

## 第二章 热力学第二定律

教学目的:

通过本章的教学使学生理解热力学第二定律的微观含义,掌握熵的概念与熵增加原理,了解熵与其它热力学函数的关系,掌握各种热力学函数的求算及其作为判据的适用条件。理解偏摩尔量和化学势的意义,能熟练地运用吉布斯-亥姆霍兹公式、克拉贝龙和克劳修斯-克拉贝龙方程式。

教学要求:

- 1.了解一切自发过程的共同特征,明确热力学第二定律的意义。
- 2.理解克劳修斯不等式的重要性与熵函数的概念。
- 3.熟记并理解热力学函数  $U$ 、 $H$ 、 $S$ 、 $F$ 、 $G$  的定义与各热力学函数的关系。
- 4.明确每一热力学函数作为过程的方向与限度判据的条件,熟练掌握  $\Delta S$ 、 $\Delta F$ 、 $\Delta G$  的计算与应用。掌握  $\Delta G$  在特殊条件下的物理意义。
- 5.较熟练地运用吉布斯-亥姆霍兹公式、克拉贝龙和克劳修斯-克拉贝龙方程式。
- 6.了解熵的统计意义。
- 7.明确偏摩尔量和化学势的意义,了解它们之间的区别。
- 8.了解热力学第三定律的内容,明确规定熵值的意义、计算及应用。

教学重点和难点

不同过程  $\Delta S$ 、 $\Delta F$ 、 $\Delta G$  求算;过程可逆性和方向性的判断;热力学函数  $U$ 、 $H$ 、 $S$ 、 $F$ 、 $G$  的定义与各热力学函数的关系和偏摩尔量和化学势的定义是本章的重点和难点。

### § 2.1 自发变化的共同特征——不可逆性

对周围发生的实际过程进行研究,据热力学第二定律说明实际过程的不可逆性。

例 1: 理想气体向真空膨胀过程: 是一实际发生过程,在此过程中  $Q_1 = 0$ ,  $W_1 = 0$ , 过程发生后体系的状态发生了变化(体积增大)。若想使体系复原可以做到,只要消耗  $W_2$  的功把气体压缩回去就行。压缩过程中,气体会传给环境与  $W_2$  相等的热  $|Q_2| = W_2$ , 环境能不能复原取决于热能否全部转化为功而不再引起任何其它变化。在学习可逆过程中知道,不可逆膨胀及反向不可逆压缩时  $W_2 \neq |W_1|$ , 而是  $W_2 > |W_1|$ 。因此  $|Q_2| > Q_1$ ,  $W_2 - |W_1| = |Q_2| - Q_1 > 0$ 。即环境付出了功  $W_2 - |W_1|$ , 而得到了热  $|Q_2| - Q_1$ 。换言之: 体系膨胀后又恢复原状的同时, 在环境中留下了有功转化为热的后果。

例 2: 两个不同的物体接触, 热量自高温物体传到低温物体, 它使二物体温度均匀, 这是一实际过程。此过程发生时, 二物体与环境并无能量交换。要使二物体再恢复温差, 只要消耗外功、开放致冷机就可以迫使热量反向流动恢复二物体温差。但体系复原的同时, 环境消耗了其它电功而换得了等当量的热, 因此, 传热的实际过程发生后, 环境中也留下了功转化为热的变化。

例 3: 298 K, 101.325 kPa 电解水:  $H_2(g) + 1/2 O_2(g) \rightarrow H_2O(l)$ , 电解 1 mol  $H_2O(l)$  中,  $W_1 = 270.9$  kJ,  $Q_1 = 11.2$  kJ。要使反应逆转很容易, 因  $H_2$  和  $O_2$  可以自发生成  $H_2O(l)$ , 生成 1 mol  $H_2O(l)$  过程中, 体积功  $W_2 = 3.7$  kJ,  $Q_2 = 285.8$  kJ, 看出电解水的过程发生后, 体系也可复原。但环境付出了  $W_1 - W_2 = 274.6$  kJ 的功, 得到  $|Q_2| - Q_1 = 274.6$  kJ 的热, 在环境中也留下了功变为热的变化。

从以上例子看出: 在一个实际问题发生之后, 在使体系恢复原状的同时, 一

定会在环境中留下功转化为热的后果。回忆一下前一章所讨论的可逆过程与不可逆过程的定义，将实际过程与之比较就可以得出一个结论：一切实际过程都是热力学不可逆过程，都具有不可逆性。另外从上面三个例子中看出，一、二和三不同，前者不依靠外力即不需要消耗环境功，而后者消耗电功。

热力学中的自发过程——在一定条件下不依靠外力（即不需要环境消耗功）就能自动发生的过程，如例 1、例 2 情况。热力学中的非自发过程——消耗外功才能进行的实际过程，如例 3 过程。

可以看出自发过程、非自发过程都是实际进行的过程，也是不可逆过程，而实际过程（不可逆过程）不一定是自发过程。由自发过程的特点看出：它不需要消耗非体积功，在适当条件下还可对外作功，它具有实际意义，所以人们对自发进行的不可逆过程感兴趣，因此后面我们将专门讨论自发过程的判断公式。

由以上分析可见：各热力学过程虽千差万别、各式各样，但他们的不可逆性却是相关联、息息相通的，而实际过程的不可逆性是它具有确定方向的根源。假如实际过程失去了不可逆性，而能任意正、反变化都不留下永久性后果的话，那么实际过程就不具有确定的方向和限度了。

## § 2.2 热力学第二定律

### 一、热力学第二定律的表述

克劳修斯表述法（1850 年）：不能把热从低温物体传到高温物体，而不产生任何其它影响。

开尔文表述法（1851 年）：不可能从单一热源吸收热量而使之完全转化为功，而不引起其它变化。

开尔文表述法后来被表达为：第二类永动机是不可能造成的。所谓第二类永动机就是一种能从单一热源吸收热量，并将所吸收的热完全转化为功而无其它影响的机器。虽不违反能量守恒定律，但永远不可能造成。他们是结合解决具体的卡诺热机的问题提出来的。

1. 进一步理解：

(1) 克劳修斯表述是指热传导的不可逆性

(2) 开尔文表述是指热功转化过程的不可逆性

这两种说法实际上完全等效的，证明如下：

先证明若克劳修斯说法不成立，则开尔文说法也不成立（用反证法证明）  
假定：和克劳修斯说法相反，热量  $Q_1$  能从低温热源  $T_1$  自动地传给高温热源  $T_2$ 。今使一个卡诺热机在  $T_2$  与  $T_1$  之间工作。并使它传给低温热源的热量恰等于  $Q_1$ ，则在循环过程的终了，是卡诺热机从单一热源  $T_2$  吸收了  $Q_2 = |Q_1|$  热量全部变为功，而没有其它变化，这违反了开尔文的说法。证毕。同理证得：若开尔文说法不成立，则克劳修斯说法也不能成立。故得出这两种说法是完全等效的。

2. 对开尔文说法不能误解为：热不能全部变为功。应注意条件，应是在不引起其它变化的条件下，热不能完全转化为功。

例如：理想气体等温膨胀时， $U = 0$ ， $Q = W$ ，即把从单一热源吸收的热全部变成了功，但体系的体积变大，压力变小，状态发生了变化。

3. 热力学第二定律是人类经验的总结，意思是：功可以全部转化为热而不引起其它任何其它变化。开尔文的说法断定了热和功不是完全等价的，功可以无条件的全部转化为热，而热则不能无条件的全部转化为功。说明热和功之间转化是不可逆的、有方向性的。

一切实际过程都具有不可逆性,而且他们的不可逆性都可归结为热功转化过程的不可逆性。因此,他们的方向性都可用热功转化过程的不可逆性来表述。

### § 2.3 卡诺定理

#### 一、卡诺定理

所有工作于同温热源和同温冷源之间的热机,其效率都不能超过可逆机,即卡诺热机的效率最高。

#### 二、推论

1.所有工作于同温热源与同温冷源之间的可逆机,其热机效率都相等,而与工作物质无关。2.在同一组高低温热源之间工作的任意不可逆机,其效率小于可逆机。

#### 三、卡诺定理的意义

(1) 引入了一个不等号  $\eta_I < \eta_R$ , 原则上解决了化学反应的方向问题;

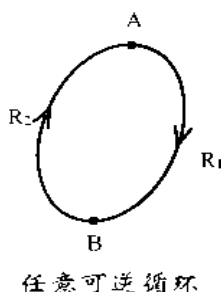
(2) 解决了热机效率的极限值问题。

### § 2.4 熵的概念

#### 一、克劳修斯原理

1. 卡诺循环过程热温商之和为 0
2. 任意可逆循环过程热温商之和为 0

#### 二、可逆过程的热温商—熵变



现在先讨论可逆循环过程中的热温商。

假设:体系从状态 A 出发经过可逆途径  $R_1$  到状态 B, 然后再通过另一途径  $R_2$  回到状态 A。如图所示:这就构成了一个可逆循环。

$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_R = 0$$

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{R_1} + \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{R_2} = 0$$

$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{R_1} = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{R_2}$$

这是热温商的积分值,是一个只由始终态决定而与途径无关的量。具有这一性质的量只能是某一状态函数的改变量。克劳修斯把这个状态函数定义为熵,以 S 表示,因为 S 为状态函数,始终态确定,则 S 值确定。

如令  $S_A$ 、 $S_B$  分别代表体系始态和终态的熵,则:

$$S_B - S_A = \Delta S = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_R$$

$$\Delta S - \sum_i \left(\frac{\delta Q_i}{T_i}\right)_R = 0$$

上式表明:当体系的状态变化时,其熵值的改变等于从始态到终态的任意可逆途径的热温商之和。换言之,可逆过程的热温商之和等于熵变。说明: S 和 U、H 一样,也是体系自身的性质,体系在一定的状态下就有一定的熵值。当体系的状态变化时,要用可逆变化过程中的热温商来衡量它的改变量。

熵的特性:

- (1) S 是状态函数，是体系自身的性质；
- (2) S 是一个广度性质，总的 S 等于各部分 S 之和；
- (3) S 单位在 SI 中是 J·K<sup>-1</sup>；
- (4) 第二定律只给 ΔS、dS 定义式，只发现体系有一状态函数 S，但无法知道体系在给定状态下熵的绝对值。

如果体系发生一无限小的变化，则上式可写作：

$$ds = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_R$$

## § 2.5 克劳修斯不等式与熵增加原理

### 一、克劳修斯不等式

#### 1. 不可逆过程的热温商

$$\left(\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i}\right)_{IR} < 0$$

#### 2. 克劳修斯不等式

$$\left(\sum_i \frac{\delta Q}{T}\right)_{IR, A \rightarrow B} + \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_R < 0 \quad \Delta S_{A \rightarrow B} = \int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_R$$

$$\Delta S_{A \rightarrow B} - \left(\sum_i \frac{\delta Q}{T}\right)_{A \rightarrow B} \geq 0$$

$$\text{或} \quad dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

这些都称为克劳修斯不等式，也可作为热力学第二定律的数学表达式。

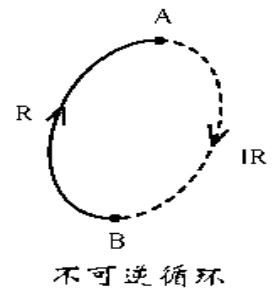
### 二、熵增加原理

对于绝热体系，Q=0，所以克劳修斯不等式为

等号表示绝热可逆过程，不等号表示绝热不可逆过程。熵增加原理可表述为：在绝热条件下，趋向于平衡的过程使体系的熵增加。或者说在绝热条件下，不可能发生熵减少的过程。

如果是一个孤立体系，环境与体系间既无热的交换，又无功的交换，则熵增加原理可表述为：一个孤立体系的熵永不减少。

$$dS_{iso} \geq 0 \begin{cases} ">" & \text{为自发过程} \\ "=" & \text{为处于平衡状态} \\ "<" & \text{为不可能发生的过程} \end{cases}$$



## § 2.6 熵变的计算

### 一、体系的熵变的计算

#### 1. 单纯 PVT 变化过程：

(1)可逆绝热过程:

因为  $\delta Q_R=0$

所以  $\Delta S=0$

只要告诉是绝热过程,且可逆,就可得出  $\Delta S=0$ ,故绝热可逆过程是一等熵过程。

(2)等温过程:

a.对任意体系(g、l、s各物质的体系)的等温可逆过程:

$$\Delta S = \frac{Q_R}{T}$$

$Q_R$ ——为等温可逆过程的热效应,计算  $\Delta S$  经常用此公式

b.对理想气体等温过程:

因为等温,所以  $\Delta U = 0$ 。若可逆,  $Q_R = W = nRT \ln V_2/V_1$  代入上式得:

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) \quad \text{或} \quad \Delta S = nR \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right)$$

(3)等压变温过程

在等压条件下,设计一可逆的加热过程求  $\Delta S_{\text{体}}$ ,这样设计:设想在  $T_1$  和  $T_2$  之间有无数个热源,每个热源的溫度之相差  $dT$ 。将体系在等压下逐个与每个热源接触时体系的溫度由  $T_1$  变到  $T_2$ ,这样的加热过程即为可逆加热过程。当体系与每个热源接触时,  $\delta Q_R = C_p dT$ 。故

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m} dT}{T} \quad (4) \text{ 等容变温过程}$$

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

若  $C_V = f(T)$ ,代入  $C_V$  的函数式后再积分。

(5)理想气体的状态改变过程( $T$ 、 $V$ 、 $p$ 均变):

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{v,m} dT}{T}$$

$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m} dT}{T}$$

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + nC_{v,m} \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$$

(6)等温等压下理想气体的混合过程

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R \sum_B n_B \ln x_B$$

2.相变过程

(1)对可逆相变过程,才能由其热温商直接求出  $S$ ,什么是可逆相变?在等温等压下,两相平衡时所发生的相变化过程,属于可逆相变。

例如：对 g-l 相变，当物质气相压力等于该温度下液相的饱和蒸汽压时，所发生的相变过程，才是可逆相变。101.325 kPa 下可逆相变，例如：正常沸点下的蒸发、液化，正常熔点下的熔化、凝固。

对等温等压下的可逆相变，其  $\Delta S$  为： $\Delta S = Q_R/T = \Delta H(\text{可逆相变热})/T$

$Q_R$ —可逆相变热， $T$ —体系的可逆相变温度， $\Delta H$ —可逆相变潜热

(2) 对不可逆相变（不在平衡条件下发生的相变），其  $Q \neq Q_R$ ，故不能用上式。

方法：因为  $\Delta S$  只与始末态有关与过程无关，所以设计始末态相同的可逆过程再计算  $\Delta S$

### 3. 等温下化学反应的 $\Delta S$

一般自动发生的化学变化，都是不可逆过程的（每一小步不平衡）。要使一化学变化可逆，则必须在等温等压的可逆电池中进行，才能保证每小步都处于平衡。所以在等温等压下的原电池中所进行的化学反应是一可逆过程。此过程所吸收或放出的热才能直接来求  $\Delta S$ ， $\Delta S = Q_R/T$ 。但是能排成可逆原电池的化学反应的种类毕竟是少数。所以，以后还要讨论化学变化的体系  $\Delta S$  的计算，这里不再详述。

## § 2.7 热力学第二定律的本质和熵的统计意义

在热力学第二定律中，我们用一新的热力学函数来判断过程的方向和限度，但熵的物理意义究竟是什么？这一节我们将从统计的角度对熵的物理意义稍加阐述，详细的叙述将在“统计热力学初步”这一章进行。

### 一、热力学第二定律的本质（自发的微观本质）

第二定律指出：凡是自发的过程都是不可逆的。下面对几个自发过程进行分析：

#### 1. 气体向真空的膨胀过程

因为膨胀前气体分子的运动范围小，而膨胀后则增大。所以从空间分布来看，可认为膨胀前气体分子的混乱程度较小，膨胀后分子的混乱程度较大。故气体向真空的膨胀过程，是分子的空间分布从混乱度较小的状态向混乱度较大的状态的方向进行的过程。当气体分布于整个空间时，其混乱度最大，气体便达到了该条件下的平衡态。

#### 2. 热从高温物体传到低温物体

因为，传热前高能量分子较多的集中在高温物体一边，能量较低分子较多地集中在低温物体一边。从能量分布来看，这是一混乱程度较小状态。而传递过程中，由于分子的热运动，使不同能量的分子成为最混乱的状态，最终达到两温度相同的热平衡状态。认为此过程从能量分布来说，是从混乱度小到大方向进行，直到混乱度最大，达到平衡。

#### 3. 功转化为热的过程

从微观上看：做功是由组成体系的分子作有规则定向运动而引起的能量传递，而热则是由分子混乱热运动而引起的能量传递，即功和分子有秩序的运动相联系，而热与分子的混乱运动相联系。故功转化为热的过程是分子运动由混乱度较小的状态向混乱度较大的状态方向进行的过程。功完全转化为热，混乱度最大，达平衡。

从以上三种情况得出：自发过程都向混乱度增大的方向变化，直到混乱程度最大时就达到了该条件下的平衡状态。这就是自发过程的本质。孤立体系中的过程总是朝着体系熵增大的方向进行，直到熵值最大时就达到平衡，这就是熵增加

原理。

从微观和宏观比较就可以看出，建立初步概念：一切不可逆过程熵是体系混乱程度的一种量度。（粒子的混乱程度用什么量度呢？）即体系的宏观性质熵和体系的微观粒子的混乱程度相联系。

## 二、熵与热力学概率——玻兹曼公式

例如：有 4 个小球分装在两个盒子中，总的分装方式应该有 16 种。因为这是一个组合问题，有如下几种分配方式，其热力学概率是不等的。

其中，均匀分布的热力学概率最大，为 6。

如果粒子数很多，则以均匀分布的热力学概率将是一个很大的数字。每一种微态数出现的概率都是  $1/16$ ，但以  $(2, 2)$  均匀分布出现的数学概率最大，为  $6/16$ ，数学概率的数值总是从  $0 \rightarrow 1$ 。

### 1. 热力学概率 $\Omega$

实现某种宏观状态的微观状态数，称为热力学概率。

$$\Omega(2,2)=6 \quad \Omega(4,0)=1$$

### 2. 数学概率 $P$

实现某种宏观状态的微观状态数除以在该情况下所有可能的微观状态数的总和。

$$P(2,2)=\frac{6}{16}$$

### 3. 熵和热力学概率的关系

宏观状态实际上是大量微观状态的平均，自发变化的方向总是向热力学概率增大的方向进行。这与熵的变化方向相同。

所以，热力学概率和熵  $S$  之间必定有某种联系，Boltzmann 认为这个函数应该有如下的对数形式：

$$S = k \ln \Omega$$

这就是玻兹曼公式，式中  $k$  是玻兹曼常数。玻兹曼公式把热力学宏观量  $S$  和微观量热力学概率  $\Omega$  联系在一起，使热力学与统计热力学发生了联系，奠定了统计热力学的基础

## § 2.8 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能一、亥姆霍兹自由能及其判据

### 1. 定义

热力学第一定律的数学式为：

$$dU = \delta Q - \delta W$$

热力学第二定律的数学表达式为：

$$dS - \frac{\delta Q}{T_{\text{环}}} \geq 0$$

热力学第一二、定律联合式：

$$T_{\text{环}} dS - dU \geq \delta W$$

等温下

$$-d(U - TS) \geq \delta W$$

$$\text{令 } F = U - TS$$

F 称为亥姆霍兹自由能，也称亥姆霍兹函数，或功函，是状态函数，具有容量性质。

$$\left. \begin{array}{l} -dF \geq \delta W \\ -\Delta F \geq W \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{"=" 可逆} \\ \text{">" 不可逆} \\ \text{"<" 不可能} \end{array}$$

即：等温过程中，体系对外所作的最大功等于体系亥姆霍兹自由能的减少值，所以把 F 称为功函。若是

不可逆过程，体系所作的功小于 F 的减少值。

## 2. 亥姆霍兹自由能判据

$$\left. \begin{array}{l} -dF_{T,V,W_f=0} \geq 0 \\ -\Delta F_{T,V,W_f=0} \geq 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{"=" 可逆 平衡} \\ \text{">" 不可逆 自发} \\ \text{"<" 不可能} \end{array}$$

在恒温、恒容、不做非体积功的条件下，自发变化总是朝着亥姆霍兹自由能减少的方向进行。

## 一、吉布斯自由能

### 1. 吉布斯自由能函数

$$\begin{aligned} -d(U - TS + pV) &\geq \delta W_f \\ -d(H - TS) &\geq \delta W_f \end{aligned}$$

$$\text{令 } G = H - TS$$

G 称为吉布斯自由能，是状态函数，具有容量性质。

$$\left. \begin{array}{l} -dG_{T,p,W_f=0} \geq 0 \\ -\Delta G_{T,p,W_f=0} \geq 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{"=" 可逆 平衡} \\ \text{">" 不可逆 自发} \\ \text{"<" 不可能} \end{array}$$

## 2. 吉布斯自由能判据

即等温、等压不做非体积功的体系中，自发变化总是朝着吉布斯自由能减少的方向进行。因为大部分实验在等温、等压条件下进行，所以这个判据特别有用。

## § 2.9 变化方向和平衡条件

### 一、过程自发性的判据

#### 1. 熵判据

$$dS_{\text{iso}} \geq 0 \left\{ \begin{array}{l} \text{">" 为自发过程} \\ \text{"=" 为处于平衡状态} \\ \text{"<" 为不可能发生的过程} \end{array} \right.$$



## 2.亥姆霍兹自由能判据

$$\left. \begin{array}{l} -dF_{T,V,W_f=0} \geq 0 \\ -\Delta F_{T,V,W_f=0} \geq 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{"=" 可逆 平衡} \\ \text{">" 不可逆 自发} \\ \text{"<" 不可能} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} 3. \text{吉} \quad -dG_{T,p,W_f=0} \geq 0 \\ 4. \text{内} \quad -\Delta G_{T,p,W_f=0} \geq 0 \end{array} \left\{ \begin{array}{l} \text{"=" 可逆 平衡} \\ \text{">" 不可逆 自发} \\ \text{"<" 不可能} \end{array} \right. \begin{array}{l} \text{布斯自由能判据} \\ \text{能判据} \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} -dU_{S,V,W_f=0} \geq 0 \\ -\Delta U_{S,V,W_f=0} \geq 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{"=" 可逆 平衡} \\ \text{">" 不可逆 自发} \\ \text{"<" 不可能} \end{array}$$

## 5.焓判据

$$\left. \begin{array}{l} -dH_{S,p,W_f=0} \geq 0 \\ -\Delta H_{S,p,W_f=0} \geq 0 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{"=" 可逆 平衡} \\ \text{">" 不可逆 自发} \\ \text{"<" 不可能} \end{array}$$

### § 2.10 $\Delta G$ 、 $\Delta F$ 的计算与应用

具体应用:

$\Delta G$  在化学中是极为重要、应用也是最为广泛的热力学函数。 $\Delta G$  的计算在一定程度上比  $\Delta S$  的计算更为重要。 $\Delta G$  与  $\Delta S$  一样, 只有通过可逆过程方能计算, 因为在可逆过程中才能成立等式关系。据状态函数的性质, 对不可逆过程, 可设计成可逆过程来计算  $\Delta G$ 。下面看常见的几种  $\Delta G$  的计算。分为简单状态变化的过程、相变和化学变化。

一、单纯 PVT 变化的等温过程的  $\Delta G$ 、 $\Delta F$

1. 据  $\Delta G$  的定义:  $G = H - TS = U + pV - TS$

对等温过程:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

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

适用于任何过程。

2.  $W_f = 0$  的等温过程

$$dG = Vdp \quad \Delta G = \int_{p_1}^{p_2} Vdp$$

$$dF = -pdV \quad \Delta F = -\int_{V_1}^{V_2} pdV$$

a. 对于纯液体和纯固体的等温过程

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} Vdp = V(p_2 - p_1)$$

$$\Delta F = -\int_{p_1}^{p_2} Vdp = V(p_1 - p_2)$$

b. 对于理想气体的等温过程

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} Vdp = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2} = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$\Delta F = -\int_{V_1}^{V_2} pdV$$

二、纯物质相变过程的  $\Delta G$

1. 如果对等温等压下的可逆相变过程（即始终态两相是平衡，且温度和压力均相同）则此相变过程  $\Delta G=0$ ;
2. 如果对等温等压下的不可逆相变（即始终态两相是不平衡的），则应当设计可逆过程来计算其  $\Delta G$ .

三、化学反应的  $\Delta_r G_m$

1. 等温等压下

$$\Delta_r G_m = \Delta_r H_m - T\Delta_r S_m$$

2. 等温等压下，可逆电池反应

$$\Delta_r G_m = -ZEF$$

3. 化学反应等温式（范霍夫等温式）

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_p + RT \ln Q_p$$

## § 2.11 几个热力学函数间的关系

一、定义式

$$H = U + pV$$

$$F = U - TS$$

$$G = H - TS = U + pV - TS = F + pV$$

二、热力学的基本关系式

$$dU = TdS - pdV$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

四个公式的适用范围

(1) 适用于  $W_f = 0$  的封闭体系内组成固定的任何过程（可逆、不可逆）

从上推导可以看出：四公式都是等式，似乎只适合于可逆过程，但由于  $U$ 、 $H$ 、 $F$ 、 $G$  均为状态函数，只要始末状态相同，不论过程可逆与否，其数值改变均相同，故它们适用于组成不变的任何过程。组成不变分两种情况：

a. 组成一定的单相纯物质。

b. 组成一定的多组分单相。

(2) 适用于  $W_f = 0$ ，组成可逆化学变化的封闭体系。即多组分可逆相变，可逆化学变化的封闭体系。这一点，下一节学了化学势判据就容易理解。故简单封闭体系的热力学基本关系，由这四个基本公式又可派生出其它一些热力学关系式。

三、对应系数关系式

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

$$V = \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

$$S = -\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$$

这一组八个等式称对应系数关系式，表明某个热力学函数随某一特征变量的变化率一偏微商与某一状态性质在数值上有相等的关系。这些关系在证明及推导其它热力学关系式时很有用。

四、麦克斯韦(Maxwell)关系式

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

这四个公式称为麦克斯韦关系式。它们的特点（作用）：使  $S$  随  $P$  或  $V$  的变化率，这些难以由实验测量的偏导数，可以由一些易于实验测量的偏导数来代替。

五、应用举例：

1. 求  $U$  随  $V$  的变化关系

$$dU = TdS - pdV$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

$$\because \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

$$\therefore \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

对理想气体,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = T \cdot \frac{nR}{V} - p = 0$$

对范德华气体

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p = \frac{a}{V_m^2}$$

2 求 H 随 p 的变化关系

$$dH = TdS + Vdp$$

$$p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

3 求 S 随 P 或 V 的变化关系

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\alpha V$$

$$\Delta S = -\int \alpha V dp$$

六、吉布斯—亥姆霍兹方程式— $\Delta G$  随温度的关系

在应用热力学函数的改变量来讨论化学问题时,常需自一个温度时的  $\Delta G$  来求另一个温度时的  $\Delta G$ 。为此,讨论  $\Delta G$  随 T 的变化关系 ( $\Delta G$  与 T 的关系)

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

上式称为吉布斯—亥姆霍兹吉公式。

定积分式

$$\int_{\frac{\Delta G_1}{T_1}}^{\frac{\Delta G_2}{T_2}} d\left(\frac{\Delta G}{T}\right) = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{T^2} dT$$

不定积分式

$$\frac{\Delta G}{T} = -\int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H}{T^2} dT + I$$

七、吉布斯自由能与压力的关系

$$dG = -sdT + Vdp$$

等温下

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$$

$$G(p_2) = G(p_1) + \int_{p_1}^{p_2} V dp$$

$$G(p) = G^{\ominus} + \int_{p^{\ominus}}^p V dp$$

对于理想气体:

$$G(p) = G^{\ominus} + nRT \ln \frac{p}{p^{\ominus}}$$

## § 2.12 单组分体系的两相平衡—热力学对单组分体系的应用

### 一、克拉贝龙方程

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

上式称克拉贝龙方程, 即压力随温度的改变量与相变热及相变体积之间的关系。

适用: 任何单组分两相平衡体系。

#### 1. 液-气两相平衡

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

上式称为克劳修斯-克拉贝龙方程

若汽化热与温度无关, 积分得

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

不定积分得:

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \cdot \frac{1}{T} + C'$$

以  $\ln p$  对  $1/T$  作图, 可得到一条直线, 从斜率可以求摩尔蒸发热。

楚顿规则:

即对于多数非极性液体, 在正常沸点  $T_b$  时蒸发, 熵变近似为常数, 摩尔蒸发焓变与正常沸点之间有如下近似的定量关系:

$$\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T_b} \approx 85 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

#### 2. 对液—固两相平衡

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T\Delta_{\text{fus}} V}$$

### 二、外压与蒸汽压的关系:

上面讨论的两相平衡指在平衡液面上无其它物质时的情况, 此时外压就是平衡时的蒸汽压。当液面上有其它惰性气体存在时, 此时平衡时外压并不等于液体蒸汽压。

$$\ln \frac{p_g}{p_g^*} = \frac{V_m(1)}{RT} (p_e - p_g^*) \quad p_g^* \text{—无惰性气体存在时液体的饱和蒸汽压。}$$

$p_g$ —有惰性气体存在，总压为  $p_e$  时液体的饱和蒸汽压。

看出：随外压的增大液体的饱和蒸汽压也增大。

## § 2.13 多组分体系的偏摩尔量与化学势

### 一、偏摩尔量

#### 1. 偏摩尔量的定义

在多组分体系中，每个热力学函数的变量就不止两个，还与组成体系各物的物质的量有关。设  $Z$  代表  $V, U, H, S, F, G$  等广度性质，则对多组分体系

$$dZ = \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left( \frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \left( \frac{\partial Z}{\partial n_1} \right)_{T,p,n_2,n_3,\dots} dn_1 + \left( \frac{\partial Z}{\partial n_2} \right)_{T,p,n_1,n_3,\dots} dn_2 + \dots$$

$$dZ = \left( \frac{\partial Z}{\partial T} \right)_{p,n} dT + \left( \frac{\partial Z}{\partial p} \right)_{T,n} dp + \sum \left( \frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C(C \neq B)} dn_B$$

令

$$Z_{B,m} = \left( \frac{\partial Z}{\partial n_B} \right)_{T,p,n_C(C \neq B)}$$

$Z_{B,m}$  称为物质  $B$  的某种容量性质  $Z$  的偏摩尔量  
恒温恒压下：

$$dZ = \sum Z_{B,m} dn_B$$

#### 2. 偏摩尔量的物理意义

(1) 在等温等压下，向有限量的体系中，加入  $dn_B$  mol 的物质  $B$  所引起体系中某个容量性质  $Z$  的变化为  $dZ$ ,  $dZ$  与  $dn_B$  的比值即为偏摩尔量。

(2) 在等温等压下，向无限大量的体系中，加入 1mol 物质  $B$  所引起体系中某个容量性质  $Z$  的变化就是偏摩尔量。

#### 3. 应注意的问题

- (1) 只有容量性质才有偏摩尔量，而偏摩尔量是强度性质。
- (2) 偏摩尔数量的下标是  $T, P, n_B$
- (3) 偏摩尔量与组成有关
- (4) 偏摩尔数量可正可负。
- (5) 纯物质的偏摩尔量就是它的摩尔量。
- (6) 组成恒定的体系的偏摩尔量是它们的平均摩尔量

### 二、偏摩尔数量的集合公式

$$Z = \sum_B n_B Z_{B,m}$$

这就是偏摩尔量的集合公式,说明体系的总的容量性质等于各组分偏摩尔量与其物质的量乘积之和。

对于二组分体系

$$V = n_1 V_{1,m} + n_2 V_{2,m}$$

三、吉布斯-杜亥姆公式

$$\sum_B n_B dZ_{B,m} = 0 \quad \text{或} \quad \sum_B x_B dZ_{B,m} = 0$$

这两个式子都称为吉布斯-杜亥姆公式。

适用条件: 恒温恒压组成变化的多组分体系

从此式看出: 偏摩尔量之间不是彼此孤立的, 而是具有一定联系的。某一偏摩尔量的变化可从其它偏摩尔量的变化中求得。

四、化学势的定义 1. 广义定义:

$$\mu_B = \left( \frac{\partial U}{\partial n_B} \right)_{S, V, n_c (c \neq B)} = \left( \frac{\partial A}{\partial n_B} \right)_{T, V, n_c (c \neq B)} = \left( \frac{\partial H}{\partial n_B} \right)_{S, p, n_c (c \neq B)} = \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c (c \neq B)}$$

保持特征变量和除 B 以外其它组分不变, 某热力学函数随其物质的量的变化率称为化学势。

2. 狭义定义

$$\mu_B = \left( \frac{\partial G}{\partial n_B} \right)_{T, p, n_c (c \neq B)}$$

化学势在判断  
有重要作用。

$$dU = TdS - pdV + \sum_B \mu_B dn_B$$

相变和化学变化的方向和限度方面  
3. 多组分体系的热力学基本关系式

$$dH = TdS + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$$

$$dA = -SdT - pdV + \sum_B \mu_B dn_B$$

五、化学势在  $dG = -SdT + Vdp + \sum_B \mu_B dn_B$  相平衡中的应用 恒温恒压下

$$\mu_i(\alpha) = \mu_i(\beta)$$

多组分体系多相平衡的条件是: 除系统中各组分的温度和压力相等外, 还要求各物质在各相中的化学势相等。

$$\mu_i(\alpha) < \mu_i(\beta)$$

自发变化的方向: 物质总是从化学势较高的相流向化学势较低的相。

## § 2.14 热力学第三定律与规定熵

一、热力学第三定律:

热力学第三定律和热力学第一、二定律一样, 是人类经验的总结。这个定律是二十世纪初通过对低温物理化学过程的研究而总结出来的定律。

1. 热力学第三定律的能斯特表述

1906年，能斯特系统地研究了低温下凝聚体系的化学反应，提出了一个假定，即在温度趋于绝对零度时，等温过程中体系的熵值不变。

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( -\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$$

通常称为：能斯特热定理。

## 2. 热力学第三定律的普朗克表述

温度趋于绝对零度时，任何纯物质的熵值趋于零，即  $T = 0$  时，

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

## 3. 热力学第三定律

路易士和吉普逊在 1920 年指出普朗克说法只适合于完整晶体，至此，热力学第三定律可以表示为：“在 0K 时，任何完整晶体的熵等于零”。

有了热力学第三定律表述：即绝对零度时，物质的完整晶体熵值为零，就可求得该物质在其它状态下的相对熵值。

### 二、规定熵

据热力学第三定律，求得物质在所处状态下的熵值称规定熵  $S_T$ 。把标准压力下某物质的规定熵又称为标准规定熵。

#### 1. 规定熵的计算

$$S_T = S_0 + \int_0^T (C_p / T) dT$$

$$= \int_0^T C_p d \ln T$$

如果要求某物质在沸点以上某温度  $T$  时的熵变，则积分不连续，要加上在熔点 ( $T_f$ ) 和沸点 ( $T_b$ ) 时的相应熵，其积分公式可表示为：

$$S(298K) = \int_0^{16K} 464.5 \frac{T^3}{\theta^3} dT + \int_{16K}^{T_{fus}} \frac{C_{p,m}(s)}{T} dT + \frac{\Delta_{fus} H_m}{T_f} + \int_{T_{fus}}^{T_b} \frac{C_{p,m}(l)}{T} dT$$

$$+ \frac{\Delta_{vap} H_m}{T_b} + \int_{T_b}^{298K} \frac{C_{p,m}(g)}{T} dT$$

2、化学

反应过程的熵变

$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(B)T$$

(1) 对于任意的化学反应

(2) 在标准压力下，求反应温度  $T$  时的熵变值。298.15K 时的熵变值从查表得到：

$$\Delta_r S_m^\ominus(T) = \Delta_r S_m^\ominus(298.15K) + \int_{298.15K}^T \frac{\sum_B \nu_B C_{p,m}(B) dT}{T}$$

(3) 在 298.15 K 时，求反应压力为  $p$  时的熵变。标准压力下的熵变值查表可得

$$\Delta_r S_m^\ominus(p) = \Delta_r S_m^\ominus(p^\ominus) + \int_{p^\ominus}^p - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$