

# 化学热力学中几个问题的讨论

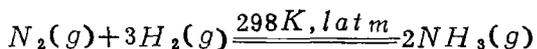
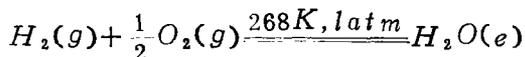
王 恒 焜

## 一、自发变化的判据

所谓“自发变化”乃是指能够自动发生的变化，即无需外力帮助，任其自然，不去管它，即可发生变化。例如重物下落，水从高处往、低处流，气体从高压流向低压，是不解外界帮忙，能够自动发生的过程。这些过程设计成适当装置，还可以对外做功。如何理有“无需外力帮忙”呢：有些文章和教者认为，凡自发变化不需外界做功即能发生，并且准对外做功的能力。我认为这种说法只适用于简单变化，对于相变化和化学变化则不够要确。

众所周知，等温等容或等温等压下的化学变化的方向是用  $\Delta F$  或  $\Delta G$  来判据的。问题是这些条件下有的自发变化，外界竟帮了忙，即对体系做了体积功。如何理解这些变化的自发性呢？

例：等温、等压下的发展



反映后，体积缩小，过程中外界对体系做了体积功，这称不称自发变化呢？凭经验，我们知道这两个反应是自发变化，那末，如何理解外界做功呢？我们说这个体积功并不是过程发生的推动力，而是因为变化后要维持恒压条件必须伴随体积自动缩小，引起外界对体系做体积功。设想体系在一光滑无摩擦活塞的气缸中反应，反应自动进行过程中活塞会自动向下压。

因此，对于相变和化学变化体系，为维持恒温恒压条件而导致外界对体系做功，不能说这个过程一定是非自发的，当然也不能说这个过程一定是自发的。

如何判断化学反映体系的自发性呢？由热力学第二定律推出去的结果告诉我们，不需要外界（即环境）对体系作其它功即能发生的过程称为自发过程，外界帮忙的实质是做其它功。实际上，这样的自发过程不一定具有做体积功的能力，而一定具有做其它功的能力。

例：一等温，等压下的自发过程，其  $\Delta G < 0$ 。若安排成一个可递的原电池装置，则有  $\Delta -W'_{可} = \Delta G < 0$ ， $W'_{可} > 0$  体系对外最多可作  $W'_{可}$  的电功。当然，过程发生也就不需要外界对体系做功了。

而一等温等压下的非自发过程发生了， $\Delta G > 0$ ， $\Delta G = -W'_{可} > 0$ ， $W'_{可} < 0$ ，体系没有对外做其它功。相反，外界至少必须做  $W'_{可}$  的其它功，过程才能发生。

因此，只有用外界是否对体系作其它功或体系是否有做其它功的能力来衡量化学反应过程的自发性才是准确的。而用外界是否做功或体系是否有做功能力来衡量过程的自发性

则不够准确。有时会得出错误的结论。

## 二、热力学基本微分式的适用性

热力学中有四个基本微分式:

$$du = Tds - PdV$$

$$dH = Tds + VdP$$

$$dF = -sdT - PdV$$

$$dG = -sdT + VdP$$

这几个公式适用于简单变化是确定无疑的, 它们是否也适用于可逆的相变和化学变化呢?

以  $du = Tds - PdV$  为例。该式原于  $du = \delta Q_R - \delta W$ , 若过程可逆, 不作其它功, 有:  $\delta Q_R = Tds$ ,  $\delta W = PdV$ 。代入上式得

$$du = Tds - PdV$$

当然, 必须有封闭体系限制。否则,  $\delta_R$  的意义就不明确了。据此, 可以说该微分式(也包括其它三个微分式)的适用条件是: 不作其它功的封闭体系的可逆过程。当然也包括了不作其它功的化学反应、相变化的封闭体系的可逆过程。很遗憾, 很多教科书在讲到熵量或化学势时, 认为这些公式只包括两个变量, 故只适用于组成不变的体系或纯物质体系的简单变化。完全不提可逆相变或化学变化。笔者认为, 这个说法不全面。因为在导出  $du = Tds - PdV$  时, 并未限制化学变化和相变化, 只引进了可逆和不做其它功的条件。

下面先用一个例子说明。

例: 计算  $100^\circ\text{C}$ ,  $1\text{atm}$  下,  $1\text{mol H}_2\text{O}(l)$  变为  $\text{H}_2\text{O}(g)$  的  $\Delta u$ 、 $\Delta G$ , 已知  $\Delta H_{\text{汽化}} = 40656\text{J}$ 。

方法一, 从定义出发

$$\Delta u = Q_1 - W = \Delta H - P \Delta V = 40656 - 1 \times 8.314 \times 373 = 3095.9\text{J}$$

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

$$\text{因不可逆相变} \quad \Delta s = \frac{40656}{373} = 109\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = 40656 - 373 \times 109 \approx 0$$

方法二、应用基本微分式

$$du = Tds - PdV$$

$$\Delta u = \int_{s_1}^{s_2} Tds - \int_{V_1}^{V_2} PdV = T \Delta s - P \Delta V = 373 \times \frac{40656}{373} - 8.314 \times 373 = 3095.9\text{J}$$

又:  $dG = -sdT + VdP$ , 等温等压  $dT = 0$ ,  $dP = 0$ ,

$dQ = 0$ , 故  $\Delta G = 0$

两种方法结果完全一样, 说明基本微分式完全适用于可逆相变。也可以从其它例子说明适用于可逆化学变化。

当然, 以上例对于等温等压相变可以看出, 只有当  $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$ , 即可逆相变时, 两种

方法结果才一致，而当等温、等压不可逆相变  $\Delta S \neq \frac{\Delta H}{T}$  时，两种方法结果不一致。说明

这些公式不适用于不可逆相变和化学变化。

为什么这四个微分关系式也适用于多组分的可逆的相变和化学变化呢？对于多组分多相体系，上列微分式可写为：

$$du = T ds - PdV + \sum_K \sum_i \mu_i^K dn_i^K$$

$$dH = T ds + VdP + \sum_K \sum_i \mu_i^K dn_i^K$$

$$dF = -s dT - PdV + \sum_K \sum_i \mu_i^K dn_i^K$$

$$dG = -s dT + VdP + \sum_K \sum_i \mu_i^K dn_i^K$$

其中， $i=1, 2, \dots, \gamma$  表示有  $\gamma$  种物质

$K=1, 2, \dots, \phi$  体系中含  $\phi$  个相，且各相的温度、压力相等。

在可逆相变或化学变化中，体系终、始态是平衡态，因而有  $\sum_K \sum_i \mu_i^K dn_i^K = 0$ ，这时，

这多组分、多相的基本微分式就还原于四个简单的微分式了。当然，对于不可逆相变化、化学变化因  $\sum_K \sum_i \mu_i^K dn_i^K$ ，因而，四个简单的基本微分式不能适用。

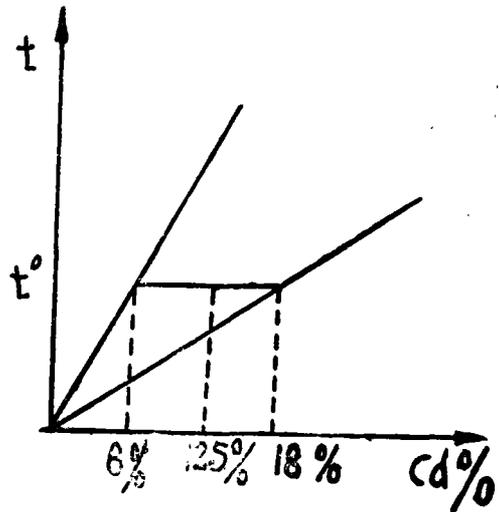
### 三、两相或三相平衡中的自由度的含义

我们知道，对于等压下的二组分两相平衡体系， $f^* = 2 - 2 + 1 = 1$ ，自由度为 1 意味着有一个独立变量；温度或组成。温度一定，组成应随之一定，但有人问：在温度一定的  $B_1 - C_d$  两相区或温度一定的甲本一本的两相区，可以增减  $B_1$  或甲本，改本了体系的总组成。如何解释呢？这里要注意的是关于组成这一变量，在推导相律时，我们用心变量是各相的组成，而不是总组成。故压力温度一定的二组分体系两相区内，总组成是可以变化的，各相组成不变。这同该条件下自由度为零并不矛盾。又如等温等压下的两盐一水三组分体系，右三相区  $f^* = 3 - 3 = 0$ ，在此区域，两个固相和一个双饱和溶液组成一定，不会改变。而水或任一固相在一定范围内可任意增减。改变某一相或几相的质量和总组成。同时过程中各相自动调整质量，维持各相组成不变，这就是自由度为零的含义。

现举标准电池为例，说明等温压下二组分两相平衡体系  $f^* = 0$  的意义。标准电池的负极是镉汞齐、结晶硫酸镉及其饱和溶液组成。其中镉汞齐为镉汞固熔体和熔化液体两相构成。压力温度一定时两相组成一定。标准电池在测其它电池电动势时，镉会有少量增减，但两相质量可以自动调节，恢复该温度压力下的组成

右图是 $C_d-H$ 等压相图的一部分。假定标准电池中现有镉汞齐20克，总组成为含镉12.5%，处在温度 $t^\circ\text{C}$ 下，镉汞固熔体含 $C_d$ 18%，液体含 $C_d$ 6%，则镉汞齐中共含镉量： $20 \times 12.5\% = 2.5$ (克)又由杠杆规则和题设可得液相重 $W_l = 9.2$ 克，固熔体重 $W_s = 10.8$ 克。液相含 $C_d$  $9.2 \times 6\% = 0.552$ (克)，固熔体含 $C_d$ 1.948(克)。

设电池在定温定压下工作时，因反应镉汞齐中液相减少0.1克的镉，总组成显然变为含 $\frac{2.5-0.1}{20-0.1} = 12.1\%$ 体系中固熔体组成不变，液相组成开始虽有变化，但固熔体会熔解一部分，由于固熔体含镉量较高，部分溶解后可维持液相组成不变化。



该固熔体熔解了 $x$ 克以维持液相组成为6%，依题意有： $\frac{x \times 18\% + 0.452}{9.1 + x} = 6\%$ ,

解得 $x = 0.95$ 克，即固熔体熔解0.95克进入液相可使液相组成不变。这就是镉汞齐中镉的少量变化、相组成调整的情况。当然 $C_d$ 的量变化不能太大，否则固液体会全部熔解或液相完全消失而失去调整能力。