Delta_{\text{mix}} S$, 并判断过程的可逆性;
- (2) 将混合气体恒温压缩至 1 dm^3 , 求熵变;
- (3) 求上述两步熵变之和。

例 3.4.3 始态为 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 100 kPa 的 2 mol 单原子理想气体 B 与 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 100 kPa 的 5 mol 双原子理想气体 C, 在恒压 100 kPa 下绝热混合达到平衡态, 求过程的 W 、 ΔU 及 ΔS 。

解: 单原子理想气体 B 的 $C_{p,m}(B) = 2.5R$, $C_{V,m}(B) = 1.5R$

双原子理想气体 C 的 $C_{p,m}(C) = 3.5R$, $C_{V,m}(C) = 2.5R$

相变过程熵变的计算

可逆相变：在两相平衡压力和温度下的相变，即是可逆相变，由于压力恒定，因此相变焓在量值上等于可逆热。

$$B(\alpha) \xrightarrow{p, T} B(\beta) \Rightarrow \Delta_{\alpha}^{\beta} S = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} H}{T}$$

由上式可根据

1. 熔化焓和熔点计算熔化熵；
2. 一定压力下，沸点和蒸发焓计算蒸发熵。

不可逆相变：不是在相平衡温度和压力下的相变即为不可逆相变。

为了计算不可逆相变过程的熵变，须设计一条包括有可逆相变步骤在内的可逆途径，此可逆途径的热温商才是该不可逆过程的熵变。

例 3.4.6 1 mol、263.15 K 的过冷水于恒定的 101.325 kPa 下凝固为 263.15 K 下的冰, 求系统的熵变 ΔS 。已知水的凝固焓 $\Delta_f^* H_m(273.15 \text{ K}, 101.325 \text{ kPa}) = -6\,008 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, 冰的 $C_{p,m}(\text{冰}) = 37.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$, 水的 $C_{p,m}(\text{水}) = 75.3 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

环境熵变的计算

环境常指大气或很大的热源，系统与环境发生热量交换时，仅引起环境温度、压力无限小的变化，
可认为环境时刻处于可逆平衡状态，则环境熵变可
如下计算：

$$\Delta S_{amb} = \frac{Q_{amb}}{T_{amb}}$$

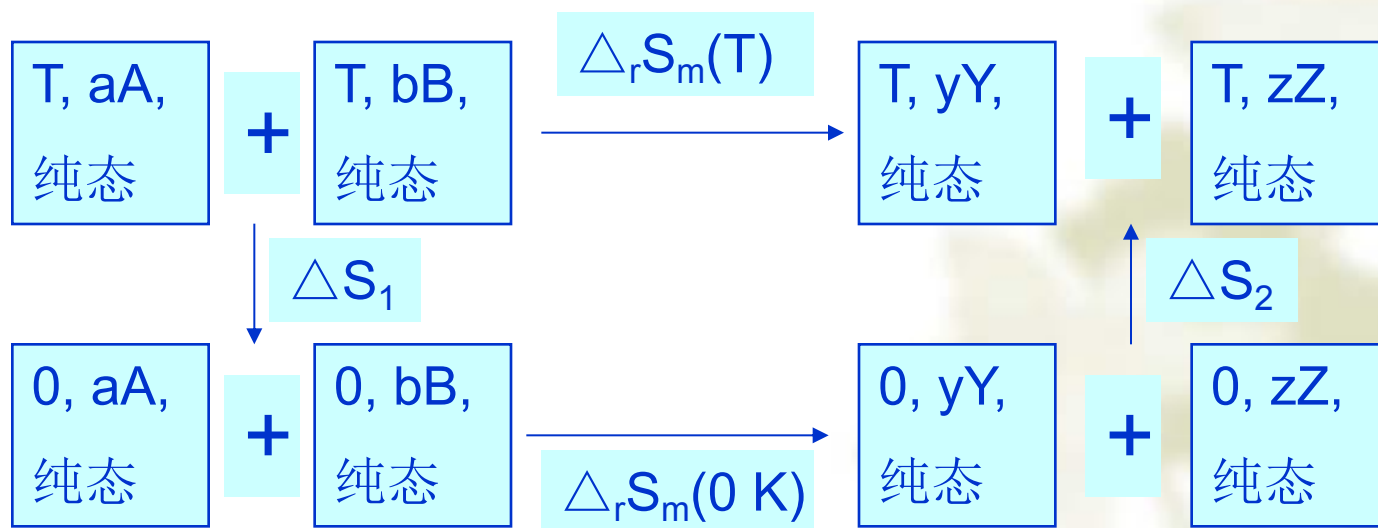
$$Q_{amb} = -Q_{sys} \Rightarrow \Delta S_{amb} = -\frac{Q_{sys}}{T_{amb}}$$

上式即环境熵变计算公式。

热力学第三定律和化学变化过程熵变的计算

能斯特热定理：凝聚系统在恒温化学变化过程的熵变随着温度趋于0K而趋于零。

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \Delta_r S(T) = 0 \quad \Rightarrow \quad \Delta_r S(0, K) = 0$$



$$\Delta S_1 = a\{S_m^*(A, 0K) - S_m^*(A, T)\} + b\{S_m^*(B, 0K) - S_m^*(B, T)\}$$

$$\Delta_r S_m(0, K) = 0$$

$$\Delta S_2 = y\{S_m^*(Y, 0K) - S_m^*(Y, T)\} + z\{S_m^*(Z, 0K) - S_m^*(Z, T)\}$$

$$\therefore \Delta_r S_m(T) = \Delta S_1 + \Delta_r S_m(0, K) + \Delta S_2$$

$$\Rightarrow \Delta_r S_m(T) = \sum_B \nu_B \{S_m^*(B, T) - S_m^*(B, 0K)\}$$

上式表明：温度 T 下假想的纯态物质化学变化的摩尔反应熵等于参加反应的各种纯物质在温度 T 的摩尔熵和 $0K$ 的摩尔熵之差与其化学计量数的乘积之和。

热力学第三定律

热力学第三定律：**0 K**时**纯物质完美晶体**的熵等于零。

$$\lim_{T \rightarrow 0K} S_m^* (\text{完美晶体}, T) = 0$$

或

$$S_m^* (\text{完美晶体}, 0K) = 0$$

纯物质：不纯则因为杂质的存在使物质的熵增加。

完美晶体：即晶体中分子或原子的规则排列。不完美则存在无序排列，导致熵增加。

规定熵和标准熵

规定熵：在第三定律基础上相对于 $S_B^*(0K, \text{完美晶体})=0$ ，求得纯物质 B 在某一状态的熵称为物质 B 在该状态的**规定熵**。

标准熵：标准态下温度 T 时的规定熵，则称为物质在 T 时的标准熵。

0K的完美晶体, 100kPa下加热到 T 时的标准熵

$$S_m^*(g, T) = \int_0^{T_f} \frac{C_{p,m}^\phi(s) dT}{T} + \frac{\Delta_{fus} H_m^\phi}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_{p,m}^\phi(l) dT}{T} + \frac{\Delta_{vap} H_m^\phi}{T_b} \\ + \int_{T_b}^T \frac{C_{p,m}^\phi(g) dT}{T} + \Delta_g^{pg} S_m(T)$$



若从0K，101.325kPa下变化，则

$$S_m^\phi(g, T) = \int_0^{T_f} \frac{C_{p,m}(s)dT}{T} + \frac{\Delta_{fus}H_m}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_{p,m}(l)dT}{T} + \frac{\Delta_{vap}H_m}{T_b} \\ + \int_{T_b}^T \frac{C_{p,m}(g)dT}{T} + \Delta_g^{pg}S_m(T) + R \ln \frac{p}{p^\phi}$$

标准摩尔反应熵的计算

根据热力学第三定律， 温度 T 下纯态物质
化学变化的摩尔反应熵

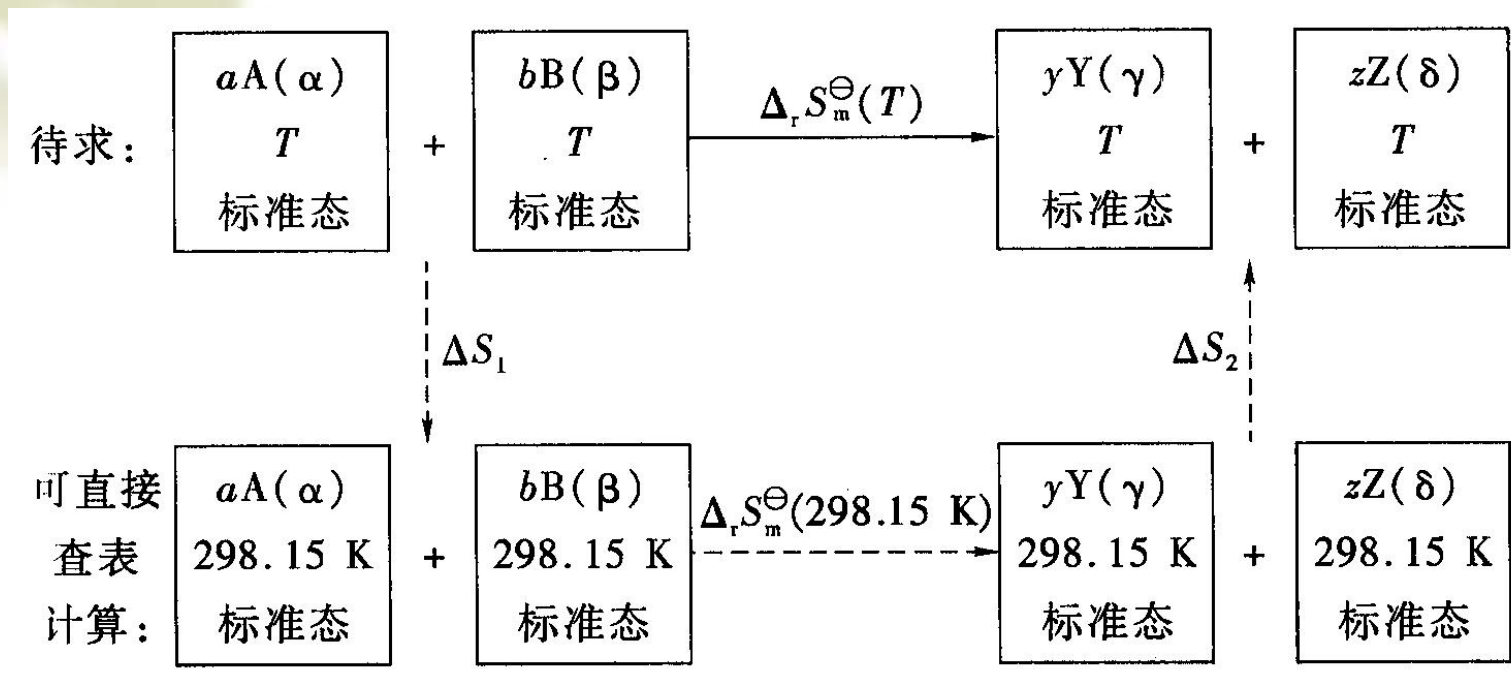
$$\Delta_r S_m = \sum_B \nu_B S_m^*(B)$$

$S_m^*(B)$ 为摩尔规定熵值

标准摩尔反应熵

$$\Delta_r S_m^\phi = \sum_B \nu_B S_m^\phi(B)$$

标准摩尔反应熵随温度的变化



$$\begin{aligned}
 \Delta_r S_m^\ominus(T) &= \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) + \Delta S_1 + \Delta S_2 \\
 &= \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) + \int_T^{298.15 \text{ K}} \frac{aC_{p,m}(A) + bC_{p,m}(B)}{T} dT \\
 &\quad + \int_{298.15 \text{ K}}^T \frac{yC_{p,m}(Y) + zC_{p,m}(Z)}{T} dT
 \end{aligned}$$

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) + \int_{298.15 \text{ K}}^T \frac{\Delta_r C_{p,m}}{T} dT \quad (3.5.6)$$

$$\begin{aligned}
 \Delta_r C_{p,m} &= \sum \nu_B C_{p,m}(B) \\
 &= [yC_{p,m}(Y) + zC_{p,m}(Z)] - [aC_{p,m}(A) + bC_{p,m}(B)]
 \end{aligned}$$

在温度 T_1 至 T_2 的区间内，反应物和产物均不发生相变化，

$$\Delta_r S_m^\phi(T_2) = \Delta_r S_m^\phi(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} (\Delta_r C_{p,m}^\phi / T) dT$$

$$\text{若 } C_{p,m}^\phi = a + bT + cT^2 \Rightarrow \Delta_r C_{p,m}^\phi = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2$$

$$\Delta_r S_m^\phi(T) = \Delta a + IR + \Delta a \ln T + \Delta bT + \frac{1}{2} \Delta cT^2$$

3.6 亥姆霍兹函数和吉布斯函数

在判断系统变化的可逆与否时，为了避免计算环境熵变，引入亥姆霍兹函数和吉布斯函数。

$$\text{熵判据: } dS_{\text{sys}} + dS_{\text{amb}} \geq 0 \quad \left(\begin{array}{l} > \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{array} \right)$$

$$\text{即 } dS_{\text{sys}} + \delta Q_{\text{amb}} / T_{\text{amb}} \geq 0 \quad \left(\begin{array}{l} > \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{array} \right)$$

恒温恒容，非体积功为零，则 $T_{\text{amb}} = T_{\text{sys}}$, $\delta Q_{\text{amb}} = -\delta Q_{\text{sys}} = -dU_{\text{sys}}$

$$dS - dU / T \geq 0 \quad \left(\begin{array}{l} > \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right) \text{ 或 } d(U - TS) \leq 0 \quad \left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right)$$

现定义： $A \xrightarrow{def} U - TS$ 即亥姆霍兹函数

$$dA_{T,V} \leq 0 \quad \left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right) (\text{恒温, 恒容, } \delta W' = 0)$$

$$\Delta A_{T,V} \leq 0 \quad \left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right) (\text{恒温, 恒容, } \delta W' = 0)$$

称为亥姆霍兹函数判据。

A的物理意义

■ 恒温可逆: $\delta Q_r = TdS$

$$dA = d(U - TS) = dU - TdS = dU - \delta Q_r$$

$$\text{得 } dA_T = \delta W_r \quad \text{或} \quad \Delta A_T = W_r$$

恒温可逆过程系统亥姆霍兹函数变化等于过程的可逆功。

■ 恒温恒容可逆: $dA = dU - TdS$

$$dU = \delta Q_r + \delta W_r' = TdS + \delta W_r'$$

$$\text{得 } dA_{T,V} = \delta W_r' \quad \text{或} \quad \Delta A_{T,V} = W_r'$$

恒温恒容可逆过程系统亥姆霍兹函数变化等于过程的可逆非体积功。

吉布斯函数

恒温恒压及非体积功为零, $T_{amb} = T_{sys}$, $\delta Q_{amb} = -\delta Q_{sys} = -dH_{sys}$

$$\text{即 } dS_{sys} + \delta Q_{amb} / T_{amb} \geq 0 \quad \left(\begin{array}{l} > \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{array} \right)$$

$$dS - dH / T \geq 0 \quad \left(\begin{array}{l} > \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right) \text{ 或 } d(H - TS) \leq 0 \quad \left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right)$$

定义: $G \xrightarrow{\text{def}} U + pV - TS = H - TS = A + pV$ 即吉布斯函数。

$$dG_{T,p} \leq 0 \text{ 或 } \Delta G_{T,p} \leq 0 \quad \left(\begin{array}{l} < \text{自发} \\ = \text{平衡} \end{array} \right) (\text{恒温, 恒压, } \delta W' = 0)$$

G的物理意义

恒温恒压过程

$$dG = d(U + pV - TS) = dU + pdV - TdS$$

$$dU = \delta Q_r + \delta W_r = \delta Q_r - pdV + \delta W_r'$$

$$\delta Q_r = TdS$$

$$dG_{T,p} = \delta W_r' \quad \Delta G_{T,p} = \delta W_r'$$

恒温恒压可逆过程，系统的吉布斯函数变等于过程的可逆非体积功。

恒温过程亥姆霍茨函数变、吉布斯函数变的计算

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

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

(1)理想气体恒温膨胀/压缩 过程

$$\Delta U = 0, \Delta H = 0, \Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = -nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\Delta A_T = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1} \quad \Delta G_T = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

注意：凝聚态 ΔA_T 、 ΔG_T 近似为零或忽略。

(2) 恒温恒压可逆相变

$$\Delta H = T \Delta S, G = H - TS, \Rightarrow \Delta G = 0$$

$$A = G - pV \Rightarrow \Delta A = -p \Delta V$$

凝聚态: $\Delta V \approx 0 \Rightarrow \Delta A \approx 0;$

含气体: $\Delta A = -\{\Delta n(g)\}RT$

化学变化的标准摩尔反应吉布斯函数

指反应物和产物各自处在纯态及标准压力下的摩尔反应吉布斯函数。

两种计算

$$(1) \Delta_r G_m^\phi = \Delta_r H_m^\phi - T \Delta_r S_m^\phi$$

(2) 由反应物、产物的标准摩尔生成吉布斯函数计算。

$$\Delta_r G_m^\phi = \sum_B \nu_B \Delta_f G_m^\phi(B)$$

凝聚态在系统压力不等于标准压力时，仍有化学反应的 $\Delta_r G_m \approx \Delta_r G_m^\phi$

3.7 热力学基本方程

U 、 S 是热力学第一定律和第二定律的结果，是两个基本的状态函数。由这两个函数，与 p 、 V 、 T 相结合导出了 H 、 A 、 G 三个状态函数。

封闭系统可逆变化， $\delta W_r' = 0$, $p_{amb} = p$, $\delta Q_r = TdS$

$$(1) dU = \delta Q - p_{amb}dV + \delta W_r' = TdS - pdV$$

$$(2) H = U + pV, dH = dU + pdV + Vdp \Rightarrow dH = TdS + Vdp$$

$$(3) A = U - TS, dA = dU - TdS - SdT \Rightarrow dA = -SdT - pdV$$

$$(4) G = U + pV - TS, dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$

$$\therefore dG = -SdT + Vdp$$

纯物质 pVT 变化过程的 ΔA 、 ΔG 计算

恒温: $dA_T = -pdV$ $dG_T = Vdp$

积分: $\Delta A_T = -\int_{V_1}^{V_2} pdV = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$

$$\Delta G_T = \int_{p_1}^{p_2} Vdp = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

凝聚态: $\Delta A_T = -\int_{V_1}^{V_2} pdV \approx 0$ $\Delta G_T = \int_{p_1}^{p_2} Vdp \approx V\Delta p$

在各物质的压力均从标准压力变至某一压力 p 时,

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^\phi + \int_{p^\phi}^p \Delta_r V_m dp = \Delta_r G_m^\phi + \Delta_r V_m (p - p^\phi)$$

$$\left\{ \frac{\partial(A/T)}{\partial T} \right\}_V = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V - \frac{A}{T^2} = -\frac{S}{T} - \frac{A}{T^2} = -\frac{TS + A}{T^2} = -\frac{U}{T^2}$$

$$\left\{ \frac{\partial(G/T)}{\partial T} \right\}_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p - \frac{G}{T^2} = -\frac{S}{T} - \frac{G}{T^2} = -\frac{TS + G}{T^2} = -\frac{H}{T^2}$$

上述两式称为吉布斯-亥姆霍茨方程。

对于标准状态下的化学 反应 $0 = \sum_B \nu_B B$

$$\frac{d(\Delta_r G_m^\phi / T)}{dT} = -\frac{\Delta_r H_m^\phi}{T^2}$$

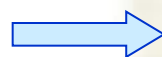
麦克斯韦关系式

$$dz = Mdx + Ndy \quad M = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y, N = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$$

$$\therefore \left\{ \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \right\}_x = \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \right\}_y$$

$$\therefore \left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$

由 $dU = TdS - pdV$, 得
 $(\partial T / \partial V)_S = -(\partial p / \partial S)_V$



四个麦克斯韦关系式。

热力学函数关系的推导和证明

$$dU = C_V dT + \left\{ T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right\} dV$$

$$dH = C_p dT + \left\{ V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right\} dp$$

$$dS = \frac{nC_{p,m}}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

$$dz = 0 \text{ 时, } \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z = - \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x$$

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z} \right)_x = -1$$



$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_w = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x} \right)_w$$

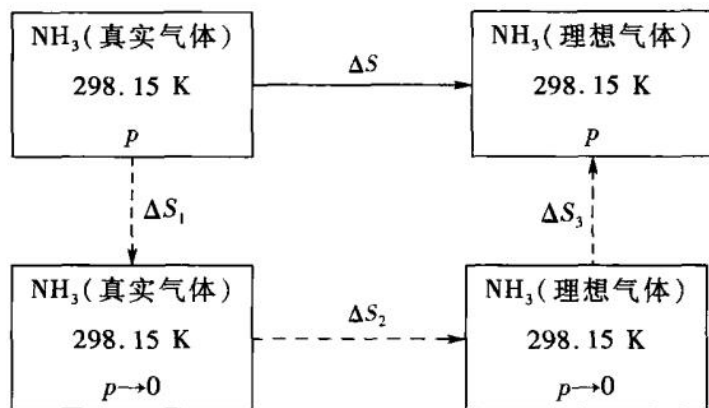
$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_p}{T}$$

例 3.7.2 求证：

$$(1) \quad dU = nC_{V,m}dT + \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] dV$$

$$(2) \quad \text{理想气体} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = 0$$

$$(3) \quad \text{范德华气体} \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = \frac{n^2 a}{V^2}$$



吉布斯—亥姆霍茨方程和麦克斯韦关系式

热力学基本方程

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dA = -SdT - pdV$$

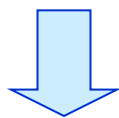
$$dG = -SdT + Vdp$$

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

$$dH = (\partial H / \partial S)_p dS + (\partial H / \partial p)_S dp$$

$$dA = (\partial A / \partial T)_V dT + (\partial A / \partial V)_T dV$$

$$dG = (\partial G / \partial T)_p dT + (\partial G / \partial p)_T dp$$



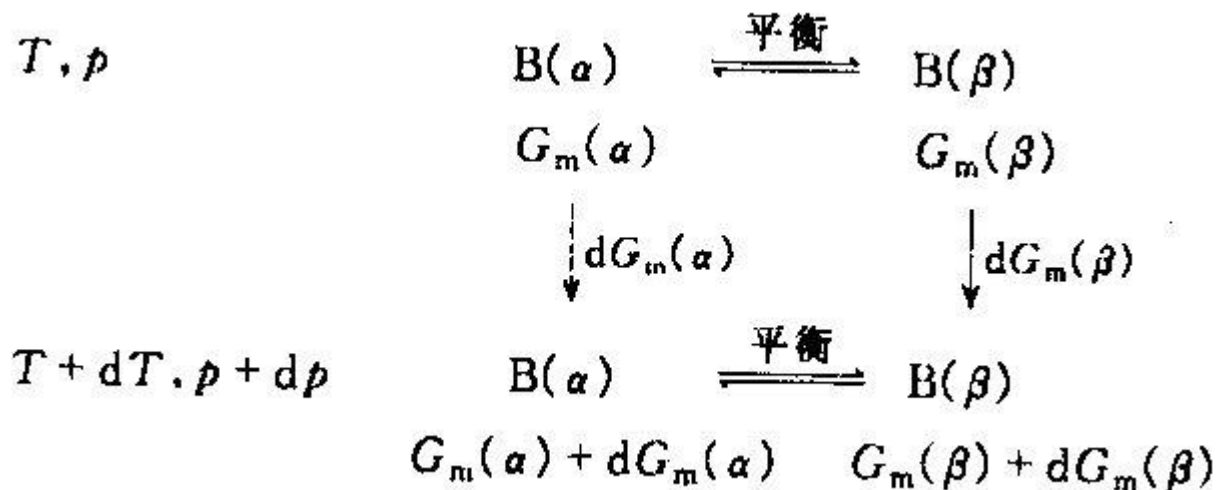
$$(\partial U / \partial S)_V = T \quad (\partial U / \partial V)_S = -p$$

$$(\partial H / \partial S)_p = T \quad (\partial H / \partial p)_S = V$$

$$(\partial A / \partial T)_V = -S \quad (\partial A / \partial V)_T = -p$$

$$(\partial G / \partial T)_p = -S \quad (\partial G / \partial p)_T = V$$

3.8 克拉佩龙方程



$$dG_m(\alpha) = -S_m(\alpha)dT + V_m(\alpha)dp$$

$$dG_m(\beta) = -S_m(\beta)dT + V_m(\beta)dp$$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} V_m}{\Delta_{\alpha}^{\beta} S_m}, \Delta_{\alpha}^{\beta} S_m = \frac{\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m}{T} \Rightarrow \frac{dT}{dp} = \frac{T \Delta_{\alpha}^{\beta} V_m}{\Delta_{\alpha}^{\beta} H_m}$$

固-液平衡、固-固平衡积分式

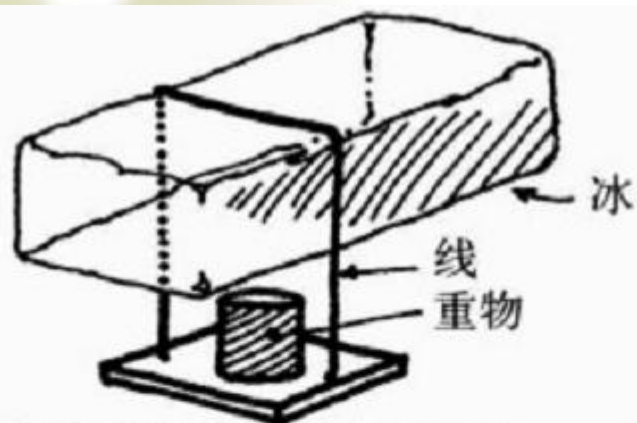
$$\frac{dT}{T} = \frac{\Delta_{fus} V_m}{\Delta_{fus} H_m} dp \quad \Rightarrow \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{\Delta_{fus} V_m}{\Delta_{fus} H_m} (p_2 - p_1)$$

若压力改变后熔点改变 不大时，因 $\ln\left(1 + \frac{\Delta T}{T_1}\right) \approx \frac{\Delta T}{T_1}$

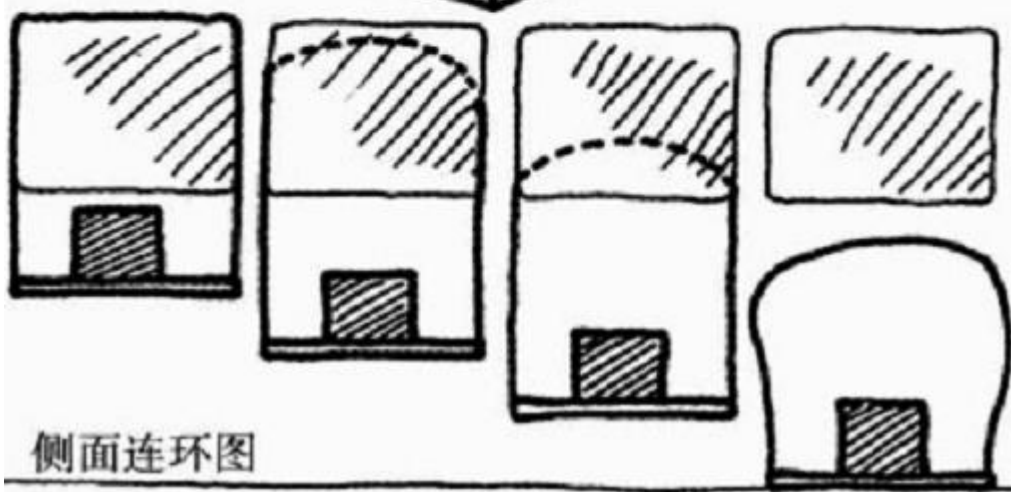
$$\Delta T = T_1 \frac{\Delta_{fus} V_m}{\Delta_{fus} H_m} \Delta p$$

熔化平衡、晶型转变平衡的特点是 dT/dp 近似定值。

$$\frac{\Delta T}{\Delta p} = \frac{dT}{dp} = \frac{T(\Delta V)}{\Delta H}$$



加压融冰之一例。在线的下缘，因重物而压力较大，冰于是融化成水，水随即流渗到线的上缘，不再负荷重物，恢复原来的压力，于是重新凝固成冰。最后，线穿冰块而过，冰块却丝毫无损。



侧面连环图

液-气、固-气平衡的蒸气压方程

——克劳修斯—克拉佩龙方程

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T \Delta_{\text{vap}} V_m}$$

远低于临界温度下， $V_m(g) \geq V_m(l)$ ，故 $\Delta_{\text{vap}} V_m \approx V_m(g)$

饱和蒸气的摩尔体积用理想气体状态方程描述，

$V_m(g) = RT / p$ ，则

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2 / p} \Rightarrow \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$$

即克劳修斯—克拉佩龙的微分式。

两温度 T_1, T_2 间 $\Delta_{vap} H_m$ 为定值，则可得

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = - \frac{\Delta_{vap} H_m}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

不定积分为

$$\ln p = - \frac{\Delta_{vap} H_m}{RT} + C$$

Antoine 方程

$$\lg p = A - B / (t + C)$$

谢谢

CRI  nline

国际在线·文化