

# 物理化学



Copyright © 2006 by H.-T. ZHANG



# 第3章 热力学第二定律

3.1 自发变化的共同特征

3.2 热力学第二定律

3.3 Carnot循环

3.4 熵的概念

3.5 Clausius不等式与熵增加原理

3.6 热力学基本方程与T-S图

3.7 熵变得计算

# 第3章 热力学第二定律



3.8 熵和能量退降

3.9 热力学第二定律的本质和熵的统计意义

3.10 Helmholtz自由能和Gibbs自由能

3.11 变化的方向与平衡条件

3.12  $\Delta G$ 的计算示例

3.13 几个热力学函数间的关系

3.14 热力学第三定律与规定熵



### 3.1 自发变化的共同特征——不可逆性

- ❖ 热力学第一定律(热化学)告诉我们，在一定温度下，化学反应  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  变成  $\text{H}_2\text{O}$  的过程的能量变化可用  $\Delta U$ (或 $\Delta H$ )来表示。
- ❖ 但热力学第一定律不能告诉我们：
  - 什么条件下， $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$  能自发地变成  $\text{H}_2\text{O}$
  - 什么条件下， $\text{H}_2\text{O}$  自发地变成  $\text{H}_2$  和  $\text{O}_2$
  - 以及反应能进行到什么程度
  - 一些不违反热力学第一定律的过程为什么也不能发生？

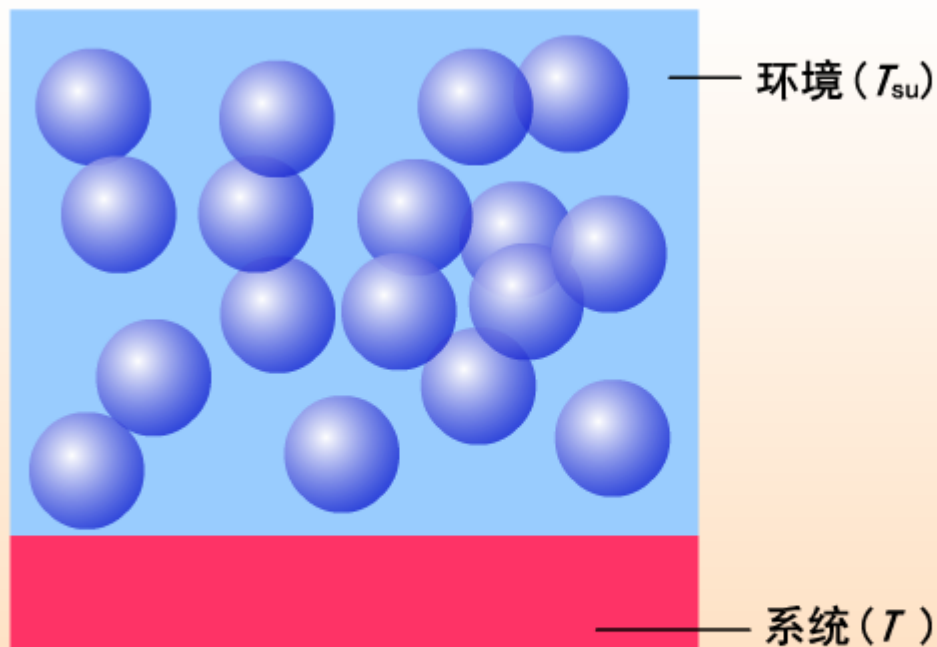
?热机效率

? $W \leftrightarrow Q$





# 热是大量质点无序运动传递的能量[J]

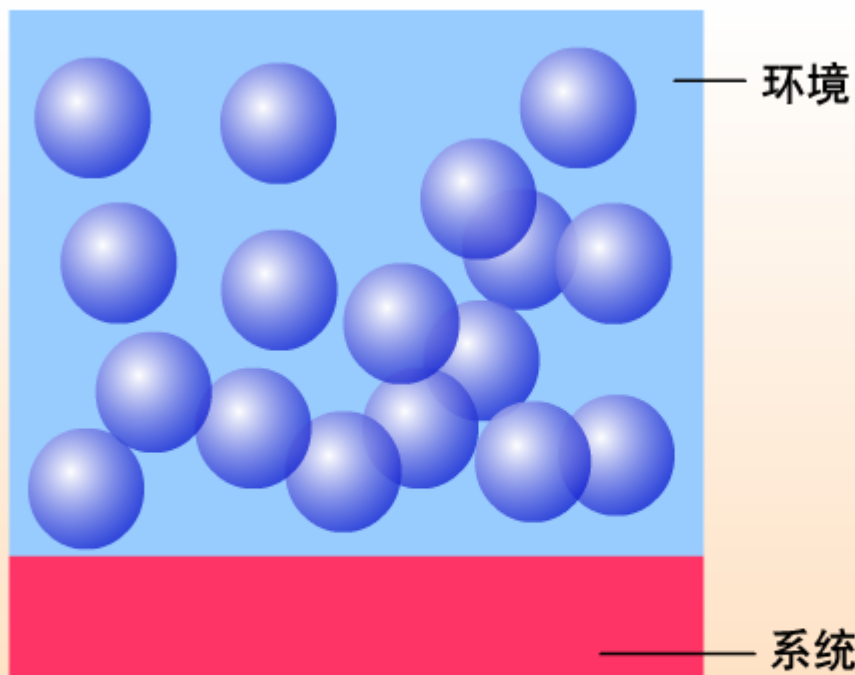


热





# 功是大量质点有序运动传递的能量[J]



体积功





# 自发过程

❖ 人类的经验告诉我们，一切自然界的**过程都是有方向性的**，例如：

- i) 热量总是从高温向低温流动；
- ii) 气体总是从压力大的地方向压力小的地方扩散；
- iii) 电流总是从电位高的地方向电位低的地方流动；
- iv) 过冷液体的“结冰”，过饱和溶液的结晶等；
- v) 混合过程的方向性

■ 这些过程都是可以自动进行的，我们给它们一个名称，叫做“自发过程”——在一定条件下能自动进行的过程。从上述实例我们可以得到一个推论：

推论：

❖ 一切自发过程都是有方向性的，人类经验没有发现哪一个自发过程可以自动地回复原状。



# 决定自发过程的方向和限度的因素

究竟是什么因素决定了自发过程的方向和限度呢？从表面上看，各种不同的过程有着不同的决定因素，例如：

- i) 决定热量流动方向的因素是温度 $T$ ；
- ii) 决定气体流动方向的是压力 $P$ ；
- iii) 决定电流方向的是电位 $V$ ；
- iv) 而决定化学过程和限度的因素是什么呢？

- 有必要找出一个决定一切自发过程的方向和限度的共同因素
- 这个共同因素能决定一切自发过程的方向和限度（包括决定化学过程的方向和限度）。
- 这个共同的因素究竟是什么，就是热力学第二定律所要解决的中心问题。





# 自发变化的共同特征——不可逆性

自发变化是热力学的不可逆过程

1. 摩擦生热
2. 真空膨胀
3. 有限温差热传导
4. 浓度扩散
5. **268K**的水结冰
6. 气体的混合
7. 锌片在硫酸中的置换反应

自发变化的可逆性问题即是否可以使系统和环境完全恢复而不留下任何影响。

一个自发变化发生后，不可能使系统和环境都恢复到原来的状态而不留下任何影响，即自发变化是有方向性的，是不可逆的。这就是一切自发变化的共同特征。

一切自发过程在适当条件下可以对外做功，而非自发过程必须依靠环境消耗功才能进行。**不可逆不意味不能倒转。**



# 不可逆过程

如果用任何曲折复杂的方法都不能使系统和外界完全复原，则原过程为不可逆过程。可逆过程是一种理想的极限，只能接近，绝不能真正达到。因为，实际过程都是以有限的速度进行，且在其中包含摩擦，粘滞，电阻等耗散因素，因此，自然界中真实存在的过程都是按一定方向进行的，都是不可逆的。

理想气体绝热自由膨胀是不可逆的。在隔板被抽去的瞬间，气体聚集在左半部，这是一种非平衡态，此后气体将自动膨胀充满整个容器。最后达到平衡态。其反过程由平衡态回到非平衡态的过程不可能自动发生。

热传导过程是不可逆的。热量总是自动地由高温物体传向低温物体，从而使两物体温度相同，达到热平衡。从未发现其反过程，使两物体温差增大。

不可逆过程不是不能逆向进行，而是说当过程逆向进行时，逆过程在外界留下的痕迹不能将原来正过程的痕迹完全消除。



# 理想气体向真空膨胀

- 这是一个自发过程，在理想气体向真空膨胀时（焦尔实验）

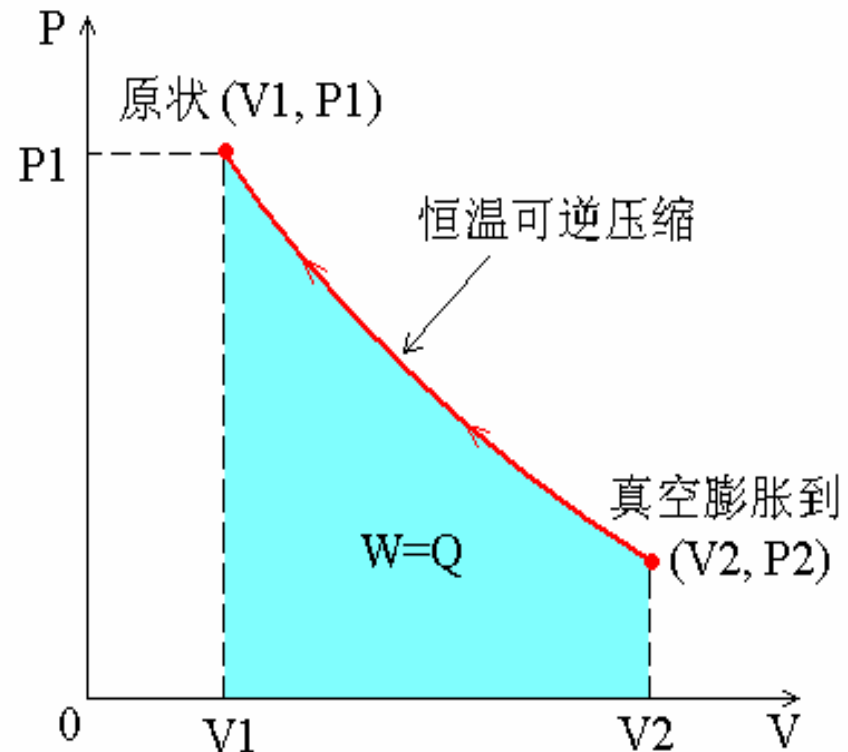
$$W=0, \Delta T=0, \Delta U=0, Q=0$$

- 如果现在让膨胀后的气体回复原状，可以设想经过恒温可逆压缩过程达到这一目的。

当体系回复到原状时，环境中 $W$ 的功变成了 $Q(=W)$ 的热。因此，环境最终能否回复原状（即理想气体向真空膨胀是否能成为可逆过程），就取决于（环境得到的）热能否全部变为功而没有任何其他变化。

如图所示（真空膨胀为非可逆过程，不能在状态图上用实线画出来）。

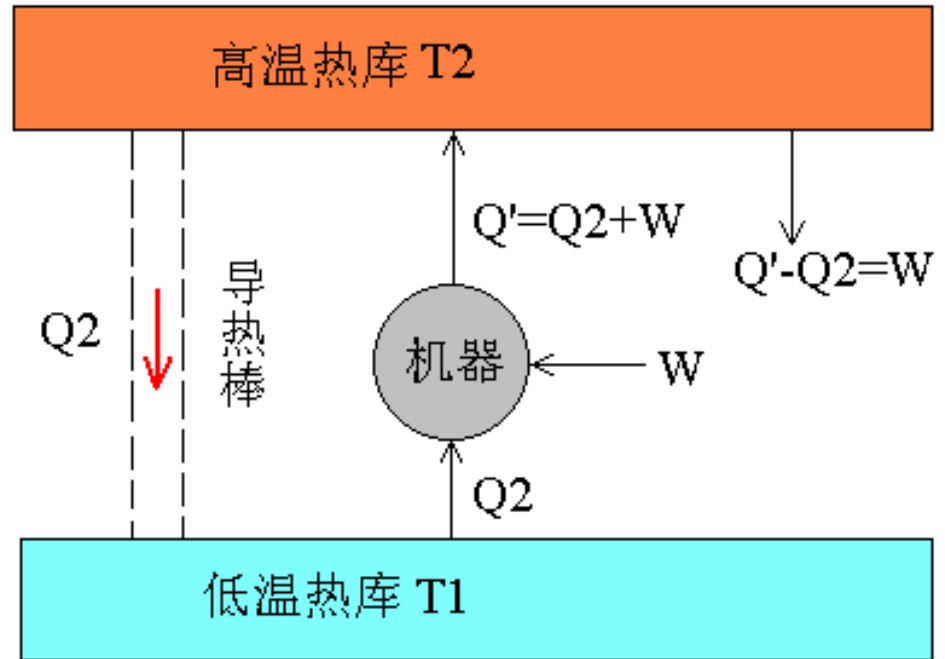
- 在此压缩过程中环境对体系做功  $W (\neq 0)$
- 由于理想气体恒温下内能不变： $\Delta U=0$
- 因此体系同时向环境放热  $Q$ ，并且  $Q=W$





# 热量由高温流向低温

热库的热容量假设为无限大（即有热量流动时不影响热库的温度）。一定时间后，有 $Q_2$ 的热量经导热棒由高温热库 $T_2$ 流向低温热库 $T_1$ ，这是一个自发过程。欲使这 $Q_2$ 的热量重新由低温热库 $T_1$ 取出返流到高温热库 $T_2$ （即让自发过程回复原状），可以设想这样一个过程：通过对一机器（如制冷机、冰箱）做功 $W$ （电功）。此机器就可以从热库 $T_1$ 取出 $Q_2$ 的热量，并有 $Q'$ 的热量送到热库 $T_2$ ，根据热力学第一定律（能量守恒）： $Q' = Q_2 + W$



这时低温热库回复了原状；如果再从高温热库取出 $(Q' - Q_2) = W$ 的热量，则两个热源均回复原状。但此时环境损耗了 $W$ 的功(电功)，而得到了等量的 $(Q' - Q_2) = W$ 的热量。因此，环境最终能否回复原状（即热由高温向低温流动能否成为一可逆过程），取决于(环境得到的)热能否全部变为功而没有任何其他变化。



## 3.2 热力学第二定律

根据人类经验，自发过程都是有方向性的（共同特点），即自发过程不能自动回复原状。考虑如果让一自发过程完全回复原状，而在环境中不留下任何其他变化，需要什么条件？例如  $W \leftrightarrow Q$

各种自发过程的不可逆性反映了一个普遍原理：**热力学第二定律**



**克劳修斯(Clausius)**的说法：“不可能把热从低温物体传到高温物体，而不引起其它变化。”

**开尔文(Kelvin)**的说法：“不可能从单一热源取出热使之完全变为功，而不发生其它的变化。”后来被奥斯特瓦德(**Ostward**)表述为：“**第二类永动机是不可能造成的**”。

**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。

热力学第二定律的两种表述都是指某种过程的不可逆性和单向性，**Clausius**的说法描述了热传导的方向性和不可逆性；**Kelvin**的说法描述了热功转换的方向性和不可逆性。二者是等价的。



# 不可逆性的相互依存

自然界中各种不可逆过程都是相互关联的。即一种宏观过程的不可逆性保证了另一种过程的不可逆性；反之，若一种实际过程的不可逆性消失了，其它实际过程的不可逆性也随之消失。

例如，我们可以由功变热过程的不可逆性推断理想气体自由膨胀的不可逆性：

- (1) 假设理想气体绝热自由膨胀是可逆的，即气体能自动收缩，并称之为 $R$ 过程。
- (2) 设计一个热力学过程，在这个过程中理想气体与单一热源接触，从中吸取热量 $Q$ 进行等温膨胀，从而对外作功 $W$ 。
- (3) 然后通过 $R$ 过程使气体自动收缩回到原体积。

上述循环过程所产生的唯一效果是自单一热源吸热全部用来对外作功，而没有其它影响。这就是说功变热的不可逆性消失了。显然，此结论与功变热是不可逆的事实和观点相违背。故理想气体绝热自由膨胀是可逆的假设是不成立的。

类似的例子不胜枚举，都说明自然界中各种不可逆过程是相互关联的，都可以作为第二定律的一种表述。热力学第二定律可以有多种表述方式。

但不管具体方式如何，第二定律的实质在于指出，一切与热现象有关的实际宏观过程都是不可逆的。第二定律揭示的这一客观规律，向人们指示出实际宏观过程进行的条件和方向。

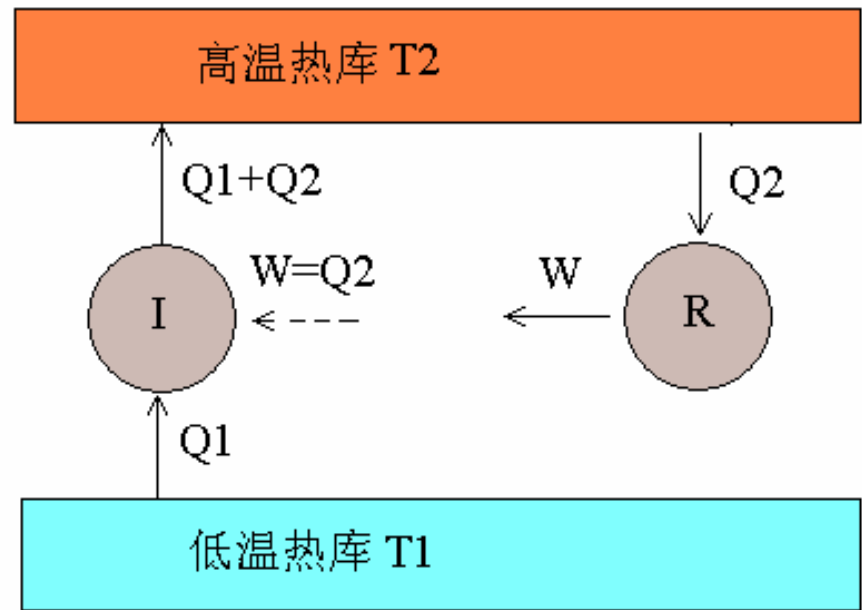


# I. 证明若Kelvin表达不成立，则Clausius表述也不成立

若Kelvin表达不成立，即可用一热机(R)从单一热源( $T_2$ )吸热  $Q_2$  并全部变为功  $W(=Q_2)$  而不发生其他变化(如图)。

再将此功作用于制冷机(I)，使其从低温热源( $T_1$ )吸取  $Q_1$  热量，并向高温热源( $T_2$ )放出热量： $Q_1 + W = Q_1 + Q_2$

这样，环境无功的得失，高温热源得到  $Q_1$ ，低温热源失去  $Q_1$ ，总效果是：热自发地由低温( $T_1$ )流到高温( $T_2$ )而不发生其他变化，即Clausius表述不成立



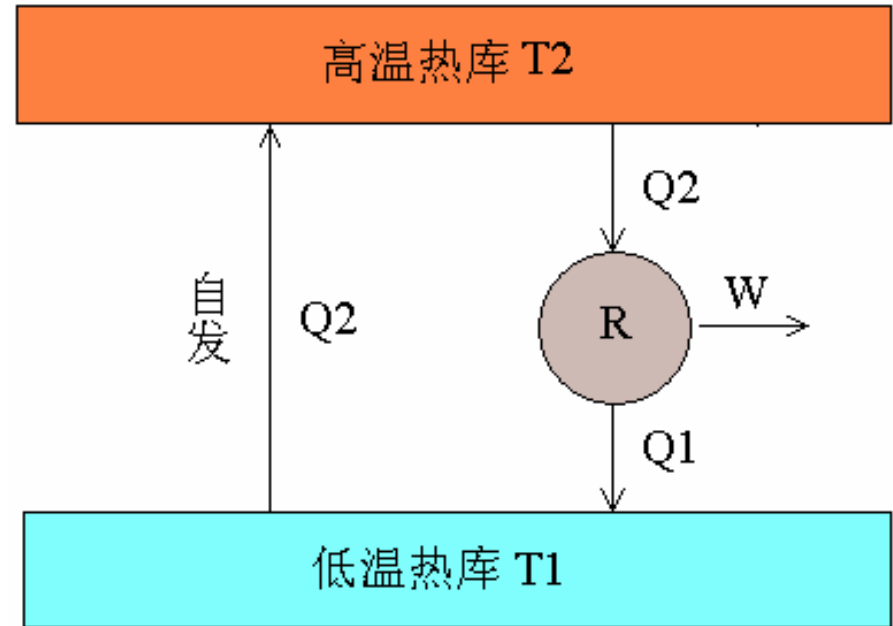


# II. 证明若Clausius表述不成立，则 Kelvin表述不成立

若Clausius表述不成立，即热 ( $Q_2$ ) 可自发地由低温热源 ( $T_1$ ) 流向高温热源 ( $T_2$ )，而不发生其他变化；

在  $T_1$ 、 $T_2$  之间设计一热机  $R$ ，它从高温热源吸热  $Q_2$ ，使其对环境做功  $W$ ，并对低温热源放热  $Q_1$  (如图)；这样，环境得功  $W$ ，高温热源无热量得失，低温热源失热： $Q_2 - Q_1 = W$

即总效果是：从单一热源  $T_1$  吸热 ( $Q_2 - Q_1$ ) 全部变为功 ( $W$ ) 而不发生其他变化，即 Kelvin 表述不成立。







# 关于热力学第二定律表述的几点说明

1. 第二类永动机不同于第一类永动机，它必须服从能量守恒原理，有供给能量的热源，所以**第二类永动机并不违反热力学第一定律**。它究竟能否实现，只有热力学第二定律才能回答。但回答是：“**第二类永动机是不可能存在的。**”其所以不可能存在，也是人类经验的总结。
2. 对热力学第二定律关于“**不能仅从单一热源取出热量变为功而没有任何其他变化**”这一表述的理解，应防止两点混淆：①不是说热不能变成功，而是说不能全部变为功。因为在两个热源之间热量流动时，是可以有一部分热变为功的，但不能把热机吸收的热全部变为功。②应注意的是：热不能全部变成功而**没有任何其他变化**。如理想气体等温膨胀： $\Delta U = 0$ ， $Q = W$ ，恰好是将所吸收的热量全部转变为功；但这时体系的体积有了变化（变大了），若要让它连续不断地工作，就必须压缩体积，这时原先环境得到的功还不够还给体系；所以说，要使热**全部**变为功而**不发生任何其他变化**（包括体系体积变化）是不可能的。
3. 一切自发过程的方向性（不可逆性）最终均可归结为“**热能否全部变为功而没有任何其他变化**”的问题（如前面举的三例），亦即可归结为“**第二类永动机能否成立**”的问题。

# 热力学第二定律的数学表示?



自发过程的不可逆性或单向性不仅决定于系统外部环境，也决定于系统的状态(始态和终态)。因此可以用系统的性质(状态函数)来表征这种特征。这种状态函数就是熵(S)。

# 3.3 Carnot定理

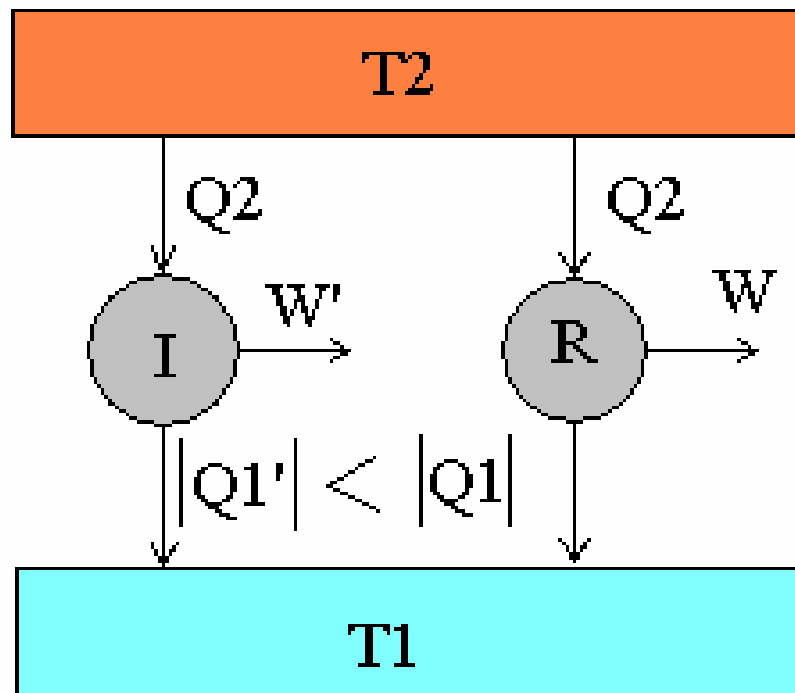


热力学第二定律指出了热功转换存在的限度问题，那么热功转换的效率(热机效率)的极限是什么呢？从Carnot循环可以知道：所有工作在同温热源和同温冷源之间的热机，其效率不可能超过可逆机。

在两个热库  $T_2$ 、 $T_1$  之间有一个卡诺热机  $R$ ，一个任意热机  $I$ ，如果热机  $I$  的效率比卡诺机  $R$  的效率大，则同样从热库  $T_2$  吸取热量  $Q_2$ ，热机  $I$  所作的  $W'$  将大于卡诺机  $R$  所作的功  $W$ ，即  $W' > W$ ，或表达成：

$$\begin{aligned} Q_1' + Q_2 > Q_1 + Q_2 &\Rightarrow Q_1' > Q_1 \\ \because Q_1' < 0, Q_1 < 0 &\quad (\text{体系放热}) \\ \Rightarrow |Q_1'| < |Q_1| \end{aligned}$$

即此任意热机  $I$  的放热量小于卡诺机

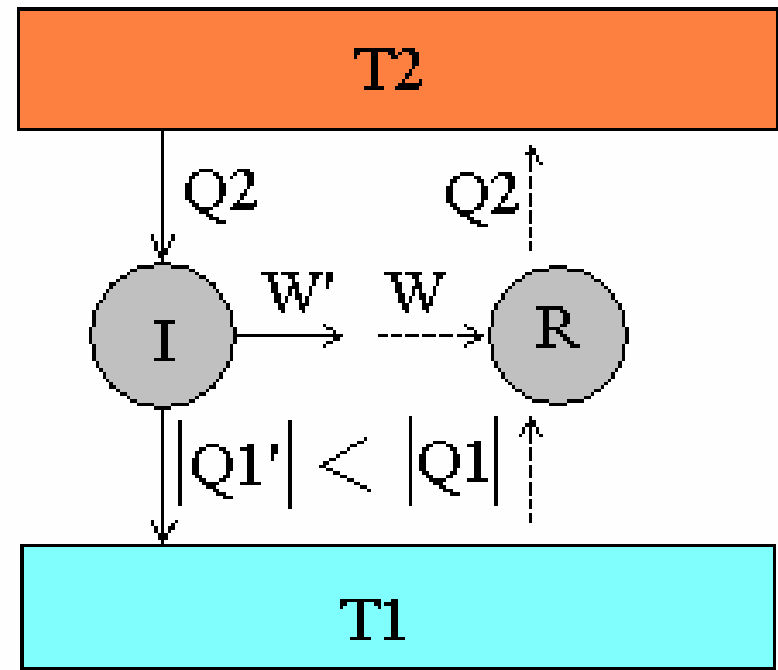




# Carnot定理

现将这两个热机联合起来，组成一个新的热机，这个热机这样工作的：

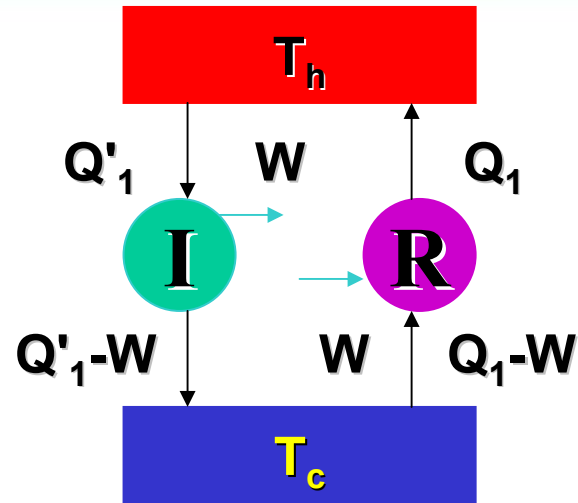
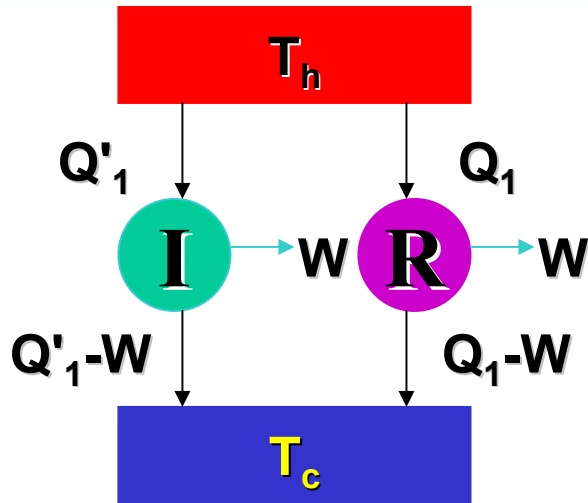
- ① 以热机 I 从热库  $T_2$  吸热  $Q_2$  并做功  $W'$ ，同时有  $|Q_1'|$  的热流入热库  $T_1$ ；
- ② 从  $W'$  的功中取出  $W$  的功 ( $W' > W$ ) 对卡诺机 R 作功。由于 R 是可逆机，所以得到  $W$  的功时就可从热库  $T_1$  吸取  $|Q_1|$  的热量，同时有  $Q_2$  的热量流入热库  $T_2$  (用虚线表示卡诺机反转，制冷机)。
- ③ 总的效果是：热库  $T_2$  没有变化，热库  $T_1$  得热  $|Q_1'|$ ，失热  $|Q_1|$ ，环境总效果为失热： $|Q_1| - |Q_1'|$



环境从热机 I 得功  $W'$ ，从热机 R 失功  $W$ ，环境总效果为得功： $W' - W$

显然： $|Q_1| - |Q_1'| = W' - W$  (第一定律) 即：热库  $T_1$  所失去的热全部变为功，除此以外，没有任何其它变化，这就构成了第二类永动机，与热力第二定律相矛盾。

# Carnot定理



$$\eta_I = \frac{W}{Q'_1} \quad \eta_R = \frac{W}{Q_1}$$

$$\eta_I > \eta_R \Rightarrow \frac{W}{Q'_1} > \frac{W}{Q_1} \Rightarrow Q'_1 < Q_1$$

$$T_c \quad (Q_1 - W) - (Q'_1 - W) = (Q_1 - Q'_1) > 0$$

$$T_h \quad (Q_1 - Q'_1) > 0$$

$$T_c \xrightarrow{Q_1 - Q'_1} T_h \xrightarrow{\times} \eta_I > \eta_R$$

$$\eta_I \leq \eta_R$$



# Carnot定理

◆因此，最初的假设 $\eta_I > \eta_R$ 不成立。热机 I 的效率不可能比卡诺机 R 的效率大。

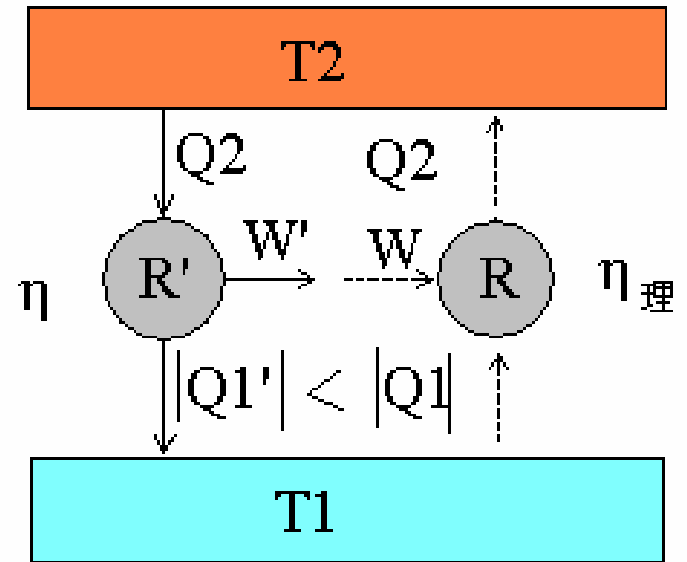
即： $\eta_I \leq \eta_R$

通常不可逆的卡诺循环或其它循环热机效率均小于可逆卡诺循环（简称卡诺循环热机）

注意：

- ✓ 由于 R 是可逆机，所以反转 R 后  $Q_1$ 、 $Q_2$ 、 $W$  大小不变，仅符号改变。
- ✓ 而若反转任意（不可逆）热机 I，其  $Q_1$ 、 $Q_2$ 、 $W$  大小会改变，在上述反证法中不能采用。

根据Carnot定理，有推论“所有工作在同温热源和同温冷源之间的可逆热机，其效率都相等”。



以 $R'$ 带动 $R$ ，有 $\eta' \leq \eta$ ，反之，以 $R$ 带动 $R'$ ，有 $\eta \leq \eta'$ 。同时满足，则 $\eta = \eta'$ 。即不论工作物质，只要是可逆机在两个同温热源间工作，热机效率相等。

# Carnot定理的意义



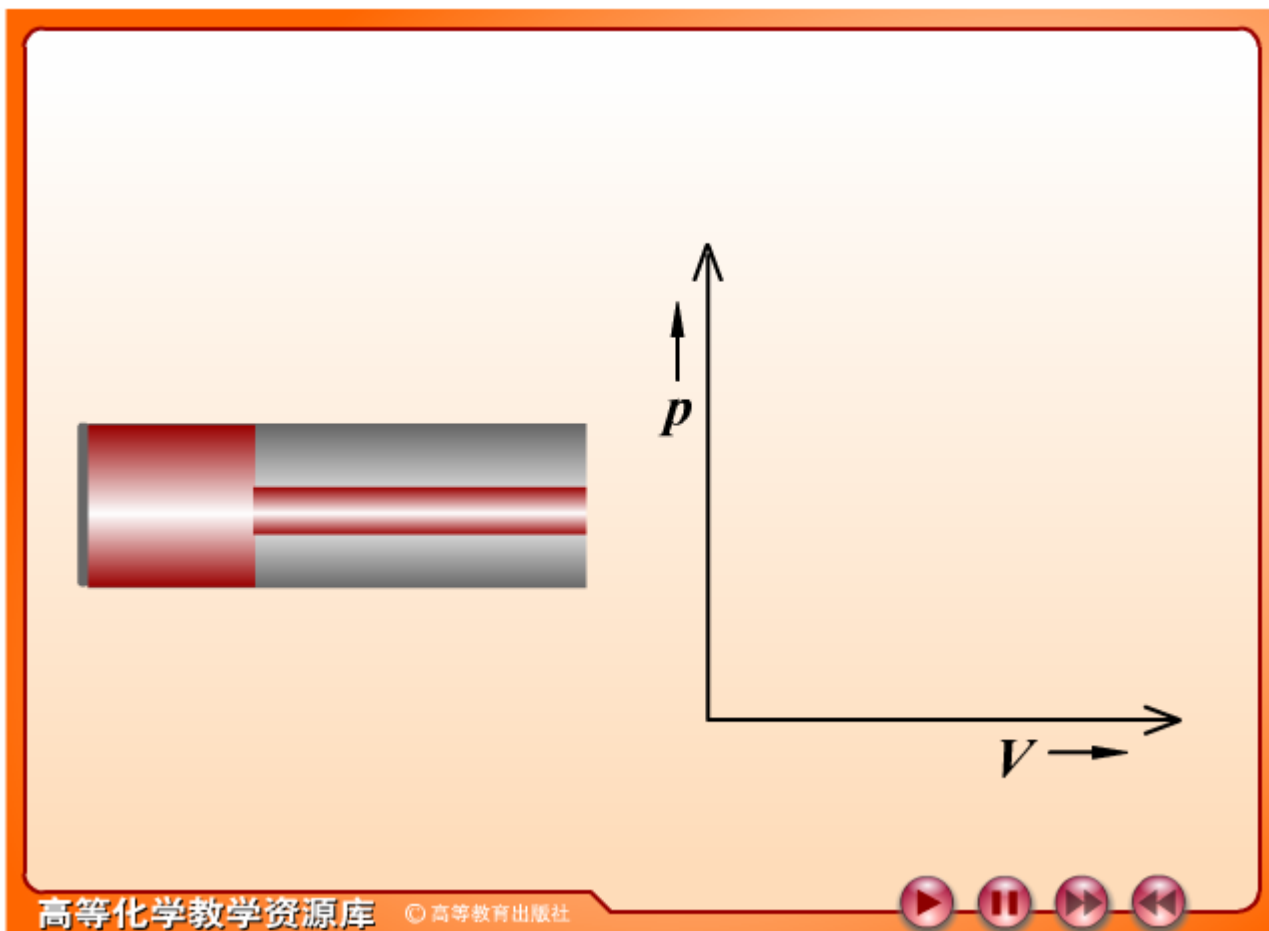
**卡诺定理**：所有工作于同温热源和同温冷源之间的热机，其效率都不能超过可逆机，即可逆机的效率最大。

**卡诺定理推论**：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，即与热机的工作物质无关。

**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。



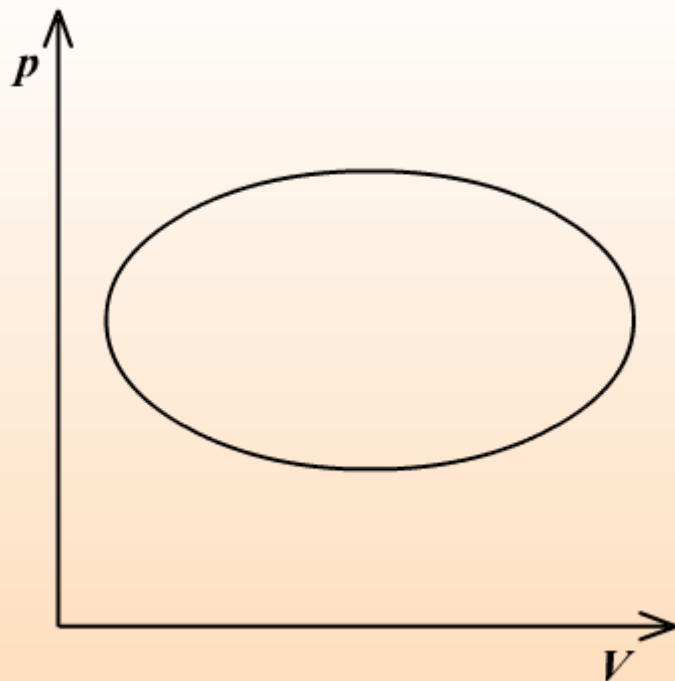
# 卡诺循环







# 任意可逆循环



任意可逆循环





## 3.4 熵的概念

从卡诺循环得到的结论

$$\eta = \frac{-W}{Q_h} = \frac{Q_h + Q_c}{Q_h} = \frac{T_h - T_c}{T_h}$$

$$1 + \frac{Q_c}{Q_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad \frac{Q_c}{T_c} = -\frac{Q_h}{T_h} \quad \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_h}{T_h} = 0$$

即卡诺循环中，热效应与温度商值的加和等于零。



# 任意可逆循环的热温商

任意可逆循环热温商的加和等于零

(1) 在如图所示的任意可逆循环的曲线上取很靠近的**PQ**过程；

(2) 通过**P**，**Q**点分别作**RS**和**TU**两条可逆绝热膨胀线，

(3) 在**P**，**Q**之间通过**O**点作等温可逆膨胀线**VW**，使两个三角形**PVO**和**OWQ**的面积相等，

这样使**PQ**过程与**PVOWQ**过程所作的功相同。同理，对**MN**过程作相同处理，使**MXO'YN**折线所经过过程作的功与**MN**过程相同。**VWYX**就构成了一个卡诺循环。（与**PQNM**环程同功）

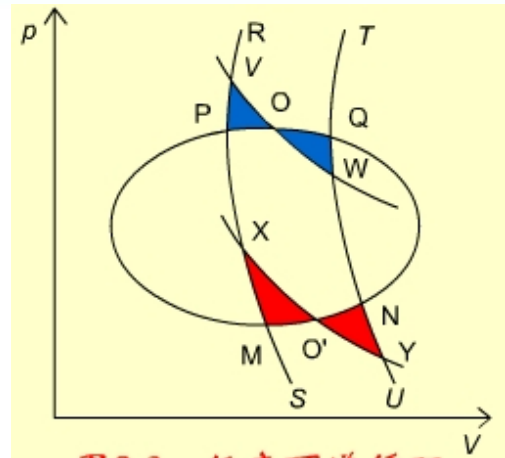


图2.3 任意可逆循环

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

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



# 任意可逆循环的热温商

用相同的方法把任意可逆循环分成许多首尾连接的小卡诺循环，前一个循环的等温可逆膨胀线就是下一个循环的绝热可逆压缩线，如图所示的虚线部分，这样两个过程的功恰好抵消。从而使众多小卡诺循环的总效应与任意可逆循环的封闭曲线相当，所以任意可逆循环的热温商的加和等于零，或它的环程积分等于零。

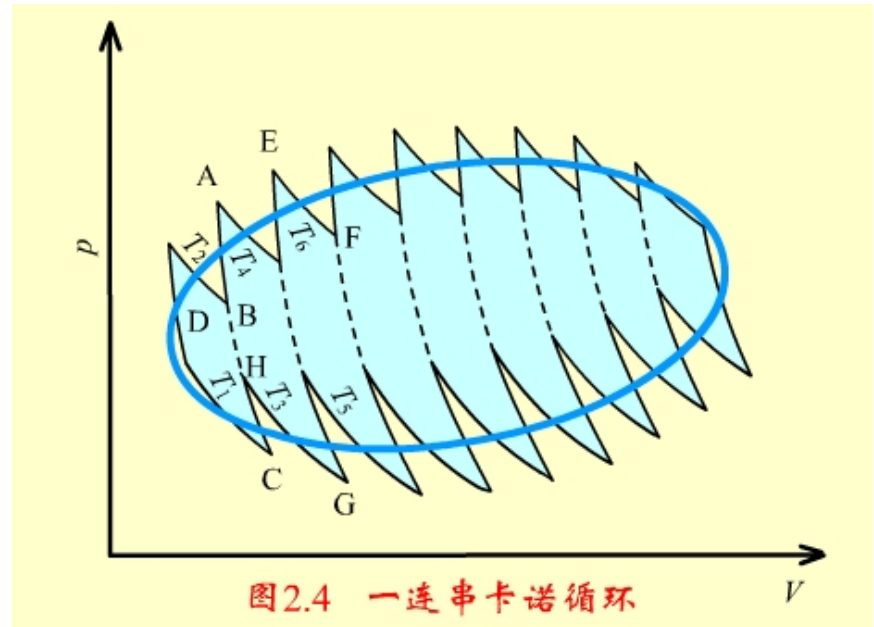


图2.4 一连串卡诺循环

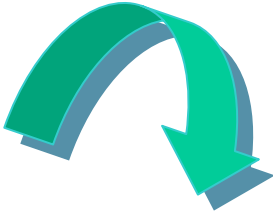
在每一个微循环中： $\delta Q_i/T_i + \delta Q_j/T_j = 0$ ；将所有循环的热温商相加，即为曲折线循环过程的热温商之和。

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



# 可逆循环的热温商

当每一个卡诺微循环均趋于无限小时，闭合曲折线与闭合曲线**ABA**趋于重合，上式演变为：

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


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

任意可逆循环过程的热温商的闭合曲线积分为零。



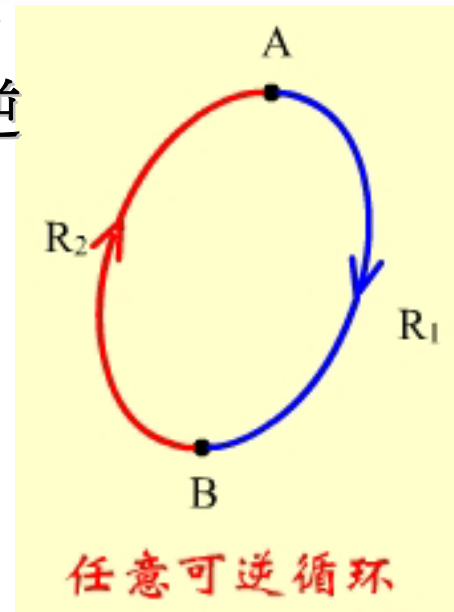
# 可逆过程的热温商

用一闭合曲线代表任意可逆循环。在曲线上任意取**A**，**B**两点，把循环分成**A→B**和**B→A**两个可逆过程。根据任意可逆循环热温商的公式：

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

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

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



说明任意可逆过程的热温商的值决定于始终状态，而与可逆途径无关，**这个热温商具有状态函数的性质。**

# 熵 Entropy



**Clausius**根据可逆过程的热温商值决定于始终态而与可逆过程无关这一事实定义了“熵”这个函数，用符号“**S**”表示，单位为：**J·K<sup>-1</sup>**  
设始、终态**A**，**B**的熵分别为**S<sub>A</sub>**和**S<sub>B</sub>**，则：

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

对微小变化  $dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_R \quad \Delta S - \sum_i \left(\frac{\delta Q_i}{T_i}\right)_R = 0$

这几个熵变的计算式习惯上称为熵的定义式，即熵的变化值可用可逆过程的热温商值来衡量。

## 3.5 Clausius不等式与熵增加原理



Clausius不等式——热力学第二定律的数学表达式

熵增加原理





## 3.5 Clausius不等式与熵增加原理

热力学能和焓是系统的性质，但需凭借系统与环境间的热量和功的交换，从外界变化来推断系统的**U**和**H**的变化。熵也一样，需从系统可逆变化过程的热温商来衡量。那么对于不可逆过程的热温商是怎样的呢？

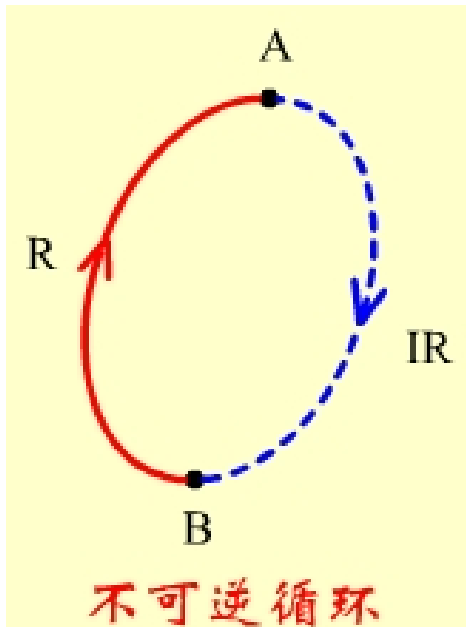


# Clausius不等式——热力学第二定律的数学表达式

设温度相同的两个高、低温热源间有一个可逆机和一个不可逆机

$$\eta_{IR} = \frac{Q_h + Q_c}{Q_h} = 1 + \frac{Q_c}{Q_h} \quad \eta_R = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h} \quad \eta_{IR} < \eta_R \quad \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_h}{T_h} < 0$$

推广为与多个热源接触的任意不可逆过程  $(\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i})_{IR} < 0$



设有一个循环，**A→B**为不可逆过程，**B→A**为可逆过程，整个循环为不可逆循环。

$$(\sum_i \frac{\delta Q}{T})_{IR, A \rightarrow B} + \int_B^A (\frac{\delta Q}{T})_R < 0 \quad \int_B^A (\frac{\delta Q}{T})_R = S_A - S_B$$

$$S_B - S_A > (\sum_i \frac{\delta Q}{T})_{IR, A \rightarrow B} \quad \Delta S_{A \rightarrow B} - (\sum_i \frac{\delta Q}{T})_{IR, A \rightarrow B} > 0$$

$$\Delta S_{A \rightarrow B} - (\sum_i \frac{\delta Q}{T})_{R, A \rightarrow B} = 0$$

两式合并得 **Clausius** 不等式

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



# Clausius不等式

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

$\delta Q$ 是实际过程的热效应， $T$ 是环境温度。若是不可逆过程，用“ $>$ ”号，可逆过程用“ $=$ ”号，这时环境与体系温度相同。

对于微小变化

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

这些都称为 **Clausius** 不等式，也是热力学第二定律的最普遍的数学表示

$$S_B - S_A > \left( \sum_i \frac{\delta Q}{T} \right)_{I, A \rightarrow B}$$

$Q$ 表示体系的热效应， $T$ 表示什么的温度呢？事实上，此式由卡诺循环推得，而卡诺循环中的 $T$ 是指热库的温度即产生 $\delta Q$ 的热效应时恒温环境的温度，而非体系温度。可逆过程中，卡诺循环恒温过程体系温度与热库（环境）温度相同；而绝热可逆过程对热温商无贡献；故上式中的 $T$ 可以用体系的温度代替。对于不可逆过程， $T$ 只能是热库（即环境）的温度。从另一角度看，不可逆过程中，体系处于非平衡状态， $T_{\text{体}}$ 也无实际意义。

系统经由不可逆过程的热温商的累加和总是小于系统的熵变。熵是状态函数，当始终态一定时， $\Delta S$ 有定值，(不可逆循环的 $\Delta S=0$ )其数值须由可逆过程的热温商求得。对于任意的不可逆过程在始终态确定后， $\Delta S$ 有定值，只是过程的热温商不能用以求算 $\Delta S$ 。须在始终态间设计可逆过程来计算。



# 熵增加原理

对于绝热体系， $\delta Q=0$ ，所以**Clausius** 不等式为： $dS \geq 0$ ， $\Delta S \geq 0$ ；不等号表示不可逆，等号表示可逆。即在绝热系统中，只能发生 $\Delta S \geq 0$ 的变化。在绝热可逆过程中，系统的熵不变；在绝热不可逆过程中，系统的熵增加，**绝热系统不可能发生 $\Delta S < 0$ 的变化**。或者说，在绝热条件下，趋向于平衡的过程使系统的熵增加——**熵增加原理**。由此推广到隔离系统：**一个隔离系统的熵永不减少**。对于隔离系统，如果系统发生不可逆变化，必定是自发的。**因此可以用式  $dS_{iso} \geq 0$  来判断自发变化的方向性**。如果将环境和系统包括在一起作为隔离系统，则有 $dS_{iso} = dS_{sys} + dS_{sur} \geq 0$ 。等号表示可逆过程的熵变，系统达到平衡态时任何过程都是可逆的，不可能再进行自发过程；即自发过程都是由非平衡态趋向平衡态，到达平衡态时熵函数达到最大值，即一个自发过程的**限度**。自发不可逆过程进行的限度以熵函数达到最大值为准则，过程中熵的差值可以表征系统接近平衡态的程度，或偏离平衡态的程度。



# 熵

- ✓ 熵是系统的状态函数，是容量性质。熵变量  $\Delta S_{A \rightarrow B}$  是状态函数  $S$  的变量，只取决于始 (A)、终 (B) 态，与变化途径无关。即  $\Delta S_{A \rightarrow B}$  的大小与实际过程是否可逆无关，即使  $A \rightarrow B$  是不可逆过程，其熵变量也是此该值。熵变量  $\Delta S_{A \rightarrow B}$  值刚好与  $A \rightarrow B$  可逆过程的热温商相等。
- ✓ 可以用 **Clausius** 不等式来判别过程的可逆性。
- ✓ 绝热可逆过程中，系统的熵不变；绝热不可逆过程向熵增加的方向进行，到达平衡时，熵最大。
- ✓ 隔离系统中，一切自发(不可逆)过程都引起熵增加，若系统达平衡态，则其中任何过程都是可逆的。

## 3.6 热力学基本方程与T-S图



热力学基本方程——热力学第一定律和  
第二定律的联合公式

T-S图及应用

# 热力学基本方程——热力学第一定律 和第二定律的联合公式



$$dS = \frac{\delta Q_R}{T} \quad dU = \delta Q_R + \delta W$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$TdS = dU + pdV \quad \text{热力学基本方程式}$$

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

$$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T} \quad T = \left( \frac{\partial U}{\partial S} \right)_V \quad \text{温度的宏观定义}$$

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U = \frac{p}{T} \quad p = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_U$$



# T-S图及应用

**T-S图** 以**T**为纵坐标、**S**为横坐标所作的表示热力学过程的图称为**T-S图**，或称为温-熵图。

**T-S图**的用处：

(1)体系从状态**A**到状态**B**,在**T-S**图上曲线**AB**下的面积就等于体系在该过程中的热效应，一目了然。

(2)容易计算热机循环时的效率图中**ABCD**表示任一可逆循环。**ABC**是吸热过程，所吸之热等于**ABC**曲线下的面积；**CDA**是放热过程，所放之热等于**CDA**曲线下的面积。热机所作的功**W**为闭合曲线**ABCD**所围的面积。

$$\text{循环热机的效率} = \frac{\text{ABCD的面积}}{\text{ABC曲线下的面积}}$$

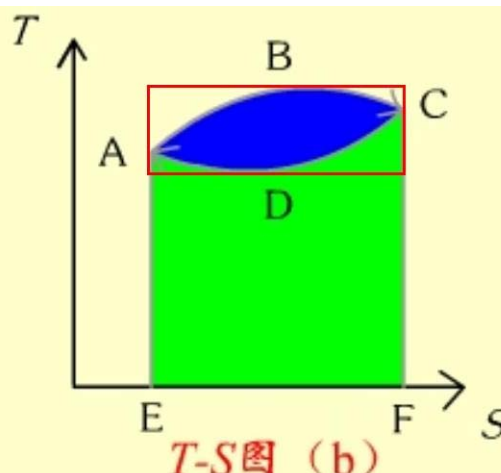
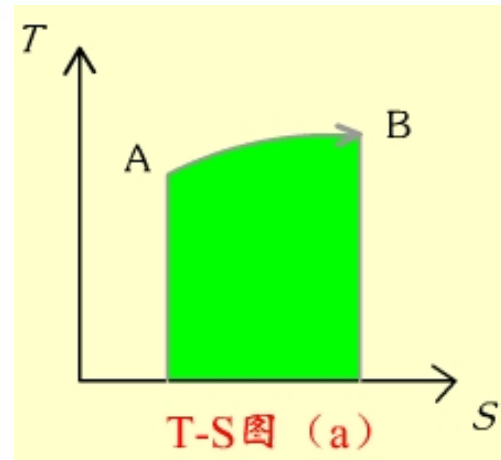
$$dS = \frac{\delta Q_R}{T} \quad Q_R = \int C dT$$

$$Q_R = \int T dS = T(S_2 - S_1)$$

(1)既显示体系所作的功，又显示体系所吸取或释放的热量。**p-V**图只能显示所作的功。

(2)既可用于等温过程，也可用于变温过程来计算体系可逆过程的热效应；而根据热容计算热效应不适用于等温过程。

(3)图中红色矩形是**Carnot**循环，表明任意循环热机效率不可能大于同温间**Carnot**循环





# 3.7 熵变的计算



等温过程中熵的变化值

非等温过程中的熵变

化学过程的熵变

环境的熵变



## 3.7 熵变的计算

熵是状态函数，因此当确定始终态后，熵变和途径无关。但使用热温商来计算时，如果是不可逆过程，应设计可逆过程来计算。



# 等温过程中熵的变化值

## 1) 理想气体等温可逆变化(简单过程)

$$\Delta U = 0 \quad Q_R = -W_{\max} \quad \therefore \Delta S = \frac{Q_R}{T} = \frac{-W_{\max}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

## 2) 等温等压可逆相变

$$\Delta S(\text{相变}) = \frac{\Delta H(\text{相变})}{T(\text{相变})}$$

## 3) 理想气体等温等压混合过程，符合分体积定律

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

相当于每种组分经过过程1中体积膨胀后的总熵变



例：在**273 K**时，将一个**22.4dm<sup>3</sup>**的盒子用隔板一分为二，一边放**0.5molO<sub>2</sub>(g)**，另一边放**0.5molN<sub>2</sub>(g)**.求抽去隔板后，两种气体混合过程的熵变？

➤ 混合过程相当于每个组分在等温下从**11.2dm<sup>3</sup>**膨胀到**22.4dm<sup>3</sup>**

$$\Delta S(\text{O}_2) = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 0.5 R \ln \frac{22.4}{11.2} \qquad \Delta S(\text{N}_2) = 0.5 R \ln \frac{22.4}{11.2}$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = \Delta S(\text{O}_2) + \Delta S(\text{N}_2) = R \ln \frac{22.4}{11.2} = R \ln 2$$

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{mix}} S &= -R \sum_B n_B \ln x_B \\ &= -R \left[ n(\text{O}_2) \ln \frac{1}{2} + n(\text{N}_2) \ln \frac{1}{2} \right] \\ &= R \ln 2 \end{aligned}$$



# 非等温过程中的熵变

❖ 物质的量一定的可逆等容、变温过程

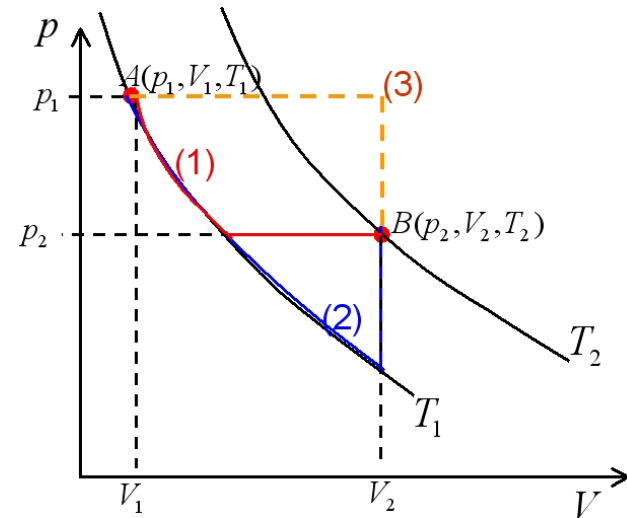
$$\delta Q_R = C_V dT, dS = \frac{C_V dT}{T} \therefore \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m}}{T} dT$$

❖ 物质的量一定的可逆等压、变温过程

$$\delta Q_R = C_p dT, dS = \frac{C_p dT}{T} \therefore \Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}}{T} dT$$

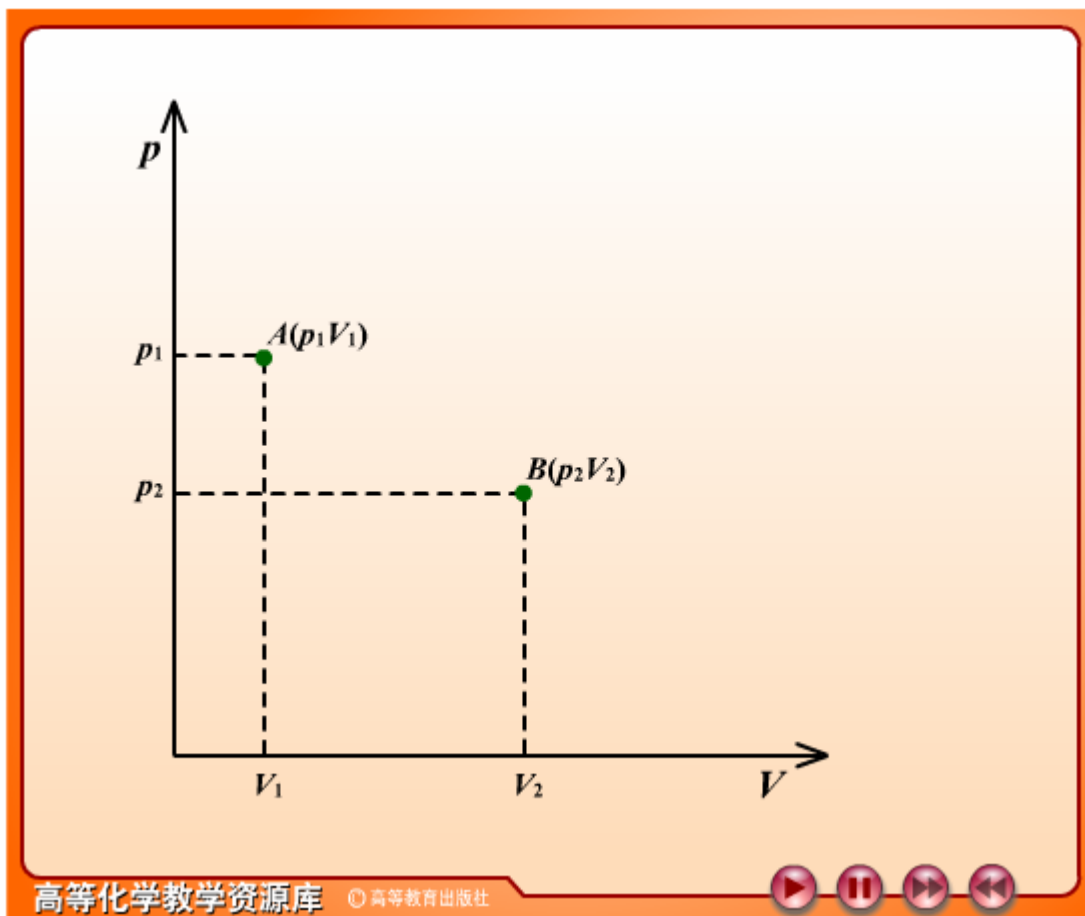
❖ 物质的量一定从A(T<sub>1</sub>, p<sub>1</sub>, V<sub>1</sub>)到B(T<sub>2</sub>, p<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>)的过程。这种情况一步无法计算，要分两步计算，有三种分步方法：

1. 先等温后等容  $\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m}}{T} dT$
2. 先等温后等压  $\Delta S = nR \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}}{T} dT$
3. 先等压后等容  $\Delta S = nC_{p,m} \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + nC_{V,m} \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right)$





# 非等温过程中的熵变





# 非等温过程中的熵变

❖ 没有相变的两个恒温热源之间的热传导

$$\Delta S = \Delta S(T_1) + \Delta S(T_2) = Q \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

❖ 没有相变的两个变温物体之间的热传导，首先要求出终态温度**T**

$$T = \frac{(C_1 T_1 + C_2 T_2)}{C_1 + C_2}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_1 \ln \frac{T}{T_1} + C_2 \ln \frac{T}{T_2}$$



# 化学过程的熵变

- ❖ 在标准压力下，**298.15 K**时，各物质**标准摩尔熵值可查表**。根据化学反应计量方程，计算反应进度为**1 mol**时的熵变值。

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

- ❖ 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：

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





# 化学过程的熵变

- ❖ 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

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

- ❖ 从可逆电池的热效应或从电动势随温度的变化率求电池反应的熵变

$$\Delta_r S_m = \frac{Q_R}{T}$$

$$\Delta_r S_m = zF \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$$



# 环境的熵变

- ❖ 任何可逆变化时环境的熵变

$$dS(\text{环}) = \delta Q_{\text{R}}(\text{环}) / T(\text{环})$$

- ❖ 体系的热效应可能是不可逆的，但由于环境很大，对环境可看作是可逆热效应

$$dS(\text{环}) = -\delta Q(\text{体系}) / T(\text{环})$$

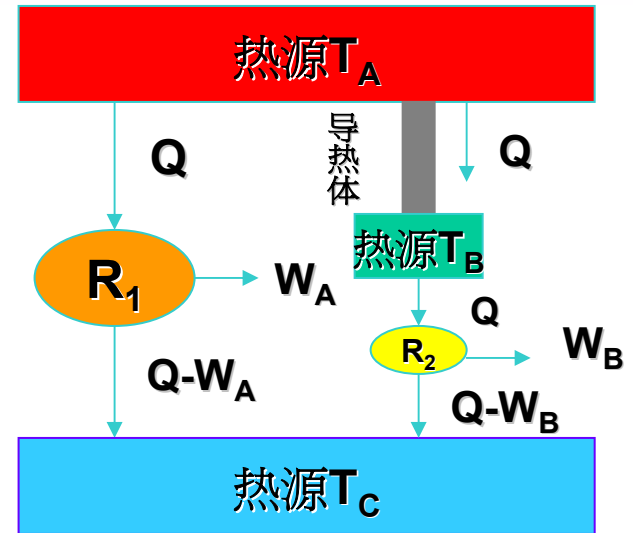


# 3.8 熵和能量退降

$$W_A = Q \left( 1 - \frac{T_C}{T_A} \right) = Q - Q \frac{T_C}{T_A}$$

$$W_B = Q \left( 1 - \frac{T_C}{T_B} \right) = Q - Q \frac{T_C}{T_B}$$

$$W_A - W_B = QT_C \left( \frac{1}{T_B} - \frac{1}{T_A} \right) = T_C \left( \frac{Q}{T_B} - \frac{Q}{T_A} \right) = T_C \Delta S > 0$$



同样的热量在高温热源比在低温热源可以多做功，这种能量的贬值源于不可逆过程如热传导过程中的熵增大，系统能量的一部分丧失做功的能力，即能量的退降。能量的退降是发生了不可逆过程的结果。可以证明，不可逆过程的进行，总要引起能量的退降，而且能量退降的数值  $E_d$  和不可逆过程的熵的增加  $\Delta S$  成正比。可以证明， $E_d = T_0 \Delta S$ ，能量退降的数值  $E_d$  等于熵的增量  $\Delta S$  与可能利用的最冷的热源的温度  $T_0$  的乘积。由于自然界中所有的实际过程都是不可逆的，这些不可逆过程的不断进行，将使能量不断变为不能做功的形式。能量虽然是守恒的，但是越来越多地不能被用来做功了。这是自然过程的不可逆性，亦即熵增加的一个直接后果。



# 与熵增加原理有关的几个问题

## 时间之矢

在力学中，时间是一种独立存在且均匀流逝着的东西，并将它作为描述物体运动的一个参量。相对论虽揭示了时空的相对性和统一性，以及时空与物质运动的关系，但依旧没有触及时间的本质。力学规律具有时间反演对称性，即从力学规律看，过去和未来并无区别。由于一切宏观运动都伴随着热现象，一切实际过程都不可逆地向着使系统沿着熵增大的方向进行。熵的增大（无序度增大）给出了一个不可逆过程中的时间箭头，将过去和未来区分开。熵成为自发过程演变的指示器——时间之矢。



# 与熵增加原理有关的几个问题

## 能量退降(degradation of energy)

力学认为，能量是做功的本领。机械能、电磁能这些有序的能量是能够完全转化为功的。但一个系统的内能是无序能量，也称为热能，根据热力学第二定律，热能不能完全全部转化为功。可见，从做功的角度来看，能量的品质有高有低。

例如，热源温度愈高它所输出的热能转变为功的潜力就愈大，即较高温度的热能有较高的品质。当热量从高温热源不可逆的传到低温热源时，尽管能量在数量上守恒，但能量品质降低。

自由膨胀从集中到分散，功变热从有序到无序，都是熵增加的过程。热量从高温物体传到低温物体，熵增加意味着能量的品质降低，意味着能量的分散和退降！

一切不可逆过程实际上都是能量品质降低的过程，热力学第二定律提供了估计能量品质的方法。

熵的增加是能量退化的量度。



# 与熵增加原理有关的几个问题

## 有序与无序

孤立系统内所发生的过程的方向就是熵增加的方向，而熵又是系统内分子运动无序程度的度量。因此在孤立系统内所发生的自发过程中，分子运动总是从有序转变为无序。

是否有可能使一个系统中分子的运动从无序变为有序呢？这是可能的。这样的系统必须是非孤立的，能够得到外界的帮助。在自然界中，普遍存在着从无序到有序转化的自组织现象。可以说，在自然界中从无序到有序转变的现象与从有序到无序转化的现象一样，同样普遍地存在。

生物体是高度有序的，通过呼吸、进食、排泄等活动，不断与周围环境交换物质与能量，以保持生命体的高度有序。

薛定谔曾这样描述生命的热力学过程：

“一个生命有机体.....要摆脱死亡，唯一的办法就是从环境里不断吸收负熵，负熵是十分积极的东西，有机体就是依赖负熵为生的”



# 与熵增加原理有关的几个问题

## “热寂说”

能将熵增原理用于整个宇宙吗？在历史上克劳修斯曾将热力学定律总结为：宇宙的能量为一常数；宇宙的熵将趋于极大。他断言：“如果宇宙最后达到了熵极大的状态，那么任何变化都不会发生了，这时宇宙将进入一个死寂的永恒状态中。”这就是著名的“热寂说”。由于这是一个在有限的时间和空间内无法通过观测来验证的问题，所以“热寂说”一直是令许多科学家困惑的一个难题。

人们已了解到今天的宇宙一直处于膨胀之中，宇宙所处于的状态显然是远离平衡的；同时在宇宙中万有引力定律起着重要作用，引力系统是具有负热容的不稳定系统，它没有平衡态。所以，不能将通常的热力学第二定律应用到宇宙上。膨胀的宇宙和负热容的引力系统冰释了“热寂说”的疑团。

# 3.9 热力学第二定律的本质和熵的统计意义



热力学第二定律的本质

熵和热力学概率的关系——Boltzmann公式



# 3.9 热力学第二定律的本质和熵的统计意义

## 热力学第二定律的本质

经典热力学是唯象热力学，因此从微观的角度应用统计的方法可以更深刻理解热力学第二定律的本质。

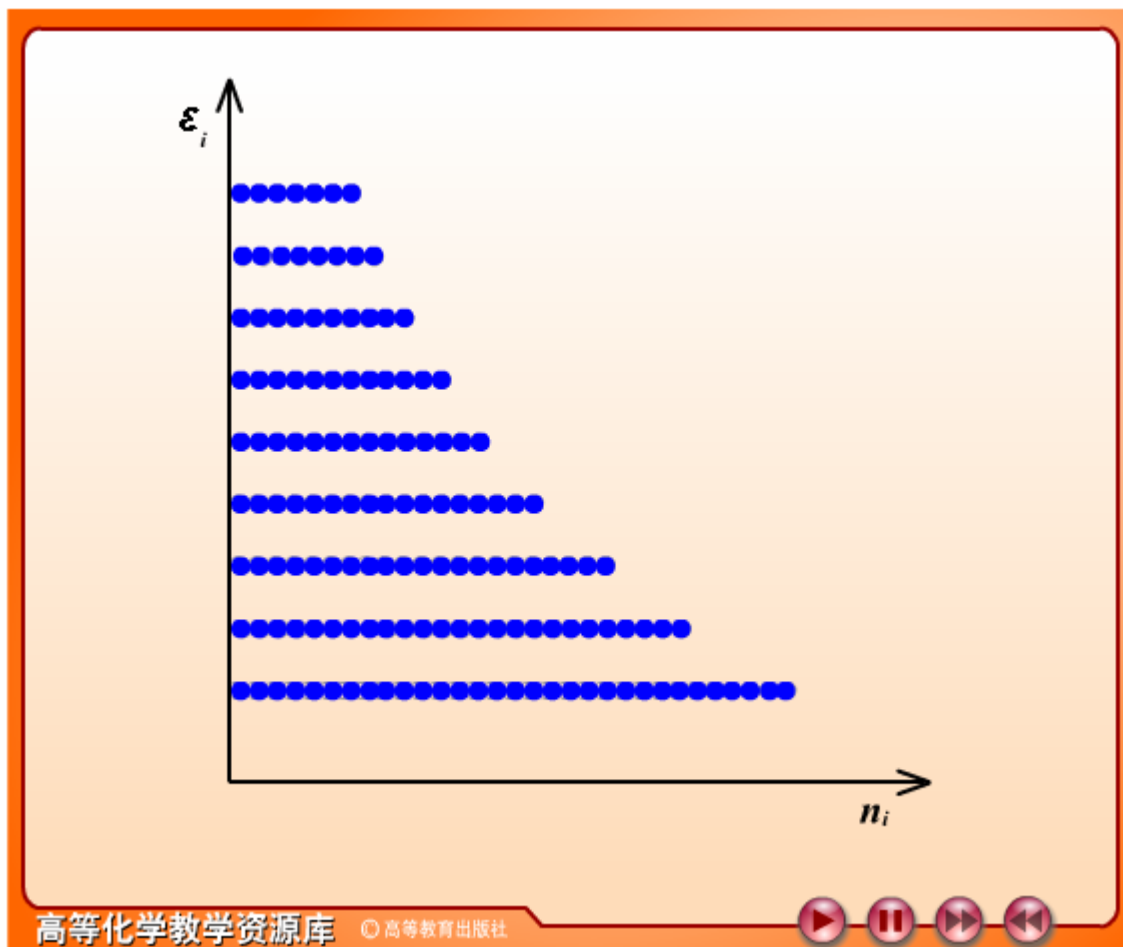
❖ **热与功转换的不可逆性** 热是分子**混乱运动**的一种表现，而**功**是分子**有序运动**的结果。**功转变成热**是从规则运动转化为不规则运动，混乱度增加，是**自发**的过程；而要将无序运动的**热转化为有序运动的功就不可能自动发生**。

❖ **气体混合过程的不可逆性** 将 $N_2$ 和 $O_2$ 放在一盒内隔板的两边(这是宏观可分辨状态)，抽去隔板， $N_2$ 和 $O_2$ 自动混合，直至平衡即均匀分布，这是宏观不可分辨状态。即是**混乱度增加**的过程，也是熵增加的过程，是**自发**的过程，其逆过程决不会自动发生。

❖ **热传导过程的不可逆性** 处于**高温**时的体系，分布在**高能级**上的分子数较集中；而处于**低温**时的体系，分子较多地**集中在低能级上**。当热从高温物体传入低温物体时，两物体各能级上分布的分子数都将改变，总的分子分布的**花样数增加**，是一个**自发**过程，而逆过程不可能自动发生。



# 热和功的微观说明





# 热力学第二定律的本质

热力学第二定律指出，凡是自发的过程都是不可逆的，而一切不可逆过程都可以归结为热转换为功的不可逆性。从以上几个不可逆过程的例子可以看出，一切不可逆过程都是向混乱度增加的方向进行，而熵函数可以作为体系混乱度的一种量度，这就是热力学第二定律所阐明的不可逆过程的本质。



# 熵和热力学概率的关系—— Boltzmann公式

热力学概率就是实现某种宏观状态的微观状态数，通常用 $\Omega$ 表示。数学概率是热力学概率与总的微观状态数之比。

宏观态	微观态	微观态数					
		1					
					4		
							6
					4		
		1					



# 热力学概率和数学概率

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。

分配方式

分配微观状态数

$$(4, 0)$$

$$\Omega(4, 0) = C_4^4 = 1$$

$$(3, 1)$$

$$\Omega(3, 1) = C_4^3 = 4$$

$$(2, 2)$$

$$\Omega(2, 2) = C_4^2 = 6$$

$$(1, 3)$$

$$\Omega(1, 3) = C_4^1 = 4$$

$$(0, 4)$$

$$\Omega(0, 4) = C_4^0 = 1$$

其中，**均匀分布的热力学概率 $\Omega(2,2)$ 最大，为6**。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**，这相当于均匀分布。**数学概率的数值总是从0→1**。



# 热力学概率和数学概率

热力学概率( $\Omega$ )是实现某种状态的微观状态数，状态的数学概率( $P$ )等于状态的热力学概率除以在该情况下所有可能的微观状态总和

$$P = \frac{\Omega}{\sum \Omega}$$

数学概率总是从 $0 \rightarrow 1$ ，而热力学概率是个很大的数，随着分子数目增加，均匀分布的热力学概率比不均匀分布的热力学概率要大得多。

自发变化总是向热力学概率大的方向进行，宏观状态是大量微观状态的平均。

从分子微观的角度看，与气体自由膨胀相反的过程，即分子集中的过程，从理论上讲并非不可能，只是当分子数目很多时，这个过程出现的机会微乎其微，在宏观上观察不到。因此过程的方向性也具有统计意义，它是大量分子平均行为的体现。



# Boltzmann公式

在自发过程中，系统的热力学概率 $\Omega$ 和系统的熵 $S$ 有着相同的变化方向，又同时系统的状态函数，因此二者间有着必然的联系： $S=S(\Omega)$

**Boltzmann**认为一切不可逆过程都是系统由概率小的状态变到概率大的状态，熵和热力学概率间是对数关系：

$$S=k\ln\Omega \text{ —— Boltzmann公式 } k \text{ 是 Boltzmann 常数 } k = \frac{R}{L}$$

之所以是对数关系，是因为熵是容量性质，具有加和性，而复杂事件的热力学概率应是各个简单、互不相关事件概率的乘积，所以两者之间应是对数关系。

例：系统**AB**两部分的热力学概率分别是 $\Omega_A$ 和 $\Omega_B$ ，整个系统的微观状态数 $\Omega=\Omega_A \cdot \Omega_B$ ，系统的熵 $S=S_A+S_B$ ； $S_i=S(\Omega_i)$ ；所以： $f(\Omega)=f(\Omega_A)+f(\Omega_B)=f(\Omega_A \cdot \Omega_B)$  则 $S \propto \ln\Omega$  或  $S=k\ln\Omega$

**Boltzmann**公式是联系宏观物理量 $S$ 和微观物理量 $\Omega$ 的桥梁，使热力学与统计热力学发生联系，奠定了统计热力学的基础。



# 热力学熵与Boltzmann熵

熵理论有两个版本：热力学熵与玻耳兹曼熵；

无论微观的玻耳兹曼熵还是宏观的克劳修斯熵，它们都正比于宏观状态概率的对数，自然界过程的自发倾向是从概率小的宏观状态向概率大的宏观状态过渡。那么，这一切又有什么直观的意义呢？我们说：熵高，或者说宏观态的概率大，意味着“混乱”和“分散”；熵低，或者说宏观态的概率小，意味着“整齐”和“集中”。用物理学的语言，前者叫做无序（**disorder**），后者叫做有序（**order**）。例如，固体熔化为液体是熵增加的过程，固体的结晶态要比液态整齐有序；液体蒸发为气体是熵增加得更多的过程，气态比液态混乱和分散得多。又如，把一碗沙子掺到一碗米里，和两种气体相互扩散是一样的，熵增加了，这意味着事情被搞得一塌糊涂，乱糟糟的不可收拾。再者，两种气体化合为一种气体，熵因摩尔数减少了而减少，这意味着集中；反过来，一种气体分解为两种气体，熵因摩尔数增加了而增加，这意味着分散。自由膨胀从集中到分散，功变热从有序到无序，都是熵增加的过程。热量从高温传到低温熵增加意味着什么？能量的分散和退降！卡诺定理和热力学第二定律告诉我们，存在着温度差（这意味着能量适当地集中）才可能得到有用功。温度均衡了，能量的数量虽然没变，但单一热源不能作出有用的功来。这就是所谓“能量退降（即能量退化贬值，**degradation of energy**）”的含义。

状态有序还是无序，有时并非一眼能够看出。许多字符排列成一长串，看不出什么规律，你认为它是无序的，没有信息量，熵值很高。但这字符串也许是用你不懂的语言所写的一句话呢！果真如此，则它是有序的，传达了一定的信息，熵值较低。**DNA**就是这类字符串，我们不能因为尚未读懂它而认为它是无序的，其实它是生命过程的中枢，高度有序，内含大量的信息，熵值非常低！





# 热力学第二定律的本质

从微观角度，熵具有统计意义，是系统无序程度或混乱度的一种量度。在隔离系统中，由较有序的状态向较无序的状态变化是自发变化的方向，这就是热力学第二定律的本质。

## 热力学第二定律的统计特性

### 涨落

# 3.10 Helmholtz自由能和Gibbs自由能



Helmholtz自由能

Gibbs自由能

# 3.10 Helmholtz自由能和Gibbs自由能



热力学第一定律导出了热力学能这个状态函数，为了处理热化学中的问题，又定义了焓。

热力学第二定律导出了熵这个状态函数，但用熵作为判据时，体系必须是孤立体系，也就是说必须同时考虑体系和环境的熵变，这很不方便。通常反应总是在等温、等压或等温、等容条件下进行，有必要引入新的热力学函数，利用体系自身状态函数的变化，来判断自发变化的方向和限度。



# Helmholtz自由能

$$dS - \frac{\delta Q}{T_{sur}} \geq 0 \quad \delta Q = dU - \delta W$$

$$-\delta W \leq -(dU - T_{sur} dS) \quad T_1 = T_2 = T_{sur}$$

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

$A \stackrel{\text{def}}{=} U - TS$       **A**称为亥姆霍兹自由能，是状态函数，具有容量性质。

$$-\delta W \leq A \quad -W \leq \Delta A$$

在等温过程中封闭系统做的最大功等于其亥姆霍兹自由能的减少



# 亥姆霍兹自由能

$$\begin{aligned}dA &= dU - TdS - SdT = \delta Q + \delta W - TdS - SdT \\ &= \delta W_{\max} \quad \text{等温, 可逆} \quad \delta Q = TdS\end{aligned}$$

$$(-dA)_{T,R} = -\delta W_{\max}$$

等温、可逆过程中，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**A**称为**功函**（**work function**）。若是不可逆过程，体系所作的功小于**A**的减少值。

不可逆等温



# Helmholtz自由能

如果体系在等温、等容且不作其它功的条件下

$$(-dA)_{T,V,W_f=0} \geq 0 \quad (dA)_{T,V,W_f=0} \leq 0$$

等号表示可逆过程，不等号表示是一个自发的不可逆过程，即自发变化总是朝着亥姆霍兹自由能减少的方向进行。

**A**是系统的状态函数， $\Delta A$ 只决定与系统的始终态，与途径无关。



# Gibbs自由能

$$T_1 = T_2 = T_{sur} \quad -\delta W_e - \delta W_f \leq -d(U - TS)$$

$$pdV - \delta W_f \leq -d(U - TS)$$

$$p_1 = p_2 = p_{sur} \quad -\delta W_f \leq -d(U + pV - TS) \quad -\delta W_f \leq -d(H - TS)$$

$$G \stackrel{\text{def}}{=} H - TS$$

**G**称为吉布斯自由能，是状态函数，具有容量性质。

$-\delta W_f \leq -dG \quad dG \leq \delta W$  等温等压下封闭系统做的最大非膨胀功等于其Gibbs自由能的减少



# 吉布斯自由能

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$\begin{aligned} dH &= dU + d(pV) = \delta Q + \delta W_e + \delta W_f + pdV + Vdp \\ &= \delta Q + \delta W_f + Vdp \quad (\delta W_e = -pdV) \end{aligned}$$

$$dG = \delta Q + \delta W_f + Vdp - TdS - SdT = \delta W_{f,\max}$$

$$dT = 0, dp = 0, \text{可逆} \quad (-dG)_{T,p,R} = -\delta W_{f,\max}$$

等温、等压、可逆过程中，体系对外所作的最大**非膨胀功**等于体系吉布斯自由能的减少值。若是不可逆过程，体系所作的功小于吉布斯自由能的减少值。





# Gibbs自由能

如果体系在等温、等压、且不作非膨胀功的条件下，

$$(-dG)_{T,p,W_f=0} \geq 0 \quad (dG)_{T,p,W_f=0} \leq 0$$

等号表示可逆过程，不等号表示是一个自发的不可逆过程，即自发变化总是朝着吉布斯自由能减少的方向进行。这就是吉布斯自由能判据，所以dG又称之为等温、压等位。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。

如 $\Delta_r G = -nEF$  可逆电池中  $F = 96485 \text{C/mol}$

G是系统的状态函数， $\Delta G$ 只决定与系统的始终态，与途径无关。

# 3.11 变化方向与平衡条件

熵判据在所有判据中处于特殊地位，因为所有判断反应方向和达到平衡的不等式都是由熵的Clausius不等式引入的。但由于熵判据用于隔离体系（保持U，V不变），要考虑环境的熵变，使用不太方便。

$$(dS)_{U,V} \geq 0$$

" = " 表示可逆，平衡  
" > " 表示不可逆，自发

在隔离体系中，如果发生一个不可逆变化，则必定是自发的，自发变化总是朝熵增加的方向进行。自发变化的结果使体系处于平衡状态，这时若有反应发生，必定是可逆的，熵值不变。



# 熵判据

对于绝热体系

$$dS(\text{绝热}) \geq 0$$

等号表示可逆，不等号表示不可逆，但不能判断其是否自发。因为绝热不可逆压缩过程是个非自发过程，但其熵变值也大于零。



# 亥姆霍兹自由能判据

不等号的引入  $dS - \frac{\delta Q}{T(\text{环})} \geq 0$

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

$$-\delta W \leq -(dU - T(\text{环})dS)$$

体系的始、终态温度与环境温度相等  $-\delta W \leq -d(U - TS)$

$$-\delta W \leq -dA \quad -\Delta A \geq 0 \quad \Delta A \leq 0$$

$$(dA)_{T,V,W_f=0} \leq 0$$

"="表示可逆，平衡

"<"表示不可逆，自发



# 吉布斯自由能判据

不等号的引入  $dS - \frac{\delta Q}{T(\text{环})} \geq 0$   $\delta Q = dU - \delta W$

$$T_1 = T_2 = T_{\text{环}} = T \quad \delta W = \delta W_e + \delta W_f = -pdV + \delta W_f$$

$$pdV - \delta W_f \leq -d(U - TS)$$

$$p_1 = p_2 = p_e = p$$

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

$$-\Delta G \geq 0 \quad \Delta G \leq 0$$

$$\leq -d(H - TS)$$

$$\leq -dG$$

$$(dG)_{T,p,W_f=0} \leq 0$$

"="表示可逆，平衡

"<"表示不可逆，自发



## 3.12 $\Delta G$ 的计算示例

- 等温物理变化中的 $\Delta G$
- ✓ 简单变化中的 $\Delta G$
- ✓ 相变中的 $\Delta G$
- 等温化学变化中的 $\Delta G$



## 等温物理变化中的 $\Delta G$

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

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dG = dA + pdV + Vdp$$

根据具体过程，代入就可求得 $\Delta G$ 值。因为 $G$ 是状态函数，只要始、终态定了，总是可以设计可逆过程来计算 $\Delta G$ 值。

！可逆过程是假想(虚拟)过程，实际不存在。



## ◆等温、等压可逆相变的 $\Delta G$

因为相变过程中不作非膨胀功  $dp=0, \delta W_f=0$

$$dA = \delta W_e$$

$$dG = dA + pdV + Vdp$$

$$= \delta W_e + pdV + Vdp \quad (\delta W_e = -pdV, dp = 0)$$

$$= 0$$

$$\Delta G=0$$





♥ 等温下，体系从  $p_1V_1$  改变到  $p_2V_2$ ，设  $W_f=0$

$$dG = \delta W_e + pdV + Vdp \quad (\delta W = -pdV)$$

$$= Vdp$$

适于任何物质

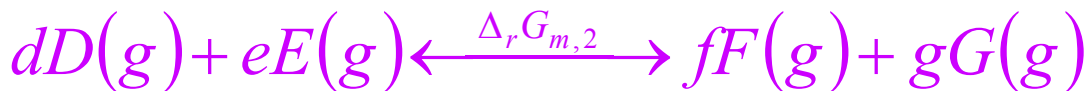
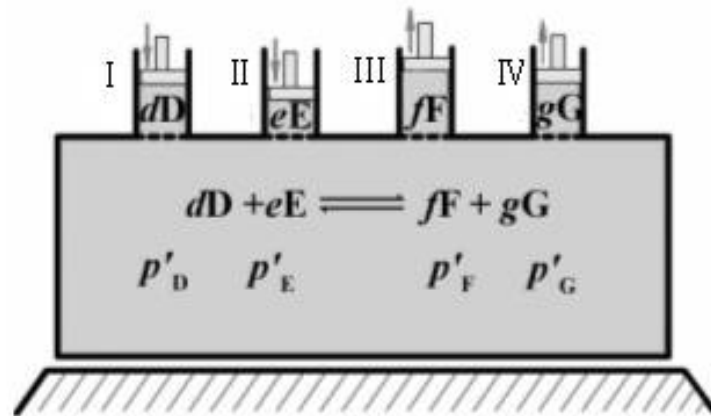
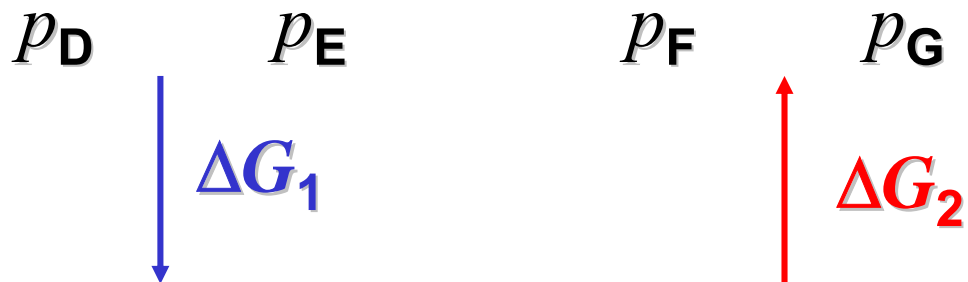
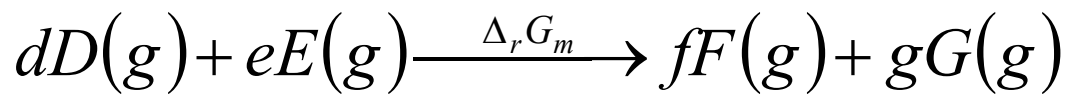
$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} Vdp$$

理想气体

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



# 等温化学变化中的 $\Delta G$



**$K_p$  平衡常数**

$$\Delta_r G_m = \Delta G_1 + \Delta_r G_{m,2} + \Delta G_2 = -RT \ln \frac{p'_F{}^f p'_G{}^g}{p'_D{}^d p'_E{}^e} + RT \ln \frac{p_F{}^f p_G{}^g}{p_D{}^d p_E{}^e}$$



# van't Hoff 等温式

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p_F^f p_G^g}{p_D^d p_E^e}$$

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

这公式称为 **van't Hoff** 等温式，也称为**化学反应等温式**。  $\Delta_r G_m$  是化学反应进度为 **1mol** 时的变化值，  $K_p$  是利用 **van't Hoff** 平衡箱导出的平衡常数，  $Q_p$  是反应给定的始终态压力的比值。



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

当  $Q_p < K_p$  时,  $\Delta_r G_m < 0$ , 反应正向进行

当  $Q_p = K_p$  时,  $\Delta_r G_m = 0$ , 反应处于平衡状态

当  $Q_p > K_p$  时,  $\Delta_r G_m > 0$ , 反应不能正向进行

若化学反应可安排成可逆电池, 其电动势为  $E$

$$\Delta_r G = -nEF$$



# 3.13 几个热力学函数间的关系

基本公式

特性函数

Maxwell 关系式及其应用

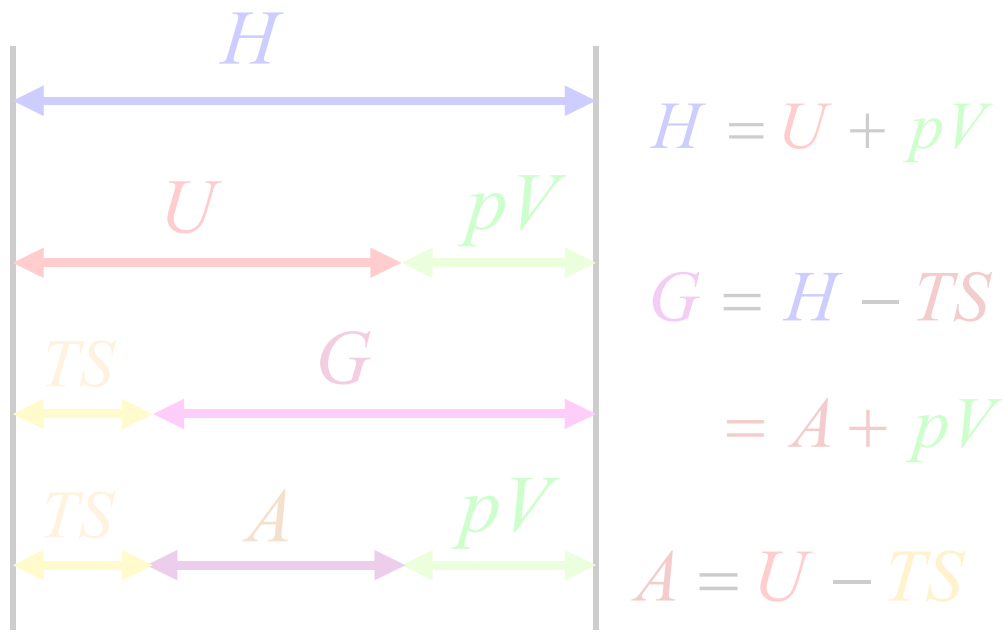
Gibbs自由能与温度的关系——Gibbs-Helmholtz方程

Gibbs自由能与压力的关系



# 3.13 几个热力学函数间的关系

函数间关系的图示式





# 基本公式

$$dU = TdS - pdV$$

对于封闭系统只有体积功

$$dU = TdS - pdV$$

虽然用到了  $\delta Q = TdS$  的公式，但适用于任何可逆或不可逆过程，因为式中的物理量皆是状态函数，其变化值仅决定于始、终态。但只有在可逆过程中  $TdS$  才代表  $\delta Q_R$ ， $-pdV$  才代表  $\delta W_e$ 。

这是四个基本公式中最基本的一个，也是  $U=U(S,V)$  的全微分式，适用于内部平衡(组成不变)只有体积功的封闭系统。



# 基本公式

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$H = U + pV$$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$A = U - TS$$

$$dA = dU - TdS - SdT$$

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$





# 从基本公式导出的关系式

(1)  $dU = TdS - pdV$

(2)  $dH = TdS + Vdp$

(3)  $dA = -SdT - pdV$

(4)  $dG = -SdT + Vdp$

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

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

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

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



# 特性函数

对于**U**，**H**，**S**，**A**，**G**等热力学函数，只要其独立变量选择合适，就可以从一个已知热力学函数通过偏微商求得所有其它热力学函数，从而可以把一个热力学体系的平衡性质完全确定下来。这个已知函数就称为**特性函数**，所选择的独立变量就称为该特性函数的**特征变量**。常用的特征变量为

$$\begin{array}{ccc} G(T, p) & A(T, V) & S(H, p) \\ U(S, V) & H(S, p) & S(U, V) \end{array}$$



# 特性函数

$$G(T, p) \quad dG = -SdT + Vdp$$

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

$$S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

$$(dS)_{U, V, W_f=0} \geq 0 \quad (dA)_{T, V, W_f=0} \leq 0$$

$$(dG)_{T, p, W_f=0} \leq 0 \quad (dU)_{S, V, W_f=0} \leq 0$$

$$(dH)_{S, p, W_f=0} \leq 0 \quad (dS)_{H, p, W_f=0} \geq 0$$

$$H = G + TS = G - T\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p$$

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

$$A = G - pV = G - p\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T$$

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

$$\int_{G^0}^G dG = nRT \int_{p^0}^p \frac{dp}{p} \Rightarrow G = G^0(T) + nRT \ln \frac{p}{p^0}$$

**i.g.**  $V = \frac{nRT}{p}$



# Maxwell 关系式及其应用

设函数  $z$  的独立变量为  $x, y$ ,  $z$  具有全微分性质

$$z = z(x, y)$$

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

$M$  和  $N$  也是  $x, y$  的函数

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}, \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y}$$

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



# Maxwell 关系式

热力学函数是状态函数，数学上具有全微分性质，将上述关系式用到四个基本公式中：

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

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

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

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

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

简单系统的平衡关系

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

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

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

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

利用该关系式可将实验可测偏微商来代替那些不易直接测定的偏微商。



# Maxwell 关系式的应用

✓ 求U随V的变化关系

$$dU = TdS - pdV \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p$$

$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$  不易测定，根据Maxwell关系式  $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

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

只要知道气体的状态方程，就可得到  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  值，即等温时热力学能随体积的变化值。



## 例1 证明理想气体的热力学能只是温度的函数

解：对理想气体，  $pV = nRT$        $p = nRT / V$

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

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

所以，理想气体的热力学能只是温度的函数。

**例2** 利用 $(\frac{\partial U}{\partial V})_T$ 的关系式，可以求出气体在状态变化时的 $\Delta U$ 值。设某气体从 $p_1, V_1, T_1$ 至 $p_2, V_2, T_2$

$$U = U(T, V)$$

$$\begin{aligned} dU &= \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV \\ &= C_V dT + [T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p]dV \end{aligned}$$

$$\Delta U = \int C_V dT + \int [T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p]dV$$

知道气体的状态方程，求出 $(\frac{\partial p}{\partial T})_V$ 的值，就可计算 $\Delta U$ 值





# 求 $H$ 随 $p$ 的变化关系

$$dH = TdS + Vdp \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V$$

$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$  不易测定，据 **Maxwell** 关系式  $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

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

只要知道气体的状态方程，就可求得  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T$  值，  
即等温时焓随压力的变化值。



# 热力学状态方程式

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

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

证明理想气体的焓只是温度的函数

$$pV = nRT, \quad V = nRT / p$$

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

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

所以，理想气体的焓只是温度的函数。

 **例2** 利用 $(\frac{\partial H}{\partial p})_T$ 关系式，求气体状态变化时的  $\Delta H$

解：设某气体从  $P_1, V_1, T_1$  至

$$H = H(T, p)$$


$$P_2, V_2, T_2, \quad dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp$$

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

$$\Delta H = \int C_p dT + \int [V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p] dp$$

知道气体状态方程，求出  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$  值，就可计算  $\Delta H$



 **例3** 利用  $(\frac{\partial H}{\partial p})_T$  的关系式求  $\mu_{J-T}$  。

$$\begin{aligned}\mu_{J-T} &= -\frac{1}{C_p} \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \\ &= -\frac{1}{C_p} \left[ V - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \right]\end{aligned}$$

从气体状态方程求出  $(\frac{\partial V}{\partial T})_p$  值，从而得  $\mu_{J-T}$  值，并可解释为何  $\mu_{J-T}$  值有时为正，有时为负，有时为零。



# 求 $S$ 随 $p$ 或 $V$ 的变化关系

等压热膨胀系数 (**isobaric thermal expansivity**) 定义

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

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

$$\Delta S = \int - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

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

从状态方程求得  $\alpha$   $V$  与  $p$  的关系, 就可求  $\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$  或  $\Delta S$

$$\left. \begin{aligned} pV &= nRT, \\ \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p &= \alpha V = \frac{nR}{p} \end{aligned} \right\} \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \frac{nR}{p} \quad \Delta S = - \int_{p_1}^{p_2} \frac{nR}{p} dp = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$



# $C_p$ 与 $C_V$ 的关系

$$C_p - C_V = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = \left[\frac{\partial(U + pV)}{\partial T}\right]_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$
$$U = U(T, V) \quad \quad \quad = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad <1>$$

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$
$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad <2>$$

将<2>式代入<1>式得

$$C_p - C_V = \left[p + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right] \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad <3>$$

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

$$C_p - C_V = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad <4>$$

只要知道气体的状态方程，代入可得 $C_p - C_V$ 的值。

**i.g.**  $C_p - C_V = nR$



# $C_p$ 与 $C_V$ 的关系

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -1 \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad <5>$$

$$C_p - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad <4>$$

将<5>式代入<4>式得

$$C_p - C_V = -T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \quad <6>$$

定义膨胀系数 $\alpha$ 和压缩系数 $\beta$ 分别为

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \quad \beta = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{\beta} \quad <7>$$



$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{\beta} \quad \langle 7 \rangle$$

(1) T 趋近于零时，  $C_p = C_V$

(2) 因  $\beta$  总是正值，所以  $C_p \geq C_V$

(3) 液态水在  $p^0$  和 **277.15 K** 时， $V_m$  有极小值，这时  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0$ ，则  $\alpha = 0$ ，所以  $C_p = C_V$ 。

? (4) 当  $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p < 0$  时， $C_p < C_V$  **0-4°C 的水，1 atm**



# Gibbs自由能与温度的关系—— Gibbs-Helmholtz方程



$$dG = -SdT + Vdp \quad \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S \quad \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_p = -\Delta S$$

$$G = H - TS \quad \text{T时} \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad -\Delta S = \frac{\Delta G - \Delta H}{T}$$

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

$$\frac{1}{T} \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_p = \frac{\Delta G - \Delta H}{T^2} \quad \frac{1}{T} \left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_p - \frac{\Delta G}{T^2} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

左边就是  $\left(\frac{\Delta G}{T}\right)$  对 **T** 微商的结果

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

——Gibbs-Helmholtz方程



# Gibbs-Helmholtz方程

$$dA = -SdT - pdV \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S \quad \left[\frac{\partial(\Delta A)}{\partial T}\right]_V = -\Delta S$$

$$A = U - TS$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S \quad -\Delta S = \frac{\Delta A - \Delta U}{T} \quad \left[\frac{\partial(\Delta A)}{\partial T}\right]_V = \frac{\Delta A - \Delta U}{T}$$

$$\frac{1}{T} \left[\frac{\partial(\Delta A)}{\partial T}\right]_V = \frac{\Delta A - \Delta U}{T^2} \quad \frac{1}{T} \left[\frac{\partial(\Delta A)}{\partial T}\right]_V - \frac{\Delta A}{T^2} = -\frac{\Delta U}{T^2}$$

$$\left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta A}{T}\right)}{\partial T}\right]_V = -\frac{\Delta U}{T^2}$$

——Gibbs-Helmholtz方程

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

$$\left[ \frac{\partial(\frac{\Delta A}{T})}{\partial T} \right]_V = -\frac{\Delta U}{T^2}$$



移项积分得

$$\int d\left(\frac{\Delta G}{T}\right)_p = \int -\frac{\Delta H}{T^2} dT \quad \int d\left(\frac{\Delta A}{T}\right)_V = \int -\frac{\Delta U}{T^2} dT$$

知道  $\Delta H, C_p$  与  $T$  的关系式，就可从  $\frac{\Delta G}{T_1}$  求得  $\frac{\Delta G}{T_2}$  的值。

知道  $\Delta U, C_V$  与  $T$  的关系式，就可从  $\frac{\Delta A}{T_1}$  求得  $\frac{\Delta A}{T_2}$  的值。



# Gibbs-Helmholtz方程

表示 $\Delta_r G$  和  $\Delta_r A$ 与温度的关系式都称为**Gibbs-Helmholtz方程**，用来从一个反应温度的 $\Delta_r G(T_1)$  (或  $\Delta_r A(T_1)$ )求另一反应温度时的 $\Delta_r G(T_2)$  (或  $\Delta_r A(T_2)$ )。它们有多种表示形式，例如：

$$(1) \quad \left[ \frac{\partial(\Delta G)}{\partial T} \right]_p = \frac{\Delta G - \Delta H}{T} \quad (2) \quad \left[ \frac{\partial\left(\frac{\Delta G}{T}\right)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

$$(3) \quad \left[ \frac{\partial(\Delta A)}{\partial T} \right]_V = \frac{\Delta A - \Delta U}{T} \quad (4) \quad \left[ \frac{\partial\left(\frac{\Delta A}{T}\right)}{\partial T} \right]_V = -\frac{\Delta U}{T^2}$$



# Gibbs-Helmholtz方程

$$C_p = a + bT + cT^2 + \dots \quad \Delta C_p = \Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \dots$$

$$\begin{aligned} \therefore \Delta H &= \int \Delta C_p dT + \Delta H_0 = \Delta H_0 + \int (\Delta a + \Delta bT + \Delta cT^2 + \dots) dT \\ &= \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 + \frac{1}{3} \Delta cT^3 + \dots \end{aligned}$$

$$\frac{\partial \left( \frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} = \frac{-\Delta H}{T^2} = \frac{-\Delta H_0 - \Delta aT - \frac{1}{2} \Delta bT^2 - \frac{1}{3} \Delta cT^3 - \dots}{T^2}$$

$$\left( \frac{\Delta G}{T} \right) = \frac{\Delta H_0}{T} - \Delta a \ln T - \frac{1}{2} \Delta bT - \frac{1}{6} \Delta cT^2 + \dots + I$$

$$\Delta G = \Delta H_0 - \Delta aT \ln T - \frac{1}{2} \Delta bT^2 - \frac{1}{6} \Delta cT^3 + \dots + IT$$



# *Gibbs* 自由能与压力的关系

$$dG = -SdT + Vdp$$

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

$$G(p_2, T) - G(p_1, T) = \int_{p_1}^{p_2} V dp$$

把温度**T**、压力**p°**的纯物质做为标准状态

$$G(p, T) = G^\circ(p^\circ, T) + \int_{p^\circ}^p V dp$$

对于理想气体  $G(p, T) = G^\circ(p^\circ, T) + nRT \ln \frac{p}{p^\circ}$



# 3.14 热力学第三定律与规定熵

热力学第三定律

规定熵值

化学反应过程的熵变计算

## 3.14 热力学第三定律与规定熵

1848年，Kelvin 根据Carnot 定理引入了一种不依赖于测温物质特性的温标，称为热力学温标。选定水的三相点热力学温度的数值为273.16，并取其的  $\frac{1}{273.16}$  作为热力学温度的单位，称为Kelvin (度)，用符号“K”表示。任何体系的热力学温度都是与之相比较的结果。用公式表示为：
$$T = 273.16\text{K} \times \frac{Q_c}{Q_h}$$

当可逆热机传给热源的热量 $Q_c$ 愈小,其热力学温度愈低。极限情况下， $Q_c = 0$ ，则该热源的热力学温度 $T$ 等于零，称为绝对零度。





# 规定熵

热力学第二定律只能解决如何测量熵的变化值，不能提供绝对值。若人为规定一些参考点作为零点，求得的相对值，称为规定熵，其目的为了方便计算 $\Delta S$ 。

？ 零点在哪里？

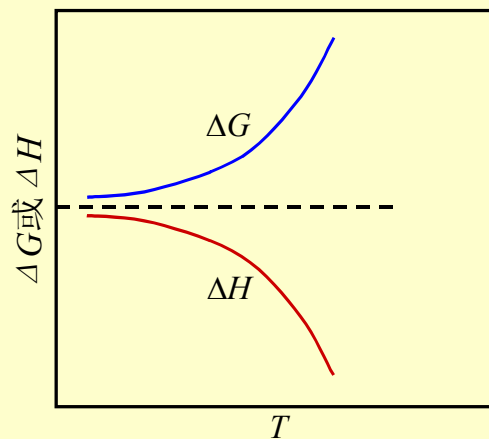


# 热力学第三定律

## 凝聚体系的 $\Delta G$ 和 $\Delta H$ 与 $T$ 的关系

1902年，T.W.Richard 研究了一些低温下电池反应的 $\Delta G$ 和 $\Delta H$ 与 $T$ 的关系，发现温度降低时， $\Delta G$ 和 $\Delta H$ 值有趋于相等的趋势  $\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta G - \Delta H) = 0$

### 热力学第三定律



凝聚系统的 $\Delta H$ 和 $\Delta G$ 与 $T$ 的关系（示意图）



## Nernst热定理(Nernst heat theorem)

1906年，Nernst经过系统地研究了低温下凝聚体系的反应，提出了一个假定，即

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

这就是Nernst热定理的数学表达式，用文字可表述为：在温度趋近于**0K**的等温过程中，体系的熵值不变。



# 热力学第三定律

这个假定的根据是：从**Richard**得到的 $\Delta G$ 和 $\Delta H$ 与**T**的关系图，可以合理地推想在**T**趋向于**0K**时， $\Delta G$ 和 $\Delta H$ 有公共的切线，该切线与温度的坐标平行，即：

$$T \rightarrow 0K \quad \Delta H \approx \Delta G \quad \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial T}\right)_p \approx \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p$$

并可用数学方法证明，该假定在数学上也是成立的。

普朗克假定**0K**时，纯凝聚态的熵值等于**0**  $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$



# 热力学第三定律

- “不能用有限的手续把一个物体的温度降低到**0 K**”，即只能无限接近于**0 K**这极限温度。

绝对零度不能达到

- 在温度趋近于热力学温度**0 K**时的等温过程中，体系的熵值不变，这称为**Nernst** 热定理。

即：

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$$

- “在**0 K**时，任何完整晶体（只有一种排列方式）的熵等于零。”



## 规定熵值(*conventional entropy*)

规定在**0K**时完整晶体的熵值为零，从**0K**到温度**T**进行积分，这样求得的熵值称为规定熵。若**0K**到**T**之间有相变，则积分不连续。

$$dS = (C_p / T)dT$$

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

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

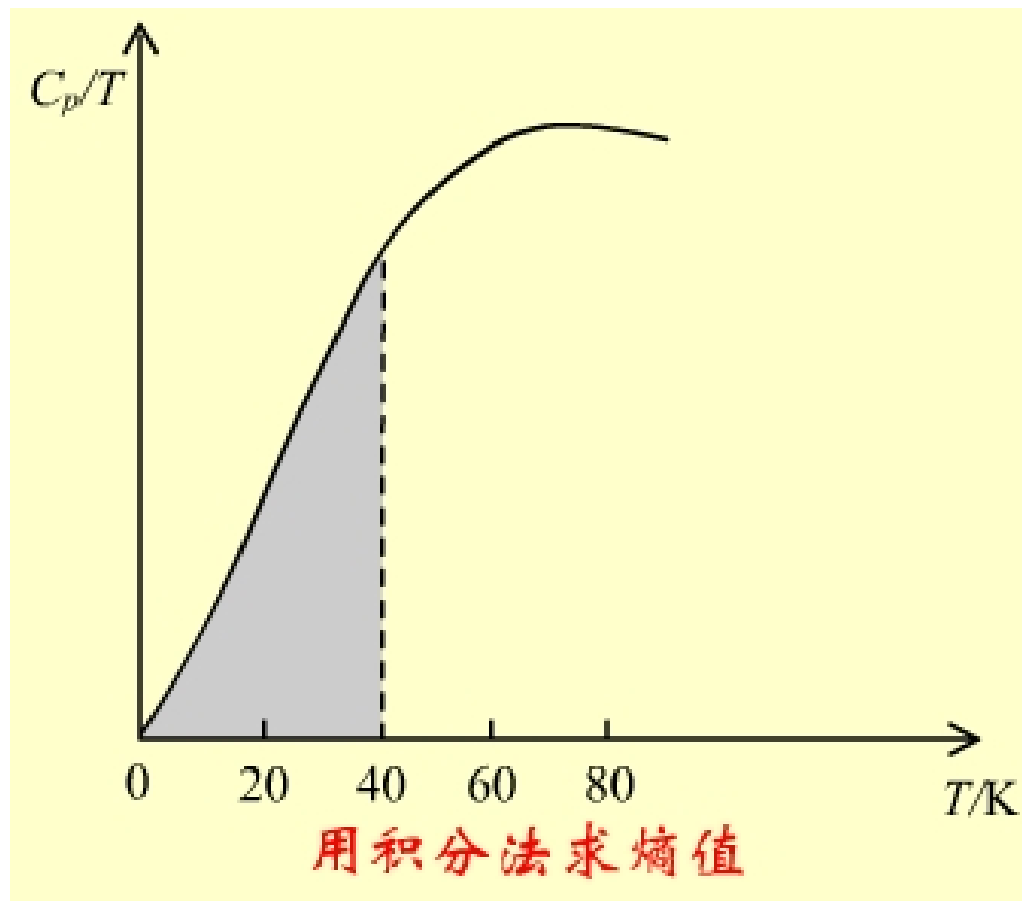


# 用积分法求熵值(1)

以 $C_p/T$ 为纵坐标， $T$ 为横坐标，求某物质在40K时的熵值。

$$S = \int_0^{40} (C_p / T) dT$$

阴影下的面积，就是所要求的该物质的规定熵。

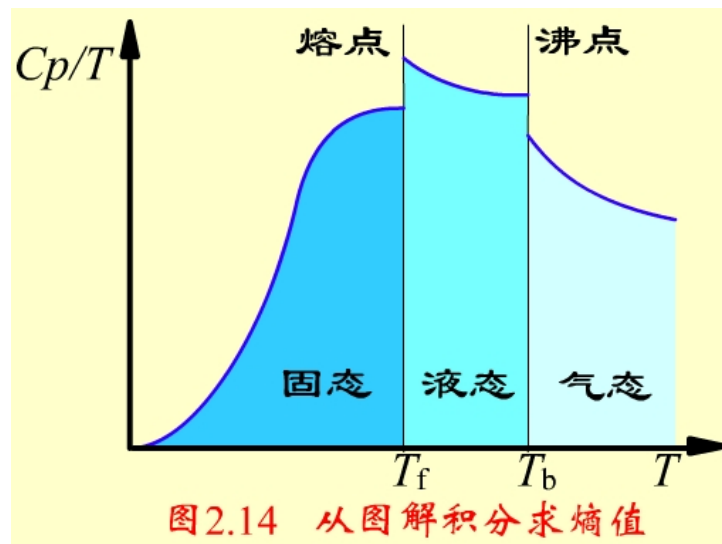




## 用积分法求熵值(2)

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：

$$S(T) = S(0) + \int_0^{T_f} \frac{C_p(\text{固})}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{melt}} H}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_p(\text{液})}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_p(\text{气})}{T} dT$$



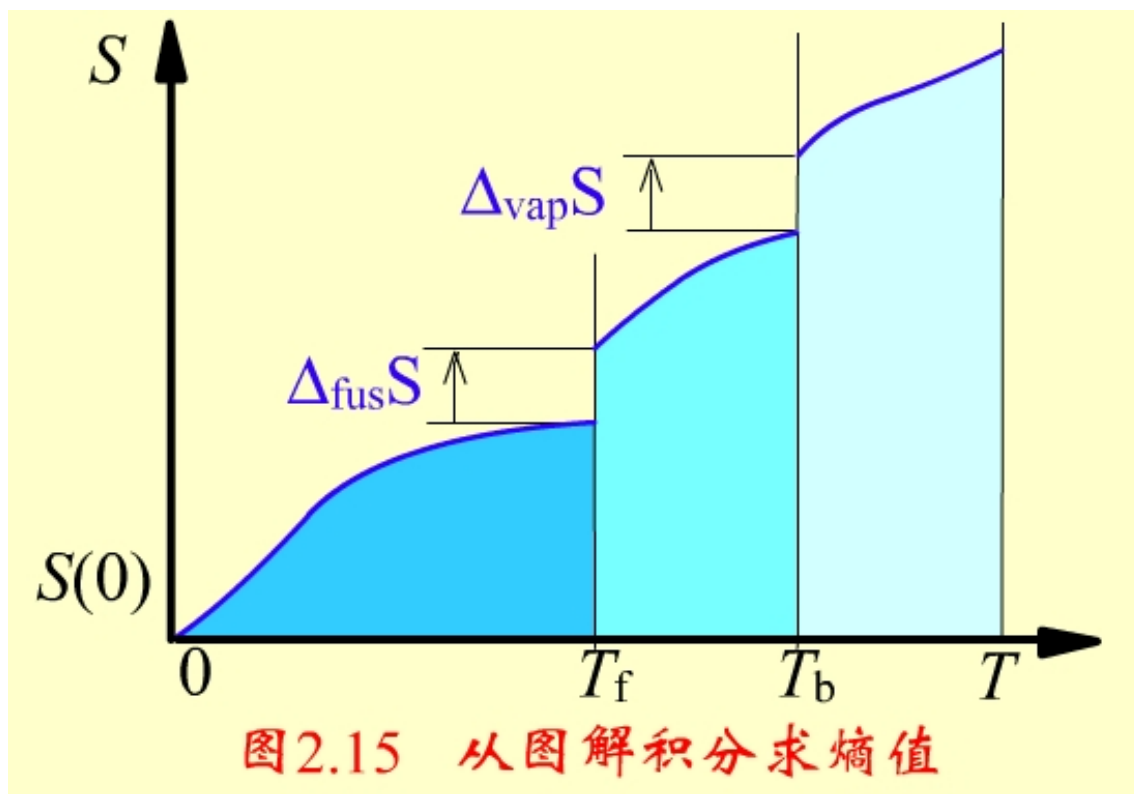
图中阴影下的面积加上两个相变熵即为所求的熵值。





## 用积分法求熵值(2)

如果以 $S$ 为纵坐标， $T$ 为横坐标，所求得的熵值等于 $S$ - $T$ 图上阴影下的面积再加上两个相变时的熵变。



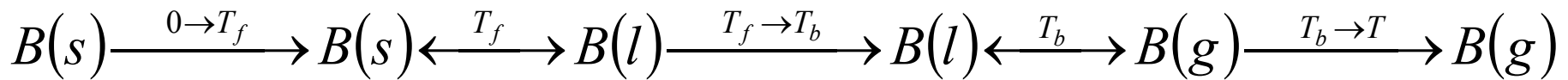


# 规定熵值

$$dS = \frac{C_p dT}{T}$$

从0→T积分  $S_T = S_0 + \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = 0 + \int_0^T C_p d \ln T$

考虑相变



$$\Delta S(T) = \Delta S(0) + \int_0^{T_f} \frac{C_p(s)}{T} dT + \frac{\Delta_{mel}H}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_p(l)}{T} dT + \frac{\Delta_{vap}H}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_p(g)}{T} dT$$

极低温内用德拜公式计算热容

$$C_V = 1943 \frac{T^3}{\theta^3}$$

晶体中粒子的简正振动频率

$$\theta = \frac{h\nu}{k}$$

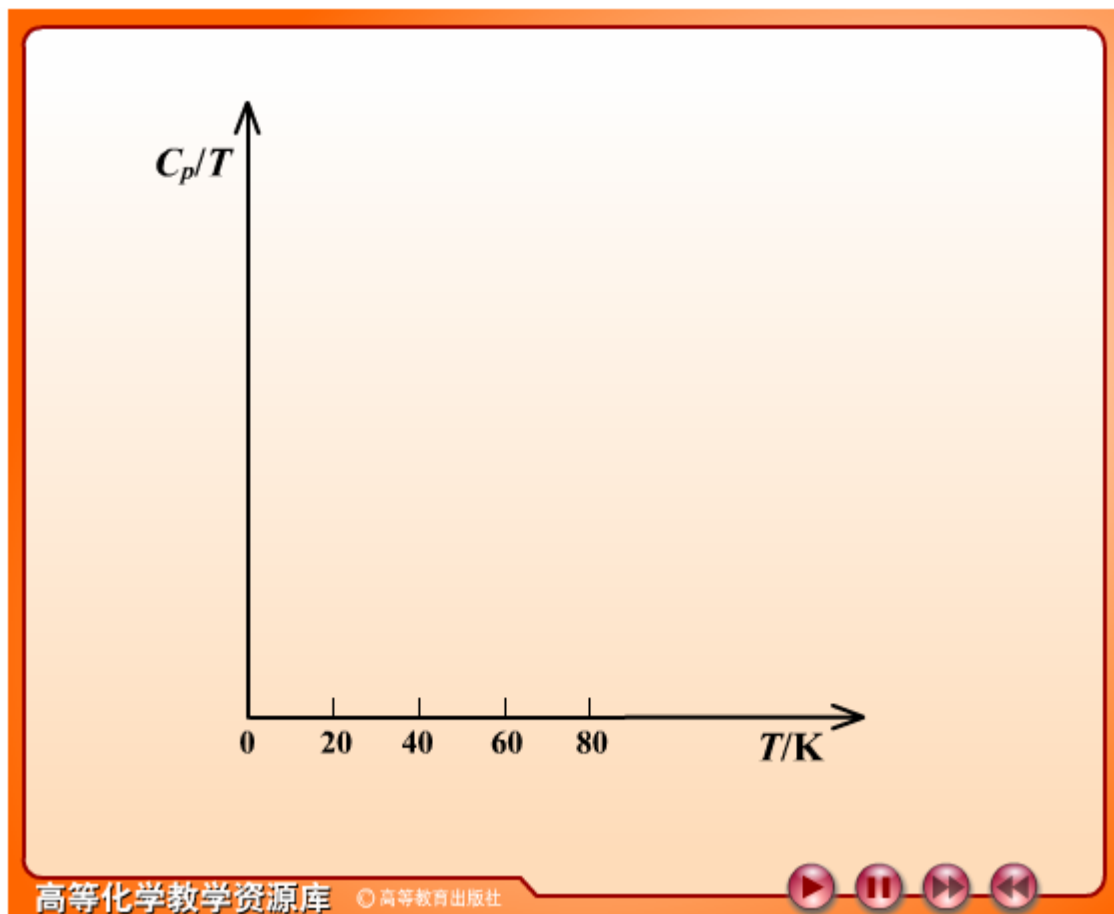
$\theta$  是物质的特性温度，低温

下， $C_p \approx C_V$  0K到 $T_f$ 的 $\Delta S$ 可拆成两项计算

$$\Delta S = \Delta S(0 \rightarrow T') + \int_{T'}^{T_f} C_p(s) d \ln T$$

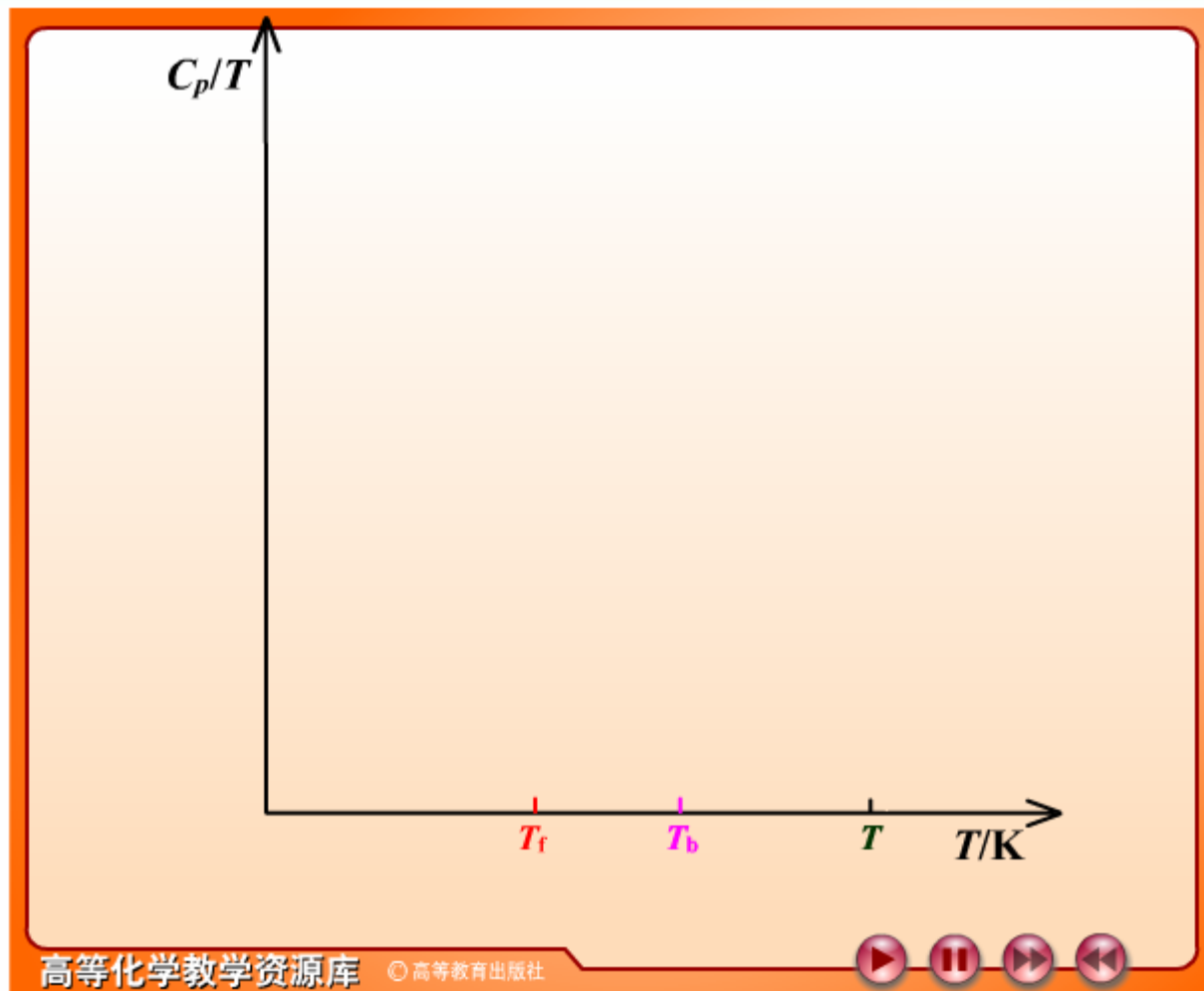


# 规定熵值



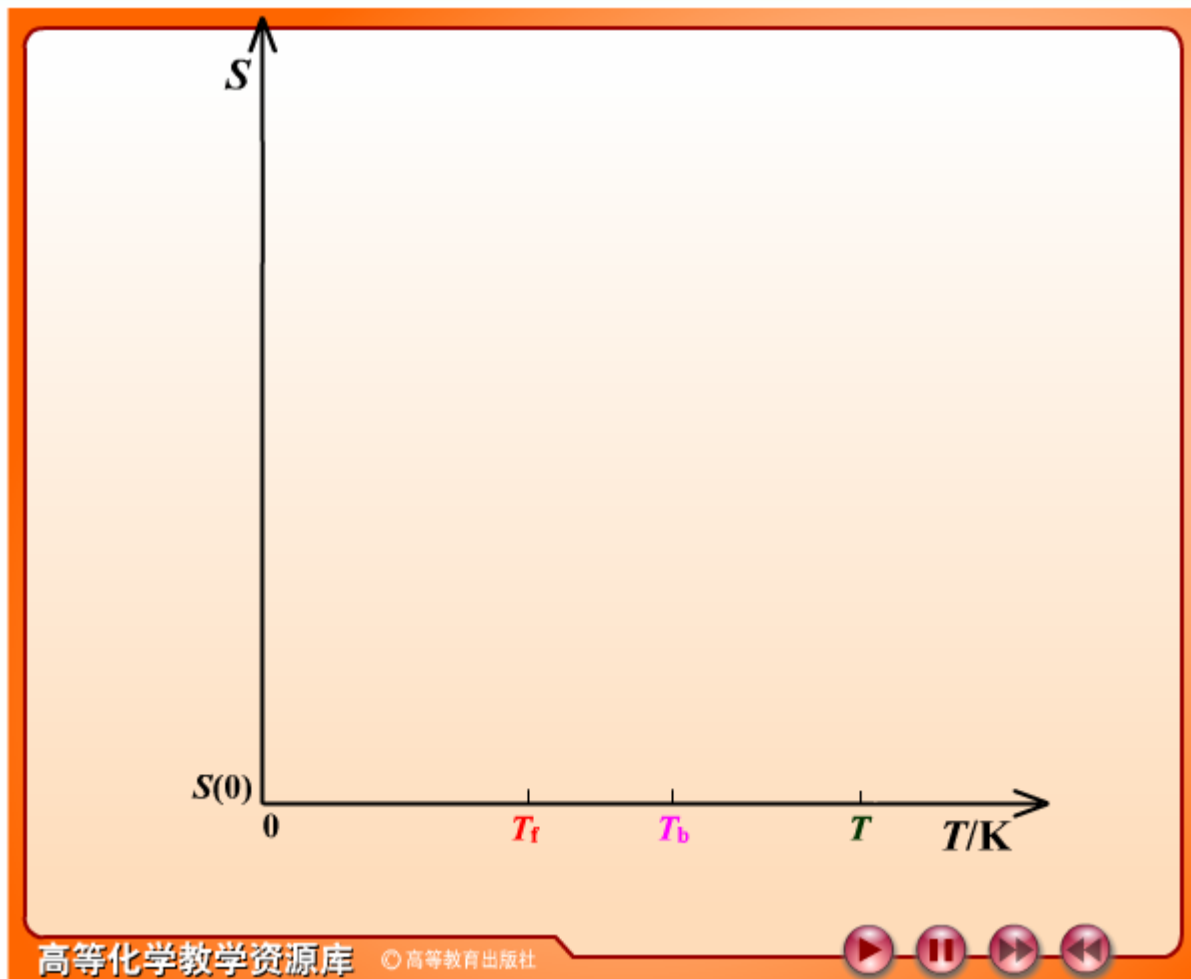


# 规定熵值





# 规定熵值





# 化学反应过程的熵变计算

$$S^\circ(T, p^\circ) = S^\circ(298.15K, p^\circ) + \int_{298.15K}^T \frac{C_p dT}{T}$$

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

$$S(298.15K, p) = S^\circ(298.15K, p^\circ) + \int_{p^\circ}^p -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$

$$0 = \sum_B \nu_B B \quad \Delta_r S_m^\circ(298.15K) = \sum_B \nu_B S_m^\circ(B, 298.15K)$$

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