

第三章 热力学第二定律

3.1 自发变化的共同特征

自发变化：某种变化有自动发生的趋势，一旦发生就无需借助外力，可以自动进行，这种变化称为自发变化。

自发变化的共同特征—不可逆性 任何自发变化的逆过程是不能自动进行的。例如：

- (1) 焦耳热功当量中功自动转变成热；
- (2) 气体向真空膨胀；
- (3) 热量从高温物体传入低温物体；
- (4) 浓度不等的溶液混合均匀；
- (5) 锌片与硫酸铜的置换反应等，

它们的逆过程都不能自动进行。当借助外力，体系恢复原状后，会给环境留下不可磨灭的影响。

3.2 热力学第二定律 (The Second Law of Thermodynamics)

●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 (Ostwald) 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。

3.3 卡诺循环与卡诺定理

- 卡诺循环
- 热机效率
- 冷冻系数
- 卡诺定理

●卡诺循环 (Carnot cycle)

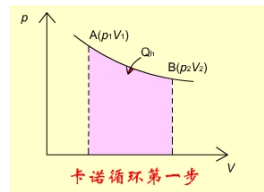
1824 年，法国工程师 N. L. S. Carnot (1796~1832) 设计了一个循环，以理想气体为工作物质，从高温热源吸收的热量，一部分通过理想热机用来对外做功 W ，另一部分的热量放给低温热源。这种循环称为卡诺循环。

1mol 理想气体的卡诺循环在 pV 图上可以分为四步：

过程 1：等温可逆膨胀

$$\Delta U_1 = 0$$

$$W_1 = -nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1} \quad Q_h = -W_1$$



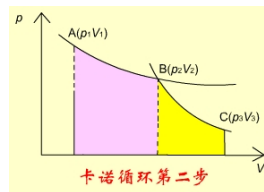
所作功如 AB 曲线下的面积所示。

过程 2：绝热可逆膨胀

所作功如 BC 曲线下的面积所示。

$$Q_2 = 0$$

$$W_2 = \Delta U_2 = \int_{T_h}^{T_c} C_{V,m} dT$$

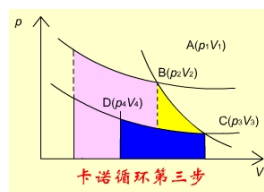


过程 3：等温 (T_c) 可逆压缩

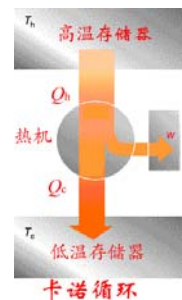
$$\Delta U_3 = 0$$

$$Q_c = -W_3$$

$$W_3 = -nRT_c \ln \frac{V_4}{V_3}$$



环境对体系所作功如 ΔC 曲线下的面积所示

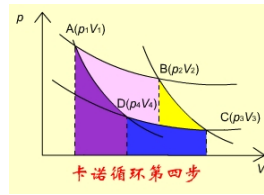


过程 4: 绝热可逆压缩

环境对体系所作的功如 ΔA 曲线下的面积所示。

$$Q_4 = 0$$

$$W_4 = \Delta U_4 = \int_{T_c}^{T_h} C_{V,m} dT$$



整个循环:

$$\Delta U = 0$$

$$Q = Q_h + Q_c$$

是体系所吸的热, 为正值, 是体系放出的热, 为负值。

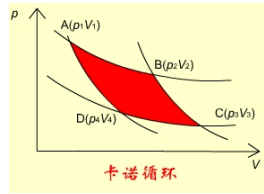
$$W = W_1 + W_3 \quad (W_2 \text{和} W_4 \text{对消})$$

即 ABC Δ 曲线所围面积为热机所作的功。

• 根据绝热可逆过程方程式

$$\text{过程 2: } T_h V_2^{\gamma-1} = T_c V_3^{\gamma-1}$$

$$\text{过程 4: } T_h V_1^{\gamma-1} = T_c V_4^{\gamma-1}$$



$$\text{相除得 } \frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

$$\text{所以 } W_1 + W_3 = -nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1} - nRT_c \ln \frac{V_4}{V_3} = -nR(T_h - T_c) \ln \frac{V_2}{V_1}$$

热机效率 (efficiency of the engine)

任何热机从高温热源吸热, 一部分转化为功 W , 另一部分 传给低温热源. 将热机所作的功与所吸的热称为热机效率, 或称为热机转换系数, 用 η 表示. η 恒小于 1。

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

或

$$\eta = \frac{nR(T_h - T_c) \ln(\frac{V_2}{V_1})}{nRT_h \ln(\frac{V_2}{V_1})} = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

冷冻系数

如果将卡诺机倒开, 就变成了致冷机. 这时环境对体系做功 W , 体系从低温热源吸热, 而放给高温 热源的的热量, 将所吸的热与所作的功之比值称为冷冻系数, 用 β 表示。

$$\beta = \frac{Q_c'}{W} = \frac{T_c}{T_h - T_c}$$

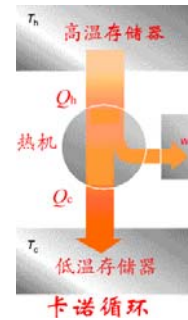
式中 W 表示环境对体系所作的功。

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, 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。

3.4 熵的概念



- 从卡诺循环得到的结论
- 任意可逆循环的热温商
- 熵的引出
- 熵的定义

●从卡诺循环得到的结论

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

$$\frac{Q_c}{T_c} = -\frac{Q_h}{T_h}$$

或: $\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_h}{T_h} = 0$

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, 即:

$$\sum_i \left(\frac{\delta Q_i}{T_i}\right)_R = 0 \quad \text{或} \quad \oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_R = 0$$

证明如下:

- (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。

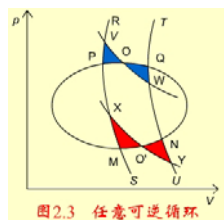


图2.3 任意可逆循环

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。

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。

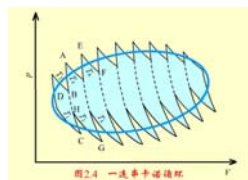


图2.4 一连串卡诺循环

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。

熵的引出

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:

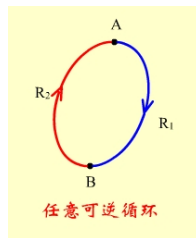
$$\oint \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_R = 0$$

可分成两项的加和

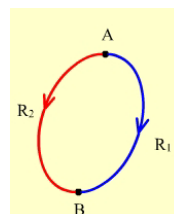
$$\int_A^B \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{R_1} + \int_B^A \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_{R_2} = 0$$

移项得:

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



任意可逆循环



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。

任意可逆过程

熵的定义

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” (entropy) 这个函数，用符号 “S” 表示，单位为：

设始、终态 A, B 的熵分别为 S_A 和 S_B ，则：

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

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

$$\text{对微小变化} \quad dS = \left(\frac{\delta Q}{T}\right)_R$$

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

•熵增加原理

•Clausius 不等式的意义

Clausius 不等式

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。

$$\text{则:} \quad \eta_R = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

根据卡诺定理：

$$\text{则} \quad \frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_h}{T_h} < 0 \quad \eta_{IR} < \eta_R$$

推广为与多个热源接触的任意不可逆过程得：

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

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。

则有

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

或

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

如 A→B 为可逆过程

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

将两式合并得 Clausius 不等式：

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

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

或

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}$$

这些都称为 Clausius 不等式, 也可作为热力学第二定律的数学表达式。

熵增加原理:

对于绝热体系, 所以 Clausius 不等式为 $dS \geq 0$

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。

Clausius 不等式的意义:

Clausius 不等式引进的不等号, 在热力学上可以作为变化方向与限度的判据。

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T} \quad \begin{array}{l} \text{“>” 号为不可逆过程} \\ \text{“=” 号为可逆过程} \end{array}$$

因为隔离体系中一旦发生一个不可逆过程, 则一定是自发过程。

有时把与体系密切相关的环境也包括在一起, 用来判断过程的自发性, 即:

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S(\text{体系}) + \Delta S(\text{环境}) \geq 0$$

“>” 号为自发过程

“=” 号为可逆过程

3.6 熵变的计算:

● 等温过程的熵变:

(1) 理想气体等温变化

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

(2) 等温等压可逆相变 (若是不可逆相变, 应设计可逆过程)

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

(3) 理想气体 (或理想溶液) 的等温混合过程, 并符合分体积定律, 即:

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

例 1: 1mol 理想气体在等温下通过: (1) 可逆膨胀, (2) 真空膨胀, 体积增加到 10 倍, 分别求其熵变。

解: (1) 可逆膨胀

$$\Delta S(\text{体系}) = \left(\frac{Q}{T}\right)_R = \frac{-W_{\text{max}}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

(1) 为可逆过程。

(2) 真空膨胀

熵是状态函数, 始终态相同, 体系熵变也相同, 所以:

但环境没有熵变, 则:

(2) 为不可逆过程

例 2: 求下述过程熵变。已知 $\text{H}_2\text{O}(1)$ 的汽化热为



解:

$$\begin{aligned} \Delta S(\text{体系}) &= \left(\frac{Q}{T}\right)_R = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T_b} \\ &= \frac{40.620 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{373.15 \text{ K}} = 108.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

如果是不可逆相变, 可以设计可逆相变求 值。

● 变温过程的熵变:

(1) 物质的量一定的等容变温过程

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

(2) 物质的量一定的等压变温过程

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

(3) 物质的量一定从 $P_1 V_1 T_1$ 到 $P_2 V_2 T_2$ 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
2. 先等温后等压
3. 先等压后等容

(4) 没有相变的两个恒温热源之间的热传导

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

(5) 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:

(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。

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

(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:

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

(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

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

(4) 从可逆电池的热效应 或从电动势随温度的变化率求电池反应的熵变

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

环境的熵变:

(1)任何可逆变化时环境的熵变

(2)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

3.7 热力学第二定律的本质和熵的统计意义:

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 N₂ 和 O₂ 放在一盒内隔板的两边,抽去隔板, N₂ 和 O₂ 自动混合,直至平衡。

这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。

3.8 亥姆霍兹自由能和吉布斯自由能:

•为什么要定义新函数

•亥姆霍兹自由能

•吉布斯自由能

为什么要定义新函数:

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。

亥姆霍兹自由能:

亥姆霍兹 (von Helmholtz, H. L. P., 1821~1894, 德国人) 定义了一个状态函数

$$A \stackrel{\text{def}}{=} U - TS$$

A 称为亥姆霍兹自由能 (Helmholtz free energy), 是状态函数, 具有容量性质。

$$dA = dU - TdS - SdT = \delta Q + \delta W - TdS - SdT = \delta W_{\max}$$

$$(dU = \delta Q + \delta W)$$

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

即：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。

如果体系在等温、等容且不作其它功的条件下

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

或

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

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。这就是亥姆霍兹自由能判据。不等号的引入见下节。

吉布斯自由能：

吉布斯 (Gibbs J. W., 1839~1903) 定义了一个状态函数：

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

G 称为吉布斯自由能 (Gibbs free energy)，是状态函数，具有容量性质。

$$dG = dH - TdS - SdT$$

因为

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

所以

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

即：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。

如果体系在等温、等压、且不作非膨胀功的条件下，

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

或

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

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 ΔG 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。不等号的引入见下节。

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

在等温、等压、可逆电池反应中

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。因电池对外作功， E 为正值，所以加“-”号。

3.9 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
- 熵判据

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。

$$(dS)_{U,V} \geq 0 \quad \begin{array}{l} "=" \text{表示可逆, 平衡} \\ ">" \text{表示不可逆, 自发} \end{array}$$

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。

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

$$dS - \frac{\delta Q}{T(\text{环})} \geq 0$$

根据第一定律

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

代入得：

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

当 $T(\text{环}) = T$ ，即体系的始、终态温度与环境温度相等，得

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

即

(这就是定义 A 的出发点)

$$-\delta W \leq -dA$$

判据：

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

"="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

$$dS - \frac{\delta Q}{T(\text{环})} \geq 0$$

根据第一定律，代入得：

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

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

当始、终态压力与外压相等时，即（这就是定义 G 的出发点）

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

判据：

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

"="表示可逆，平衡

"<"表示不可逆，自发

3.10 ΔG 的计算示例

- 等温物理变化中的 ΔG
- 等温化学变化中的 ΔG
- 等温物理变化中的 ΔG :

根据 G 的定义式:

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

根据具体过程, 代入就可求得 ΔG 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 ΔG 值。

(1) 等温、等压可逆相变的 ΔG

$$\begin{aligned} dA &= \delta W_e \\ dG &= dA + pdV + Vdp \\ &= \delta W_e + pdV + Vdp \quad (\delta W_e = -pdV, dp = 0) \end{aligned}$$

因为相变过程中不作非膨胀功,

(2) 等温下, 体系从 改变到 , 设

$$\begin{aligned} dG &= \delta W_e + pdV + Vdp \quad (\delta W = -pdV) \\ &= Vdp \\ \Delta G &= \int_{p_1}^{p_2} Vdp \quad (\text{适用于任何物质}) \end{aligned}$$

对理想气体:

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

(1) 对于化学反应

$$\begin{aligned} dD + eE &= fF + gG \\ \Delta_r G_m &= -RT \ln K_p + RT \ln \frac{p_F^f p_G^g}{p_D^d p_E^e} \\ &= -RT \ln K_p + RT \ln Q_p \end{aligned}$$

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

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

(2) 若化学反应可安排成可逆电池, 其电动势为 E , 则

3.11 几个热力学函数间的关系

- 几个函数的定义式
- 函数间关系的图示式
- 四个基本公式
- 从基本公式导出的关系式
- 特性函数
- Maxwell 关系式
- Maxwell 关系式的应用

●几个函数的定义式:

定义式适用于任何热力学平衡态体系, 只是在特定的条件下才有明确的物理意义。

(1) 焓的定义式。在等压的条件下

$$\begin{aligned} H &= U + pV \\ \Delta H &= Q_p \quad (dp = 0, W_f = 0) \end{aligned}$$

(2) Helmholtz 自由能定义式。在等温、可逆条件下，它的降低值等于体系所作的最大功。

(3) Gibbs 自由能定义式。在等温、等压、可逆条件下，它的降低值等于体系所作最大非膨胀功。

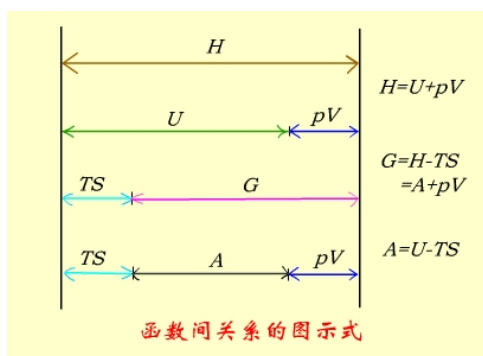
$$G = H - TS$$

$$G = A + pV$$

或

$$-\Delta G = -W_{f,\max} \quad (dT = 0, dp = 0, \text{可逆})$$

● 函数间关系的图示式



● 四个基本公式

从基本公式导出的关系式：

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

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

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

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

从公式(1)，(2)导出

● 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：

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。

导出：

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

$$U = H - pV$$

$$A = G - pV$$

● Maxwell 关系式：

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，将上述关系式用到四个基本公式中，就得到 Maxwell 关系式：

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

(1) 求 U 随 V 的变化关系

已知基本公式

等温对 V 求偏微分

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

不易测定，根据 Maxwell 关系式

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

所以

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

只要知道气体的状态方程，就可得到 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，

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

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

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

所以，理想气体的热力学能只是温度的函数。

(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

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

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，就可求得值，即等温时焓随压力的变化值。

例 1 证明理想气体的焓只是温度的函数。

解：对理想气体，

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

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

所以，理想气体的焓只是温度的函数。

例 2 利用 Maxwell 关系式，求气体状态变化时的 ΔH 值。

解：设某气体从 P_1, V_1, T_1 至 P_2, V_2, T_2 ，

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

知道气体状态方程，就可计算 ΔH 值。

例 3 利用 的关系式求 。

解：已知

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

(3) 求 S 随 P 或 V 的变化关系

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

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

根据 Maxwell 关系式： $\Delta S = -\int \alpha V dp$

例如，对理想气体

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

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

(4) C_p 与 C_V 的关系

根据热力学第一定律

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

保持 p 不变，两边各除以 ，得：

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

将 <2> 式代入 <1> 式得

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

根据应用 (1) 代入<3>式得

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

运用偏微分的循环关系式

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

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

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 和压缩系数 分别为:

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

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

由<7>式可见:

- (1) T 趋近于零时,
- (2) 因 总是正值, 所以
- (3) 液态水在 和 277.15 K 时, 有极小值, 这时 , 则 , 所以 。

Gibbs-Helmholtz 方程:

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

根据定义式

在温度 T 时,

在公式(1)等式两边各乘得

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

移项得

根据基本公式:

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

根据定义式, 在 T 温度时

在公式(3)两边各乘 得

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

3.12 克拉贝龙方程:

在一定温度和压力下, 任何纯物质达到两相平衡时, 蒸气压随温度的变化率可用下式表示:

为相变时的焓的变化值, 为相应的体积变化值。这就是克拉贝龙方程式 (Clapeyron equation)。变化值就是单组分相图上两相平衡线的斜率。

Clausius-Clapeyron 方程

对于气-液两相平衡，并假设气体为 1mol 理想气体，将液体体积忽略不计，则

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{TV_m(\text{g})} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T(RT/p)} \quad \frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$$

这就是 Clausius-Clapeyron 方程， $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 是摩尔气化热。

假定 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 的值与温度无关，积分得：

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

这公式可用来计算不同温度下的蒸气压或摩尔蒸发热。

Trouton 规则 (Trouton's Rule)

Trouton 根据大量的实验事实，总结出一个近似规则。

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：

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

这就称为楚顿规则。对极性液体、有缔合现象的液体以及 T_b 小于 150 K 的液体，该规则不适用。

外压与蒸气压的关系：

如果液体放在惰性气体(空气)中，并设空气不溶于液体，这时液体的蒸气压将随着外压的改变而作相应的改变，通常是外压增大，液体的蒸气压也升高。

假设气相为理想气体，则有如下的近似关系：

$$\ln \frac{p_g}{p_g^*} = \frac{V_m(1)}{RT} (p_e - p_g^*)$$

3.13 热力学第三定律与规定熵：

- 热力学温标
- 热力学第三定律
- 规定熵值

●热力学温标：

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 一度，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，则该热源的热力学温度 T 等于零，称为绝对零度。

●热力学第三定律：

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。

热力学第三定律有多种表述方式：

- (1) “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。
- (2) 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：
- (3) “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。

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