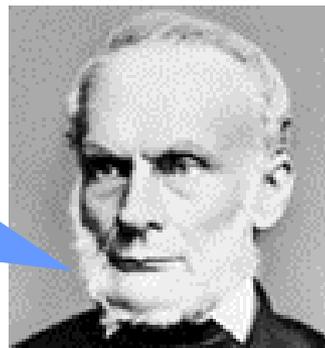


# 热力学第二定律

不可能把热从低温物体传到高温物体，而不引起其它变化



The Second Law of Thermodynamics

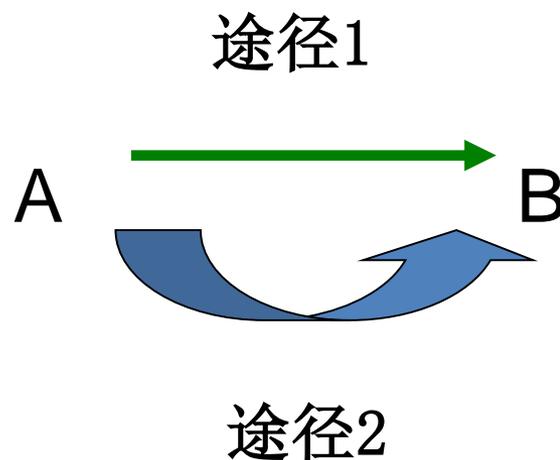
# 3.7 熵变计算与熵判据的应用

## 等温

简单状态变化的熵变

相变化过程熵变

化学变化过程熵变



1. 通过可逆过程（可人为设计）计算  $\Delta S_{A-B}$

2. 计算实际过程的热温商  $(\sum_i \frac{\delta Q_i}{T_i})_{IR}$  得到环境熵变的负值

3. 比较、判断

# 非等温过程中熵的变化值-等压过程

(1)物质的量一定的可逆等压、变温过程

$$\Delta S = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

(2)物质的量一定的可逆等容、变温过程

$$\Delta S = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

# 非等温过程中熵的变化— $p, V, T$ 都在变

(3)物质的量一定, 从  $p_1, V_1, T_1$  到  $p_2, V_2, T_2$  的过程。

1. 先等温后等容

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

2. 先等温后等压

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

\* 3. 先等压后等容

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

## § 3.9 热力学第二定律的微观本质（了解） 和熵的统计意义（掌握）

### 热力学第二定律的本质

#### 热与功转换的不可逆性

隔离系统中，由比较有序的状态向比较无序的状态变化，是自发变化的方向，这就是热力学第二定律的微观本质。

### 熵的统计意义

$$S = k \ln \Omega$$

- 课外拓展：

- 1、宇宙热死论

- 1865年克劳修斯在概括出热力学两个基本原理之后，将它断然地推广到整个宇宙，表述为宇宙的两个基本规律，即：

- (1) 宇宙的能量是守恒的；(2) 宇宙的熵趋于极大。

- 克劳修斯进一步得出推论：

- “宇宙越是接近于其熵为最大值的极限状态，它继续发生变化的可能性就越小；

- 当它完全达到这个状态时，就不会再出现进一步变化，宇宙将永远处于一种惰性的死寂状态。”

- 这就是克劳修斯提出的“热寂论”。

- 百多年来科学界、哲学界的学者都为“热寂论”幽灵所困扰。

- 2、非平衡态热力学

# 本周作业之一

- 1、自己总结各种变化过程熵变的计算方法（不用交）
- 2、自查资料了解热死论的荒谬性；了解非平衡态热力学的发展。（不用交）

## § 2.8 Helmholtz自由能和Gibbs自由能

Helmholtz自由能  $A = U - TS$

Gibbs自由能  $G = H - TS$  (非常重要)

# Helmholtz自由能判据

根据  $-\delta W \leq -dA$

等号表示可逆过程，即：  $(-dA)_{T,R} = -\delta W_{\max}$

在等温、可逆过程中，系统对外所作的最大功等于系统Helmholtz自由能的减少值，所以把  $A$  称为**功函**（work function）。

若是不可逆过程，系统所作的功小于  $A$  的减少值

$$-dA > -\delta W$$

用Helmholtz自由能的变化值来衡量系统做功的本领,这功包括膨胀功和非膨胀功。

# 关于Hemholtz自由能A

- 1、它是体系的容量性质，状态函数。
- 2、虽然具有能量的量纲，但不是能量。
- 3、Hemholtz自由能本身无具体的物理意义，只是在特定过程中，其变化量才有物理意义。
- 4、Hemholtz自由能绝对值不能确定。

# Helmholtz自由能判据

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

"="表示可逆，平衡

"<"表示不可逆，自发

即自发变化总是朝着Helmholtz自由能减少的方向进行，直至系统达到平衡。

# Gibbs自由能

$$-\delta W_f \leq -dG$$

等号表示可逆过程  $(-dG)_{T,p,R} = -\delta W_{f,\max}$

即：等温、等压、可逆过程中，封闭系统对外所作的最大非膨胀功等于系统Gibbs自由能的减少值。

若是不可逆过程，系统所作的非膨胀功小于Gibbs自由能的减少值。

$$(-dG)_{T,p} > -\delta W_f$$

# Gibbs自由能判据——非常重要

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

"="表示可逆，平衡  
"<"表示不可逆，自发

即自发变化总是朝着Gibbs自由能减少的方向进行，这就是Gibbs自由能判据，系统不可能自动发生 $dG>0$ 的变化。

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。所以 $dG$ 又称之为等温、等压位。

# 吉布斯自由能

在等温、等压、可逆电池反应中

$$\Delta_r G = W_{f,\max} = -nEF$$

式中 $n$ 为电池反应中电子的物质的量， $E$ 为可逆电池的电动势， $F$ 为法拉第常数。

这是联系热力学和电化学的桥梁公式。因电池对外做功， $E$ 为正值，所以加“-”号。

# 注意：理解P161页最上面一段话

- 只要给定始态和终态，吉布斯自由能的变化值就有确定的量。
- 可以是0：在某些特定条件下，系统达到平衡态，或者系统发生了一可逆变化。
- 可以是大于0的一个值：在某些条件下，环境对系统做非膨胀功，如电功。（通常不考虑）
- 可以是小于0的一个值：在某些条件系，系统可以把这些能量转变成非膨胀功。

# 关于Gibbs自由能G

- 1、它是体系的容量性质，状态函数。
- 2、虽然具有能量的量纲，但不是能量。
- 3、Gibbs自由能本身无具体的物理意义，只是在特定过程中，其变化量才有物理意义。
- 4、Gibbs自由能绝对值不能确定。
- 5、非等温等压、不做非体积功的过程，也存在 $\Delta G$ ，只是 $\Delta G$ 不能作为体系自发与否的判据。
- 6、**等温、等压**可逆过程， $\Delta G = W_f$ ，所以，等温、等压下凡是自由能减少的过程，可以提供非体积功。

# 小结

- $\Delta U = Q_V$  ( $dV = 0, W_f = 0$ )

- $\Delta H = Q_p$  ( $dp = 0, W_f = 0$ )

- $T \Delta S = Q_R$  (可逆)

- $\Delta A = W$  ( $dT = 0$ , 可逆过程)

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

- $H, A, G$ 都不是能量，具有能量的量纲。

# 新课：3.11 变化的方向和平衡条件

- 熵判据
- 亥姆霍兹自由能判据
- 吉布斯自由能判据

# 热力学判据-变化的方向和平衡条件

## 1. 熵判据

根据 Clausius不等式  $dS \geq \frac{\delta Q}{T}$

对于隔离系统

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

$> 0$  不可逆，自发过程

$= 0$  可逆，达到平衡

用熵判据判断过程是否为自发过程，一定要用隔离系统。

# 熵判据

问题：对于绝热体系

$$dS(\text{绝热}) \geq 0$$

不等号是否表示过程为自发过程？

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。

# 热力学判据-变化的方向和平衡条件

## 2. Helmholtz自由能判据

已知  $-dA \geq -\delta W$

导出该公式时引入了等温条件，把功分成两项

$$-dA \geq -\delta W_e - \delta W_f \geq p_e dV - \delta W_f$$

设等容过程  $dV = 0$  设不做非膨胀功  $W_f = 0$

则  $-(dA)_{T,V,W_f=0} \geq 0$

或  $(dA)_{T,V,W_f=0} \leq 0$        $< 0$       不可逆，自发过程  
 $= 0$       可逆，达到平衡

自发变化向着Helmholtz自由能减小的方向进行

# 热力学判据-变化的方向和平衡条件

## 3. Gibbs自由能判据

已知  $-dG \geq -\delta W_f$

导出该公式时引入了等温、等压的条件

再设不做非膨胀功  $W_f = 0$

则  $-(dG)_{T,p,W_f=0} \geq 0$

或  $(dG)_{T,p,W_f=0} \leq 0$

$< 0$	不可逆，自发过程
$= 0$	可逆，达到平衡

自发变化向着Gibbs自由能减小的方向进行

## 3.12 $\Delta G$ 的计算示例

- 等温物理变化中的 $\Delta G$
- 等温化学变化中的 $\Delta G$

# 等温物理变化中的 $\Delta G$

根据 $G$ 的定义式：

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

$$= A + pV$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$= dA + pdV + Vdp$$

根据具体过程，代入相关数值就可求得 $\Delta G$ 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。

# 简单状态变化中的 $\Delta G$

$$dG = dH - TdS - SdT = dA + pdV + Vdp$$

(1) 等温下，体系从 $p_1, V_1$ 改变到 $p_2, V_2$ ，设  $W_f = 0$

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

$$= Vdp$$

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

(适用于任何物质)

(1) 对理想气体：

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

(2) 对凝聚相系统,  $V = \text{常数}$

$$\Delta G = V(p_2 - p_1)$$

# 简单状态变化中 $\Delta G$ 计算例题

## [例题]

300.2K时，1mol理想气体从 $10p^\theta$ 等温可逆膨胀至 $p^\theta$ ，求 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A$  和  $\Delta G$ 。若由真空膨胀来完成同一变化，结果又将如何？

## 简单状态变化中 $\Delta G$ 计算例题

解：  $\Delta U = \Delta H = 0$

$$Q_R = -W_R = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = \left( 8.314 \times 300.2 \ln \frac{10}{1} \right) \text{J} = 5747 \text{J}$$

$$\Delta S = \frac{Q_R}{T} = \frac{5747}{300.2} \text{J} \cdot \text{K}^{-1} = 19.1 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta A = W_R = -5747 \text{J}$$

$$\Delta G = nRT \ln \frac{p_1}{p_2} = -5747 \text{J}$$

若由真空膨胀完成同一变化，则 $Q=0, W=0$ 。其它热力学函数的改变值不变。

判据？

# 相变化中的 $\Delta G$ 计算

## (2) 等温、等压可逆相变的 $\Delta G$

因为相变过程中不作非膨胀功， $dA = \delta W_e$

$$dG = dA + pdV + Vdp$$

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

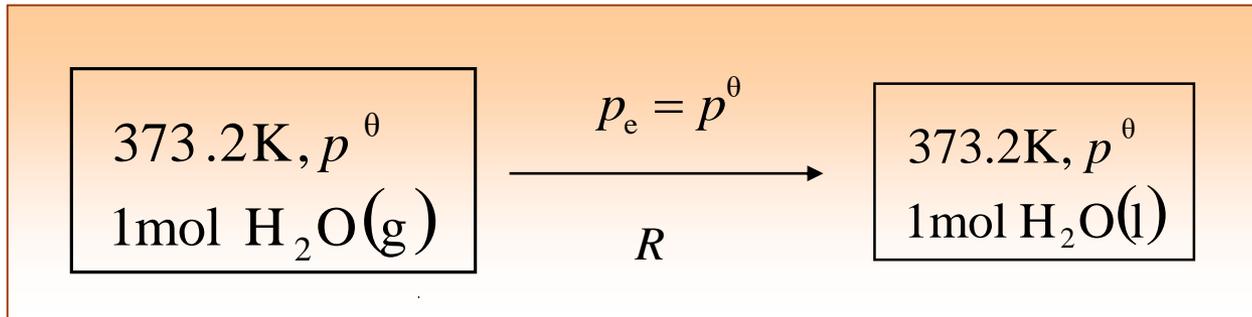
$$= 0$$

或：可逆相变即是在平衡温度和压力下的相变。因为过程  $W_R' = 0$ ，由  $(\Delta G)_{T,p} = W_R'$  可知： $\Delta G = 0$

# 相变化过程 $\Delta G$ 的计算

[例题] 在373.2K和  $p^\theta$  下，把1mol的水蒸气可逆压缩为液态水，计算 $Q, W, \Delta U, \Delta H, \Delta S, \Delta A$  和 $\Delta G$ 。  
已知该条件下水的蒸发热为  $40.69\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

# 相变化过程 $\Delta G$ 的计算



$$W_R = -p^\theta (V_m^l - V_m^g) \approx p^\theta V_m^g = RT = 3103 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$Q_R = Q_p = \Delta_{\text{vap}} H_m^\theta = -40.69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta U = Q_R + W_R = -37.59 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S = \frac{Q_R}{T} = \frac{-40.69 \times 10^3}{373.2} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = -109 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta A = W_R = 3103 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

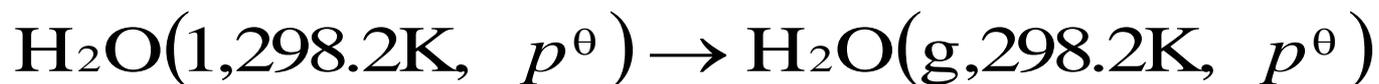
$$\Delta G = 0$$

# 相变化过程 $\Delta G$ 的计算

## (3) 不可逆相变

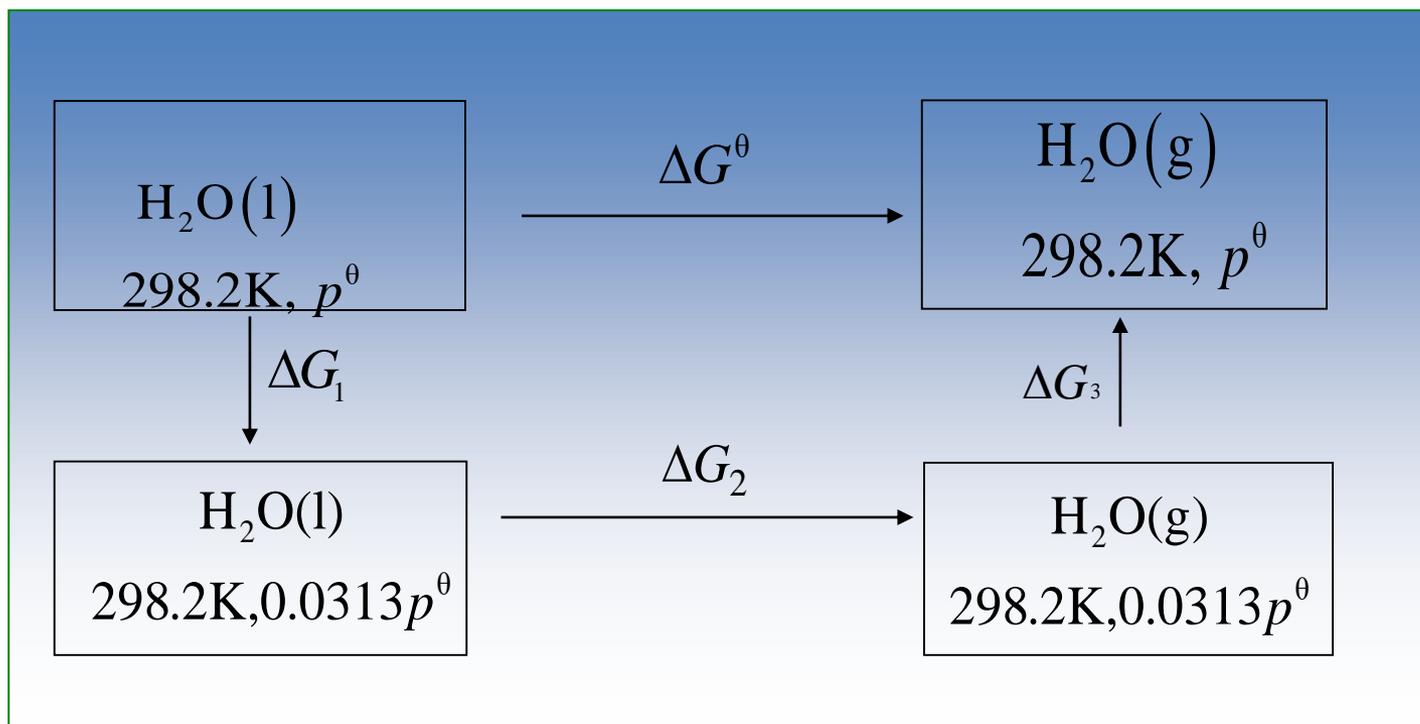
需设计可逆过程，使其中包含可逆相变的步骤。  
原则上不改变过程的温度。

[例题] 水在298.2K,  $p^\theta$  下进行相变



计算该相变的  $\Delta G^\theta$ ，并判断变化能否自动进行。  
已知在298.2K时的饱和蒸气压为  $0.0313 p^\theta$ 。

# 相变化过程 $\Delta G$ 的计算



# 相变化过程 $\Delta G$ 的计算

$$\Delta G_1 = \int_{p_1}^{p_2} V_m^1 dp = V_m^1 (p_2 - p_1)$$

$$\Delta G_2 = 0$$

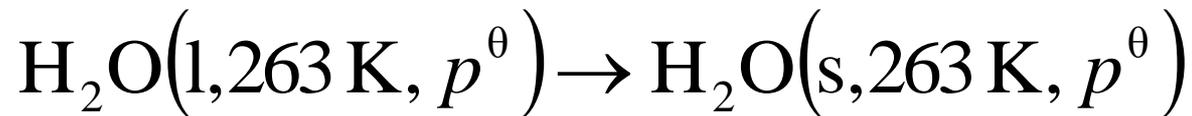
$$\Delta G_3 = \int_{p_2}^{p_1} V_m^1 dp = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$\begin{aligned}\Delta G^\theta &= \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = V_m^l (p_2 - p_1) + RT \ln \frac{p_1}{p_2} \\ &= [18.2 \times 10^{-3} \times (0.0313 - 1) \times 101.3 - 8.314 \times 298.2 \ln 0.0313] \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 8590 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$(\Delta G)_{T,p} > 0$ ，说明变化不能自动进行。

# 相变化过程 $\Delta G$ 的计算

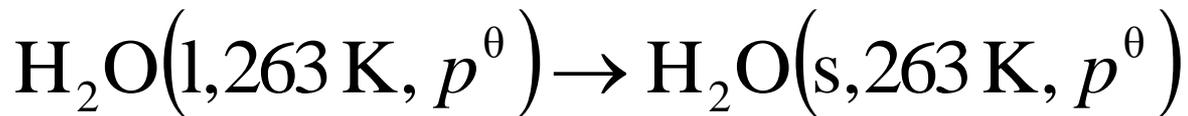
[练习题] 计算水在263K,  $p^\theta$  下相变



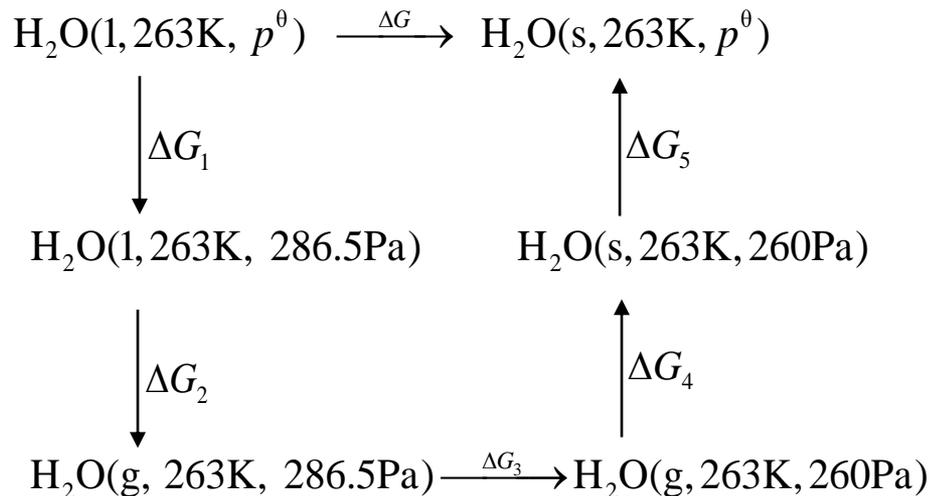
的  $\Delta G$  。已知该温度过冷水的饱和蒸气压  $p_l^* = 286.5 \text{ Pa}$  , 冰的饱和蒸气压  $p_s^* = 260 \text{ Pa}$  。

# 相变化过程 $\Delta G$ 的计算

[练习题] 计算水在263K,  $p^\theta$  下相变

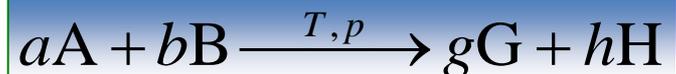


的  $\Delta G$  。已知该温度过冷水的饱和蒸气压  $p_1^* = 286.5\text{ Pa}$  , 冰的饱和蒸气压  $p_s^* = 260\text{ Pa}$  。



# 等温化学变化中的 $\Delta G$ 计算

## 等温等压下的化学反应



(1) 设计可逆电池

$$\Delta_r G_m = -zEF$$

(2) 利用焓变和熵变计算

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

(3) 利用化学反应等温方程

$$\Delta_r G_m = -RT \ln K^\theta + RT \ln J^\theta$$

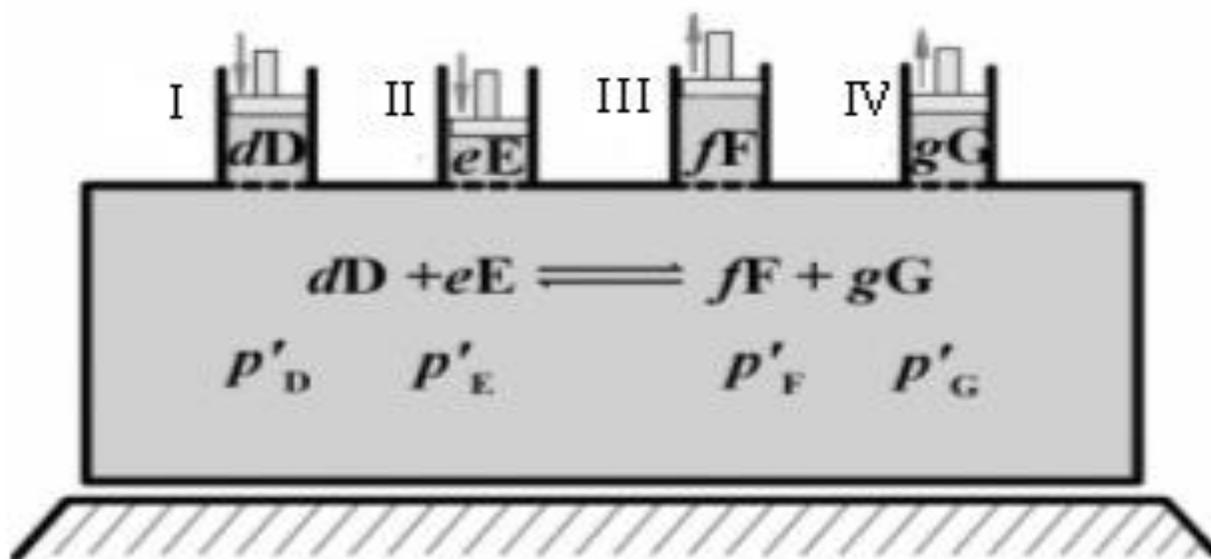
(4) 利用标准生成自由能

$$\Delta_r G_m^\theta = \sum_B \nu_B \Delta_f G_{m,B}^\theta$$

# 新课：化学反应中的 $\Delta_r G_m$ ——化学反应等温式

对于化学反应  $dD(g) + eE(g) = fF(g) + gG(g)$

设均为理想气体，在van't Hoff平衡箱中进行



化学反应中的  $\Delta_r G_m$  —— 化学反应等温式



$p_D$

$p_E$

$p_F$

$p_G$



$\Delta G_1$



$\Delta G_3$



$p'_D$

$p'_E$

$p'_F$

$p'_G$

$$(1) \quad \Delta G_1 = dRT \ln \frac{p'_D}{p_D} + eRT \ln \frac{p'_E}{p_E}$$

$$(2) \quad \Delta_r G_{m,2} = 0$$

$$(3) \quad \Delta G_3 = fRT \ln \frac{p'_F}{p_F} + gRT \ln \frac{p'_G}{p_G}$$

化学反应中的  $\Delta_r G_m$  —— 化学反应等温式

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m &= \Delta G_1 + \Delta_r G_{m,2} + \Delta G_3 \\ &= -RT \ln \frac{(p'_F)^f (p'_G)^g}{(p'_D)^d (p'_E)^e} + RT \ln \frac{p_F^f p_G^g}{p_D^d p_E^e} \\ &= -RT \ln K_p + RT \ln Q_p\end{aligned}$$

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Gibbs自由能的变化值

$K_p$  是利用van't Hoff 平衡箱导出的平衡常数

$Q_p$  是反应**给定的**反应始终态压力的比值

# 化学反应中的 $\Delta_r G_m$ —— 化学反应等温式

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

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  
反应有可能逆向进行

这一公式为**化学反应方向性**的判据：等温、等压、非体积功为**0**。

## § 3.13 几个热力学函数间的关系

基本公式

特性函数

Maxwell 关系式的应用

Gibbs 自由能与温度的关系——

Gibbs-Helmholtz方程

Gibbs 自由能与压力的关系

# 封闭体系的基本公式

- $U, H$        $S, A, G$
- 其中 $U$ 和 $S$ 具有明确的物理意义，分别来自热一律和热二律。
- $H$ 、 $A$ 、 $G$ 是为解决问题方便人为定义的函数，没有明确的物理意义，不遵守能量守恒定律。  
只有在特定条件下，系统发生变化时这些函数的变量才有明确的意义，可以和实际过程的热或功联系起来。
- $dH = \delta Q_p$  ( $dp=0$ ,  $\delta W_f = 0$ )
- $dA = \delta W_{\max}$  ( $dT=0$ , 可逆过程)
- $dG = \delta W_{\beta \max}$  ( $dT=0$ ,  $dp=0$ , 可逆过程)

# 封闭体系的基本公式-三个定义式一定要记住

定义式适用于任何热力学平衡态系统，只是在特定的条件下才有明确的物理意义。

(1) 焓的定义式。

$$H = U + pV \quad \Delta H = Q_p \quad (dp = 0, W_f = 0)$$

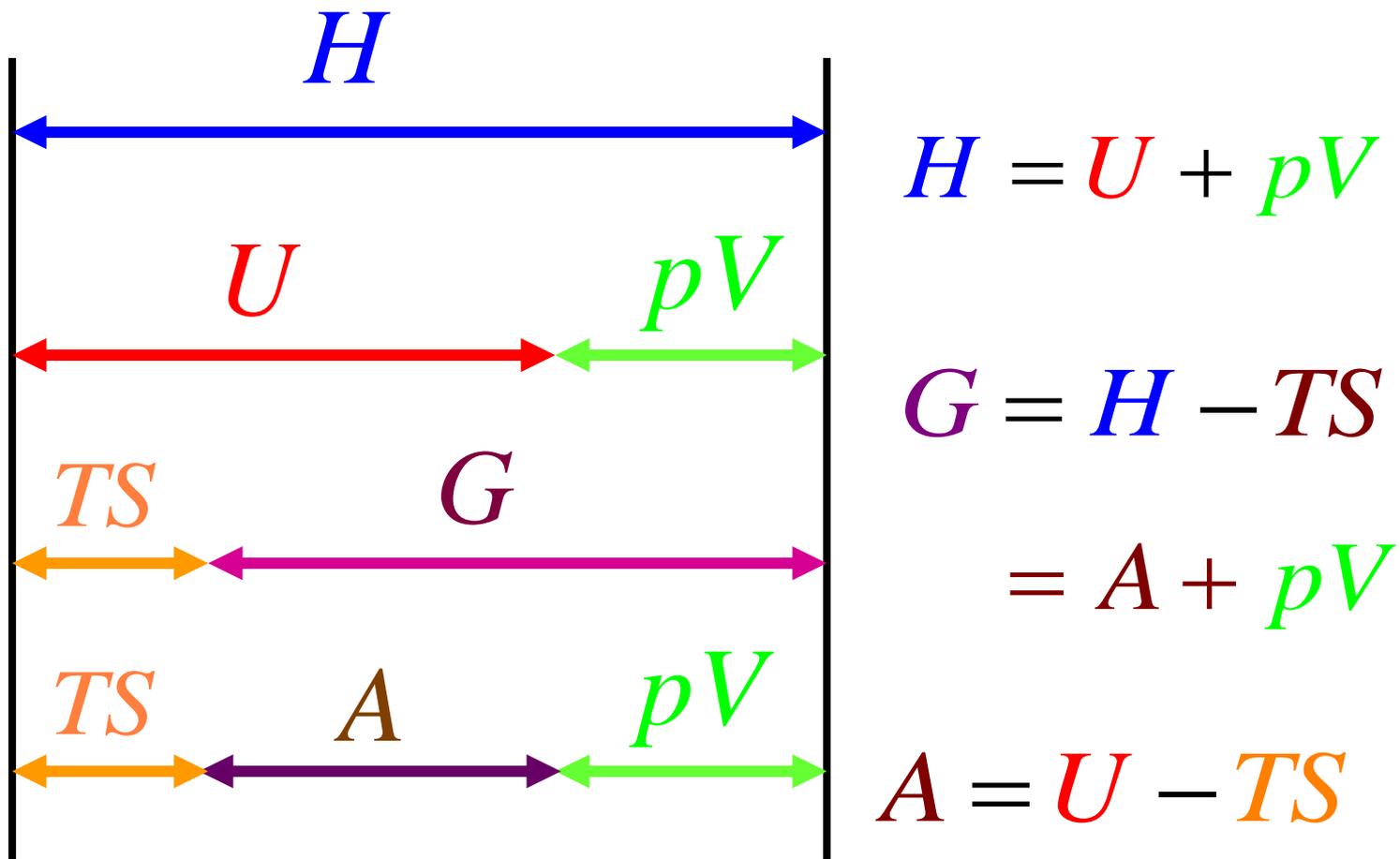
(2) Helmholtz 自由能定义式。

$$A = U - TS \quad -\Delta A = -W_{\max} \quad (dT = 0, \text{可逆})$$

(3) Gibbs 自由能定义式。

$$G = H - TS \quad \text{或} \quad G = A + pV$$
$$-\Delta G = -W_{f, \max} \quad (dT = 0, dp = 0, \text{可逆})$$

# 几个热力学函数之间关系的图示式



# 四个基本公式（一定要记住）

(1)  $dU = TdS - pdV$  因为  $dU = \delta Q - pdV$   
 $dS = \frac{\delta Q_R}{T}$  代入上式即得。

这是热力学第一与第二定律的联合公式，适用于组成恒定、不作非膨胀功的封闭系统。

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 $\delta W_e$ 。

公式（1）是四个基本公式中最基本的。记住。

# 四个基本公式

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

这个公式是热力学能 $U=U(S, V)$ 的全微分表达式(要保持系统组成不变)。

若系统内发生相变或化学变化，就要增加组成变量，所以这公式只适用于内部平衡的、只有体积功的封闭系统。

## 四个基本公式

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

因为  $H = U + pV$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dU = TdS - pdV$$

所以  $dH = TdS + Vdp$

$$H = H(S, p)$$

## 四个基本公式

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

因为  $A = U - TS$

$$dA = dU - TdS - SdT$$

$$dU = TdS - pdV$$

所以  $dA = -SdT - pdV$

$$A = A(T, V)$$

# 四个基本公式

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

因为  $G = H - TS$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dH = TdS + Vdp$$

所以  $dG = -SdT + Vdp$

$$G = G(T, p)$$

# 封闭系统的四个基本公式

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

左边四式称为热力学基本方程。它适用于组成不变的封闭系统，且 $\delta W' = 0$ 的可逆和不可逆过程。

$(T, S)$ -----共轭的**热学**变量

$(p, V)$ -----共轭的**力学**变量

# 从基本公式导出的关系式— $T$ 、 $p$ 、 $V$ 、 $S$ 的一次微分表达式（不用死记，可导出）

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

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

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

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

从公式(1), (2)导出

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

从公式(2), (4)导出

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

从公式(1), (3)导出

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

从公式(3), (4)导出

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

# 特性函数

对于 $U$ ,  $H$ ,  $S$ ,  $A$ ,  $G$ 等热力学函数, 只要其**独立变量**选择适当, 就可以从一个**已知的热力学函数**求得所有其它热力学函数, 从而可以把一个热力学系统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:

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

# 特性函数的用途（了解）

例如，从特性函数  $G$  及其特征变量  $T, p$ ，求  $H, U, A, S$  等函数的表达式。

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

导出：

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

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

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

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

# 特性函数的用途（了解）

对于理想气体， $V = \frac{nRT}{p}$

等温时， $dG = Vdp = nRT \frac{dp}{p}$

$$\int_{G^\ominus}^G dG = nRT \int_{p^\ominus}^p \frac{dp}{p}$$

标准压力下的G

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

将该式代入上述各热力学关系式，就可以得到理想气体各状态函数以 $T$ ， $p$ 为变量的具体表达式。

# 特性函数的用途(了解)

当特征变量保持不变，特性函数的变化值可以用作判据。因此，对于组成不变、不做非膨胀功的封闭系统，可用作判据的有：

$$(1) \quad (dS)_{U,V} \geq 0$$

$$(4) \quad (dU)_{S,V} \leq 0$$

$$(2) \quad (dA)_{T,V} \leq 0$$

$$(5) \quad (dH)_{S,p} \leq 0$$

---

$$(3) \quad (dG)_{T,p} \leq 0$$

$$(6) \quad (dS)_{H,p} \geq 0$$

用得多

用得少

# Maxwell 关系式及其应用（了解）

全微分的性质

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

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

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

热力学函数是状态函数，数学上具有全微分性质

将  $\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$  关系式用到四个基本公式中，  
就得到Maxwell关系式：

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

一次偏微分：
$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_V \quad p = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S$$

对 $T$ 和 $p$ 分别二次微分：
$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V$$

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。

热力学函数是状态函数，数学上具有全微分性质

将  $\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$  关系式用到四个基本公式中，  
就得到Maxwell关系式：

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

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

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

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

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

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

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

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

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（了解）

(1) 求  $U$  随  $V$  的变化关系

已知基本公式  $dU = TdS - pdV$

等温对  $V$  求偏微分

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

# Maxwell 关系式的应用

$(\frac{\partial S}{\partial V})_T$  不易测定，根据Maxwell关系式

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

所以

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

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

# Maxwell 关系式的应用

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， $pV = nRT$        $p = \frac{nRT}{V}$

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

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

$$= T \cdot \frac{nR}{V} - p = 0$$

所以，理想气体的热力学能只是温度的函数。

# Maxwell 关系式的应用

例2 证明理想气体的焓只是温度的函数。

解：对理想气体， $pV = nRT$ ， $V = \frac{nRT}{p}$

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

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

所以，理想气体的焓只是温度的函数。

## (2) 求 $H$ 随 $p$ 的变化关系

已知基本公式  $dH = TdS + Vdp$

等温对 $p$ 求偏微分  $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V$

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

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

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。

例3 利用  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  的关系式，可以求出气体在状态变化时的  $\Delta U$  和  $\Delta H$  值。



解：

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

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

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

例3 利用  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$  的关系式，可以求出气体在状态变化时的  $\Delta U$  和  $\Delta H$  值。



解：  $H = H(T, p)$

$$\begin{aligned} dH &= \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T dp \\ &= C_p dT + [V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p] dp \end{aligned}$$

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

知道气体的状态方程，就求出  $\Delta U, \Delta H$  的值

### (3) 求 $S$ 随 $P$ 或 $V$ 的变化关系

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

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

根据Maxwell关系式:  $\left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -\alpha V$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \int - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp = - \int_{p_1}^{p_2} \alpha V dp$$

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  $\Delta S$ 。

例如，对理想气体

$$pV = nRT, \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \alpha V = \frac{nR}{p}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\frac{nR}{p}$$

$$\Delta S = -\int_{p_1}^{p_2} nR \frac{dp}{p} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(4) 求Joule-Thomson 系数  $\mu_{J-T}$

已知

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

从气体状态方程求出  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$  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。

# Gibbs自由能与温度的关系——

## 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  $\Delta_r G_m(T_1)$  (或  $\Delta_r A_m(T_1)$ ) 求另一反应温度时的  $\Delta_r G_m(T_2)$  (或  $\Delta_r A_m(T_2)$ )

根据基本公式  $dG = -SdT + Vdp$

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

根据定义式  $G = H - TS$

在温度  $T$  时  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

# Gibbs自由能与温度的关系——

## Gibbs-Helmholtz方程

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

则 
$$-\Delta S = \frac{\Delta G - \Delta H}{T}$$

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

这就是Gibbs——Helmholtz方程的一种形式(微分式)

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

为了将该式写成易于积分的形式，在等式两边各除以 $T$ ，重排后得

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

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

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

这就是Gibbs——Helmholtz方程的另一种形式(微分式)

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

对上式进行移项积分

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

作不定积分, 得

$$\frac{\Delta G}{T} = -\int \frac{\Delta H}{T^2} dT + I \quad \text{式中 } I \text{ 为积分常数}$$

使用上式时, 需要知道  $\Delta H$  与  $T$  的关系后再积分

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

$$\Delta H(T) = \int \Delta C_p dT + \Delta H_0$$

已知  $C_p = a + bT + cT^2 + \dots$

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

式中  $\Delta H_0$  为积分常数，可从热力学数据表求得

代入  $\Delta H_0$  和  $\Delta C_p$  与  $T$  关系式，进行积分

$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2} \Delta bT^2 + \frac{1}{3} \Delta cT^3 + \dots$$

将 
$$\Delta H = \Delta H_0 + \Delta aT + \frac{1}{2}\Delta bT^2 + \frac{1}{3}\Delta cT^3 + \dots$$

代入 
$$\frac{\Delta G}{T} = -\int \frac{\Delta H}{T^2} dT + I$$

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

如果知道某一温度的  $\Delta_r G_m(T_1)$ ，就可计算积分常数  $I$

就可以得到  $\Delta_r G_m(T_2)$  的值

# Gibbs—Helmholtz方程的定积分形式

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

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

# Gibbs-Helmholtz方程

同理，对于Helmholtz自由能，其Gibbs-Helmholtz公式的形式为：

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

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

处理方法与Gibbs自由能的一样。

# Gibbs自由能与压力的关系（掌握）

已知  $dG = -SdT + Vdp$   $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$

移项积分

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

将温度为 $T$ 、在标准压力下的纯物作为标准态

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

对于理想气体

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

# Gibbs自由能变化值 $\Delta G$ 与压力的关系（掌握）



已知  $\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V$ , 则  $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p}\right)_T = \Delta V$

$$\Delta G_2 - \Delta G_1 = \int_{T_1}^{T_2} \Delta V dp$$

- $\Delta G$ 与压力的关系计算例题
- [例题] 298K和  $p^\theta$  下,  $C(\text{石墨}) \rightarrow C(\text{金刚石})$  的  $\Delta_r G_m^\theta = 2862 \text{ J mol}^{-1}$ 。已知石墨与金刚石的密度分别为  $2260 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  和  $3515 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。问至少需加多大的压力才能**使反应成为自发**?

## $\Delta G$ 与压力的关系计算例题

解:

$$\Delta_r G_m - \Delta_r G_m^\theta = \int_{p^\theta}^p [V_m(\text{金}) - V_m(\text{石})] dp$$

若密度与压力无关,  $V_m$  可视为常数, 则

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m - 2862 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} &= \left( \frac{0.012}{3515} - \frac{0.012}{2260} \right) (p - p^\theta) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= (3.413 - 5.309) \times 10^{-6} (p - p^\theta) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta_r G_m = 2862 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 1.896 \times 10^{-6} (p - p^\theta) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

# $\Delta G$ 与压力的关系计算例题

要使该反应成为自发，则必须  $\Delta_r G_m < 0$ ，即

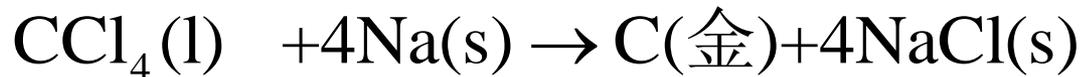
$$2862 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} - 1.896 \times 10^{-6} (p - p^\theta) \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

$$p > 1.51 \times 10^9 \text{ Pa} = 15100 p^\theta$$

[思考题]

(1) 由上述计算可知，增大压力有利于实现石墨转化金刚石。若升高温度又如何？

(2) 查表计算下列两个反应



在298K,  $p^\theta$  下能否自发进行？

## § 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

# 热力学第三定律

热力学第二定律给出了**熵变**的定义，并解决了各种过程中熵变的计算，但是熵的绝对值却无法确定。人们希望知道各种物质的熵并列表备用，从而更方便地计算化学反应的  $\Delta_r S_m$ 。

热力学第三定律解决了物质规定熵的问题，其意义在于单纯地用**量热法**即可计算化学反应的  $\Delta_r S_m$  和  $\Delta_r G_m$ 。

# 熵的物理意义

## 自发过程的混乱度与熵变

1. 两种气体自动混合 混乱度增加 熵也增加
2. 系统吸热, 温度升高 分子分布花样增加 熵也增加
3. 水从液态变为气态 分子混乱度增加 熵也增加

从以上例子可知, 自发过程是混乱度增加的过程, 也是熵增加的过程, 熵是混乱度的一种量度。

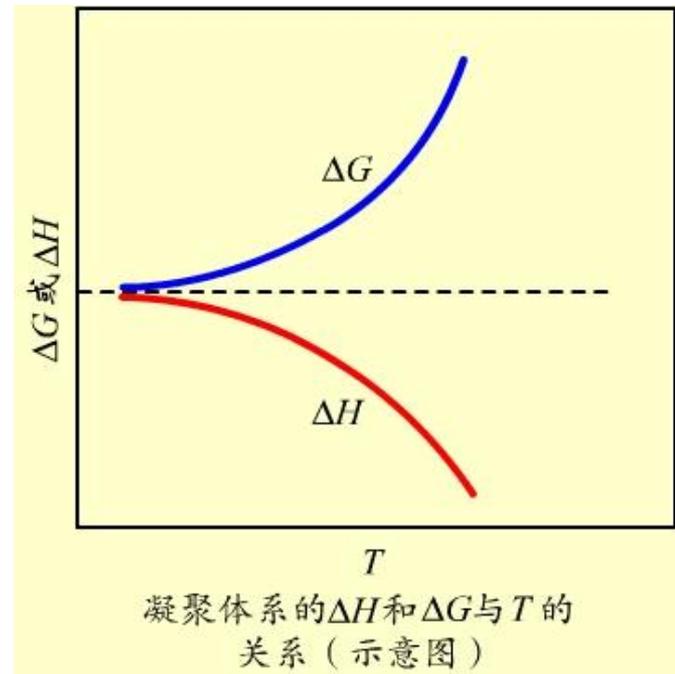
# 热力学第三定律

## 凝聚系统的 $\Delta H$ 和 $\Delta G$ 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。

用公式可表示为：

$$\lim_{T \rightarrow 0} (\Delta G - \Delta H) = 0$$



# 热力学第三定律

## Nernst热定理 (Nernst heat theorem)

1906年，Nernst系统地研究了低温下凝聚系统的反应，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，系统的熵值不变。

# 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  $0\text{K}$  时， $\Delta G$  和  $\Delta H$  有公共的切线，该切线与温度的坐标平行，即：

$$\text{当 } T \rightarrow 0\text{K} \text{ 时 } \quad \Delta H \approx \Delta G$$

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

并可用数学方法证明，该假定在数学上也是成立的。

# 热力学第三定律

在1912年，Planck把热定理推进了一步，他假定：  
在热力学温度0 K时，纯凝聚物的熵值等于零，即：

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

在1920年，Lewis和 Gibbs指出，Planck的假定只适用于完整晶体，即只有一种排列方式的晶体。

所以，热力学第三定律可表示为：

“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) 掌握

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

已知 
$$dS = \frac{C_p dT}{T}$$

$$S_T = S_0 + \int_0^T \frac{C_p dT}{T}$$

若  $S_0 = 0$

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT = \int_0^T C_p d \ln T$$

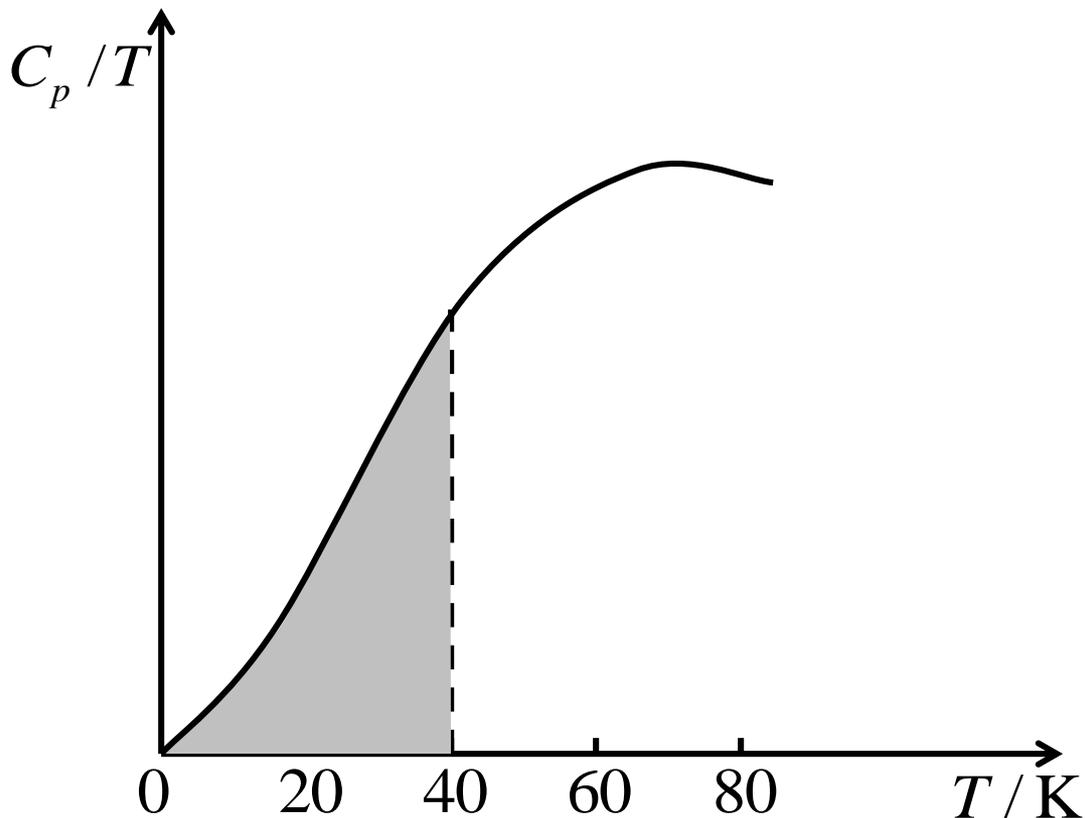
# 用积分法求熵值 (1)

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

如图所示：

$$S = \int_{0\text{K}}^{40\text{K}} \frac{C_p}{T} dT$$

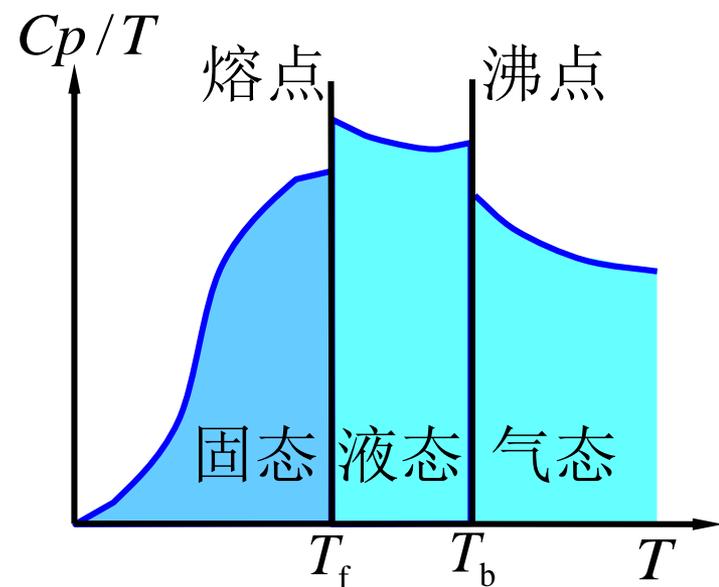
阴影下的面积，就是所要求的该物质的规定熵。



用积分法求熵值

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：

$$\begin{aligned}
 S(T) = S(0) &+ \int_0^{T_f} \frac{C_p(s)}{T} dT \\
 &+ \frac{\Delta_{\text{melt}} H}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_p(l)}{T} dT \\
 &+ \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_p(g)}{T} dT
 \end{aligned}$$



图中阴影下的面积加上两个相变熵即为所求的熵值。

# 了解

由于在极低温度时缺乏  $C_p$  的数据，故可用Debye公式来计算：

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

式中  $\theta$  是物质的特性温度

在极低温度时， $C_p \approx C_V$        $\theta = \frac{h\nu}{k}$

式中  $\nu$  是晶体中粒子的简正振动频率

熵变的公式为两项，第一项需借助Debye公式计算

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

# 化学反应过程的熵变计算（掌握）

(1)在标准压力下，298.15 K时，各物质的标准摩尔熵值有表可查。根据化学反应计量方程，可以计算反应进度为1 mol时的熵变值。

$$\Delta_r S_m^\ominus(298.15 \text{ K}) = \sum_B \nu_B S_m^\ominus(\text{B}, 298.15 \text{ K})$$

(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：

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

# 化学反应过程的熵变计算

(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

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

(4)从可逆电池的热效应 $Q_R$ 或从电动势随温度的变化率求电池反应的熵变

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

## 由标准摩尔熵计算标准摩尔反应熵例题

[例题] 反应:  $\text{H}_2(\text{g}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l})$  计算反应的  $\Delta_r S_m^\theta$ 。已知在298K时的  $S_m^\theta$  如下

	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$
$S_m^\theta / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	130.574	205.029	69.92

解: 
$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\theta &= S_m^\theta(\text{H}_2\text{O}) - S_m^\theta(\text{H}_2) - \frac{1}{2} S_m^\theta(\text{O}_2) \\ &= (69.92 - 130.574 - \frac{1}{2} \times 205.029) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= -163.17 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\end{aligned}$$

# 本周作业

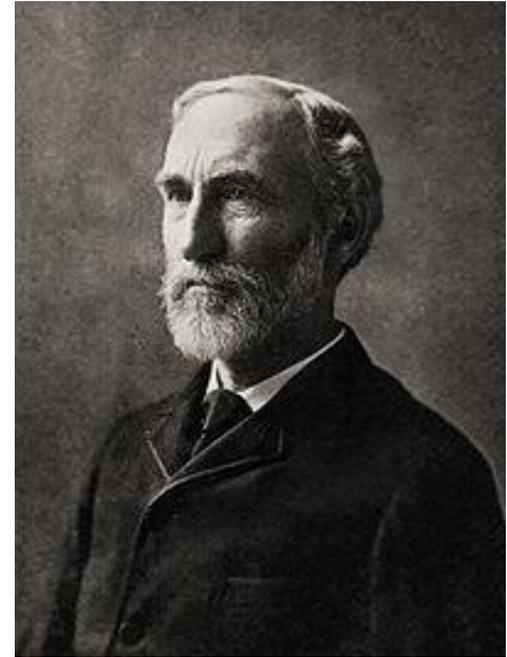
- **P201-202: 18, 19, 26**

# Josiah Willard Gibbs (1839.2.11—1903.4.28)

- 美国物理化学家、数学物理学家。
- 奠定了化学热力学的基础，提出了吉布斯自由能与吉布斯相律。

- 主要成就：

- 吉布斯自由能
- 吉布斯熵
- 向量分析
- 吉布斯-亥姆霍兹方程
- 吉布斯代数
- 吉布斯分布
- 相律
- 吉布斯悖论



# Gibbs

- 背景：父亲是耶鲁大学的神学教授
- 师从：古斯塔夫·基尔霍夫\ 赫尔曼·冯·亥姆霍兹\ 克劳修斯
- 獲獎：科普利奖章 (1901)
- 科普利獎章（Copley Medal）是英國皇家學院所頒發的科學獎章，起始於喬菲利·科普利爵士（Sir Geoffrey Copley）在1709年捐贈100英磅作為實驗研究的基金，於1731年開始頒發，是當時科學界的最高榮譽之一。

# Gibbs

- **1863年Gibbs**使用几何方法进行齿轮设计的论文在耶鲁学院获工程学博士学位，成为美国第一个工程学博士。
- **1876年**吉布斯发表了奠定化学热力学基础的经典之作《论非均相物体的平衡》的第一部分。**1878年**完成了第二部分。这一长达三百余页的论文被认为是化学史上最重要的论文之一，其中提出了**吉布斯自由能，化学势等**概念，阐明了化学平衡、相平衡、表面吸附等现象的本质。
- **1892年**由奥斯特瓦尔德译成德文，**1899年**由勒·沙特列翻译为法语。

# 后人对Gibbs的评价

- 由于当时的美国教育对实践知识的看重，吉布斯没有受到应有的重视。直到**1950年**才进入纽约大学的名人馆，并立半身像纪念。
- 奥斯特瓦尔德认为“无论从形式还是内容上，他赋予了物理化学整整一百年。”
- 朗道认为吉布斯“对统计力学给出了适用于任何宏观物体的最彻底、最完整的形式”。
- **2005年5月4日**美国发行“美国科学家”系列纪念邮票，包括吉布斯、冯·诺伊曼、巴巴拉·麦克林托克和理查德·费曼。
- **2009年**，被授予“**新诺贝尔**”化学奖。

# 热力学总复习提纲

- 1、熟记第一定律的公式，准确判断功和热的正、负号并灵活运用；
- 2、状态函数的概念十分重要，要融会贯通的体现在解题之中；
- 3、要时刻注意各个公式的使用条件；
- 4、理解可逆过程的概念，学会设计可逆过程求解 $\Delta S$ 、 $\Delta G$ 、 $\Delta A$ 等。
- 5、掌握三种判据的使用条件；

- **6、掌握定义的热力学函数U, S和规定的热力学函数H, A, G的本质、物理意义。**
- **7、掌握卡诺循环及卡诺定理**
- **8、掌握热力学第一定律在理想气体的特殊应用。（等温过程、绝热过程）**

## 9、常见变化过程， $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta A$ 、 $\Delta G$ ，会判断哪些量一定为0，哪些相等。

- (1)、理想气体真空膨胀；
- (2) 理想气体的绝热可逆膨胀；
- (3) 任何物质的绝热可逆膨胀；
- (4) 理想气体等温物理变化过程（PVT变化）；
- (5) 在凝固点、沸点和饱和蒸汽压下的两相平衡；
- (6) 理想气体的节流过程；
- (7) 实际气体的节流过程；
- (8)  $H_2$ 与 $O_2$ 在绝热钢瓶中化合生成水。
- (9) 气体分子数没有变化的等温等压反应达平衡。
- (10) 等温等压可逆电池反应达到平衡。

- 继续总结常见变化过程 $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta A$ 、 $\Delta G$ 的计算方法。

- **10、注意用标准摩尔生成焓、标准摩尔燃烧焓计算反应的标准摩尔焓变时，公式中反应物和生成物的符号不同。**

- **11、容易出错的数学计算：**

- **(1) d和Δ的差别：**

- $$H = U + PV$$

- $$dH = dU + pdV + VdP$$

- $$\Delta H = \Delta U + p\Delta V + V\Delta P \quad (\times \times \times)$$

- $$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + (P_2V_2 - P_1V_1) \quad (\checkmark \checkmark)$$

- 容易出错的数学计算：
- (2) 计算结果的负号不能遗漏
- (3) 单位不能搞错：如： $\Delta_r H_m$  J/mol  $\Delta_r H$  J 或kJ
- (4) 计算过程单位的要求：
  - 1) 所有步骤所有数字都带单位（如果有单位）
  - 2) 或者在国际单位制下，只将最终量的单位写在计算式的最后，并以括号示出。
  - 3) 在有对数的计算中，因为单位是不能取对数的，所以在表达式中，通常以P/Pa或T/K的形式将单位消掉。

- 12、常用的简单的数学关系式要记住
- (1) 全微分的性质

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

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

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

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

- (2) 简单的微分、积分公式
- 课本P466-467常用者。

# 13、热力学基本关系式

- (1)热力学基本方程及由此得出的特征变量和特征函数。

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

# 13、热力学基本关系式

- (2) 由基本公式得出 $T$ 、 $P$ 、 $V$ 、 $S$ 的一次微分表达式；
- (3) Maxwell关系式
- 将(2)中得出的一次微分表达式再对另一个独立变量微分，得到的二次微分等式就是Maxwell关系式。

# 13、热力学基本关系式

- (4) Gibbs-Helmholz公式
- 表达不同温度下 $\Delta G$ 的求解。
- (5) Kirchhoff公式
- 表达不同温度 $\Delta H$ 的求解
- (6)  $\Delta G$ 与P的关系

# 14、几个实验

- (1) 焦耳热功当量实验
- (2) 焦耳-盖吕萨克实验
- (3) 焦耳-汤姆逊实验
- (4) 卡诺循环实验
- 要求掌握实验过程和结果。

# 练习

- (1) 因为  $\Delta U = Q_V$ ,  $\Delta H = Q_p$  所以  $Q_V$ ,  $Q_p$  是特定条件下的状态函数。
- 不对。热力学能  $U$  和焓  $H$  是状态函数, 而  $\Delta U$ ,  $\Delta H$  仅是状态函数的变量。  $Q_V$  和  $Q_p$  仅在特定条件下与状态函数的变量相等, 所以  $Q_V$  和  $Q_p$  不可能是状态函数。
- (2) 根据热力学第一定律, 因为能量不能无中生有, 所以一个系统若要对外做功, 必须从外界吸收热量。
- 不对。系统可以降低自身的热力学能来对外做功, 如系统发生绝热膨胀过程。但是, 对外做功后, 系统自身的温度会下降。

- (3) 等压下，用机械搅拌某绝热容器中的液体，使液体的温度上升，这时 $\Delta H = Q_p = 0$ 。
- 不对。因环境对系统进行机械搅拌，做了**机械功**，这时 $W_f \neq 0$ ，不符合 $\Delta H = Q_p$ 的使用条件。
- (4) 某一化学反应在烧杯中进行，热效应为 $Q_1$ ，焓变为 $\Delta H_1$ 。若将化学反应安排成可逆电池，使两者始态和终态都相同，这时热效应为 $Q_2$ ，焓变为 $\Delta H_2$ ，则 $\Delta H_1 = \Delta H_2$ 。
- 对。因为焓 $H$ 是状态函数，只要反应的始态和终态都相同，则焓变的数值也相同，与反应具体进行的途径无关，这就是状态函数的性质，“异途同归，值变相等”。但是，两个过程的热效应是不等的。

- 5. 在298 K, 101.3 kPa压力下, 一杯水蒸发为同温、同压的气是一个不可逆过程, 试将它设计成可逆过程。
- 答: 通常有四种相变可以近似看作是可逆过程:
  - (1) 在饱和蒸气压下的气-液两相平衡, (2) 在凝固点温度时的固-液两相平衡, (3) 在沸点温度时的气-液两相平衡, (4) 在饱和蒸气压下的固-气两相平衡 (升华)。可以将这个在非饱和蒸气压下的不可逆蒸发, 通过两种途径, 设计成可逆过程:
- (1) 绕到沸点; 将298 K, 101.3 kPa压力下的水, 等压可逆升温至373K, 在沸点温度下可逆变成同温、同压的蒸气, 然后再等压可逆降温至298 K。
- (2) 绕到饱和蒸气压; 将298 K, 101.3 kPa压力下的水, 等温可逆降压至饱和蒸气压, 在298 K和饱和蒸气压下, 可逆变成同温、同压的蒸气, 再等温可逆升压至101.3 kPa。

- 6. 有一高压钢筒，打开活塞后气体喷出筒外，当筒内压力与筒外压力相等时关闭活塞，此时筒内温度将( ) 降低
- 解释：压缩空气冲出钢筒时，筒内的气体对冲出的气体做功。由于冲出的速度很快，筒内气体来不及从环境吸热，相当于是个绝热过程，所以筒内气体的温度会下降。
- 过一会儿，筒中气体的压力将 ( ) 升高
- 当盖上筒盖又过了一会儿，筒内气体通过导热壁，从环境吸收热量使温度上升，与环境达成平衡，这时筒内的压力会增加。

- 7. 有一真空钢筒，将阀门打开时，大气（视为理想气体）冲入瓶内，此时瓶内气体的温度将( )
- 升高
- 答：空气冲入钢筒时，外面的气体对冲入钢筒的气体做功。由于冲入的速度很快，筒内的气体来不及向环境放热，相当于是个绝热过程，所以筒内气体的温度会升高。

• 8. 在下述等式中，正确的是 ( )

• (A)  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = \Delta_c H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g})$

• (B)  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = \Delta_c H_m^\ominus(\text{O}_2, \text{g})$

• (C)  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = \Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g})$

• (D)  $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = \Delta_c H_m^\ominus(\text{H}_2, \text{g})$

• 答：(C)。根据标准摩尔燃烧焓的定义，只有(C)是正确的。因为 $\text{O}_2$ 是助燃剂，其标准摩尔燃烧焓规定为零。 $\text{H}_2$ 的燃烧产物是 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，而不是 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$ 。

- **10、在270K和大气压力下，一定量的过冷水凝结为同温同压下的冰，则系统和环境的熵变 $\Delta S$ 大于零或小于零？**
- 系统熵变小于零。环境熵变大于零。
- 水结成冰，系统混乱度下降，并且放出凝聚热，所以系统熵变小于零。
- 环境得到热，熵变大于零。
- 两者的和，即隔离系统的熵变也大于零。因为这是一个不可逆过程。

- **11**、一定量的环己烷在其正常沸点变为同温同压的蒸汽，则系统的 $\Delta U$ 和 $\Delta H$ 的关系？ $\Delta A$ 和 $\Delta G$ 的关系？ $\Delta S$ 大于零还是小于零？
- 提示：液态物质的汽化，系统熵总是增大的。 $\Delta S$ 大于零。
- 正常沸点的可逆相变， $\Delta G=0$ ，汽化，体积增大，系统对外做功， $\Delta A<0$ ，所以 $\Delta A<\Delta G$ 。
- 等温等压可逆相变， $Q_p=\Delta H$ ， $\Delta U=Q_p+W$ ，因对外做功， $W<0$ ，所以 $\Delta U<Q_p$ ，即 $\Delta U<\Delta H$ 。