



物理化学电子教案——第三章

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



第三章 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定理
- § 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 熵变的计算
- § 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



第三章 热力学第二定律

- § 3.10 Helmholtz和Gibbs自由能
- § 3.11 变化的方向与平衡条件
- § 3.12 ΔG 的计算示例
- § 3.13 几个热力学函数间的关系
- § 3.14 热力学第三定律及规定熵
- * § 3.15 绝对零度不能到达的原理
- * § 3.16 不可逆过程热力学简介
- * § 3.17 信息熵浅释



§ 3.1 自发变化的共同特征——不可逆性

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，系统恢复原状后，会给环境留下不可磨灭的影响。



§ 3.2 热力学第二定律

Clausius 的说法：

“不可能把热从低温物体传到高温物体，而不引起其他变化”

Kelvin 的说法：

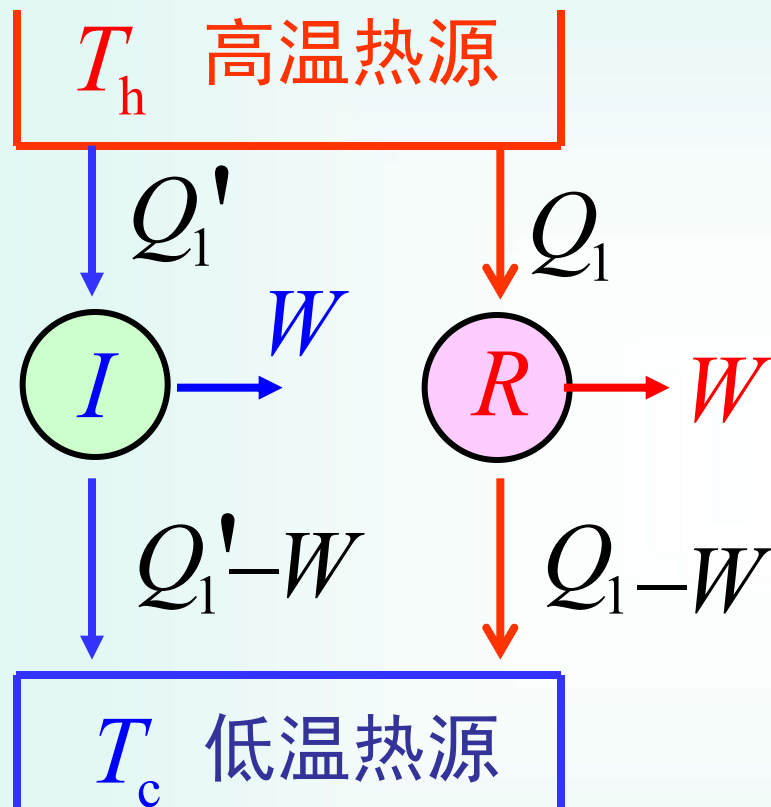
“不可能从单一热源取出热使之完全变为功，而不发生其他的变化”

后来被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。



§ 3.3 Carnot定理



$$W = W$$

$$\eta_I = \frac{W}{Q_1'}$$

$$\eta_R = \frac{W}{Q_1}$$

假设

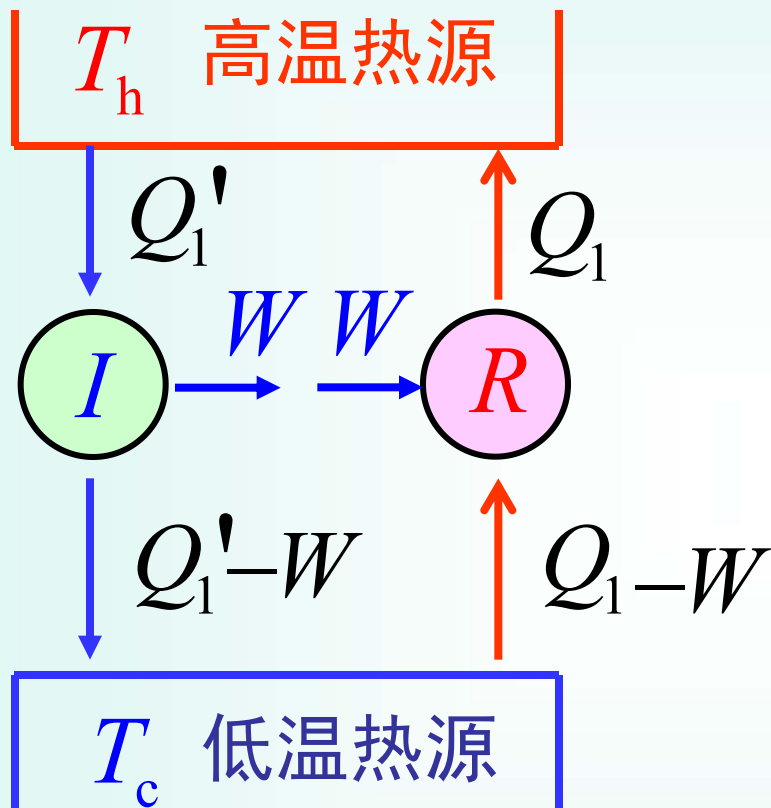
$$\eta_I > \eta_R$$

$$\frac{W}{Q_1'} > \frac{W}{Q_1}$$

$$Q_1 > Q_1'$$



§ 2.3 Carnot定理



从低温热源吸热

$$(Q_1 - W) - (Q_1' - W) = (Q_1 - Q_1') > 0$$

高温热源得到热

$$(Q_1 - Q_1')$$

这违反了Clausius说法，只有

$$\eta_I \leq \eta_R$$

(b)



§ 2.3 Carnot定理

Carnot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。

Carnot定理推论：

所有工作于同温热源与同温冷源之间的可逆热机，其热机效率都相等，即与热机的工作物质无关。

Carnot定理的意义：

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

(2) 原则上解决了热机效率的极限值问题。



§ 3.4 熵的概念

从Carnot循环得到的结论：

即Carnot循环中，热效应与温度商值的加和等于零。

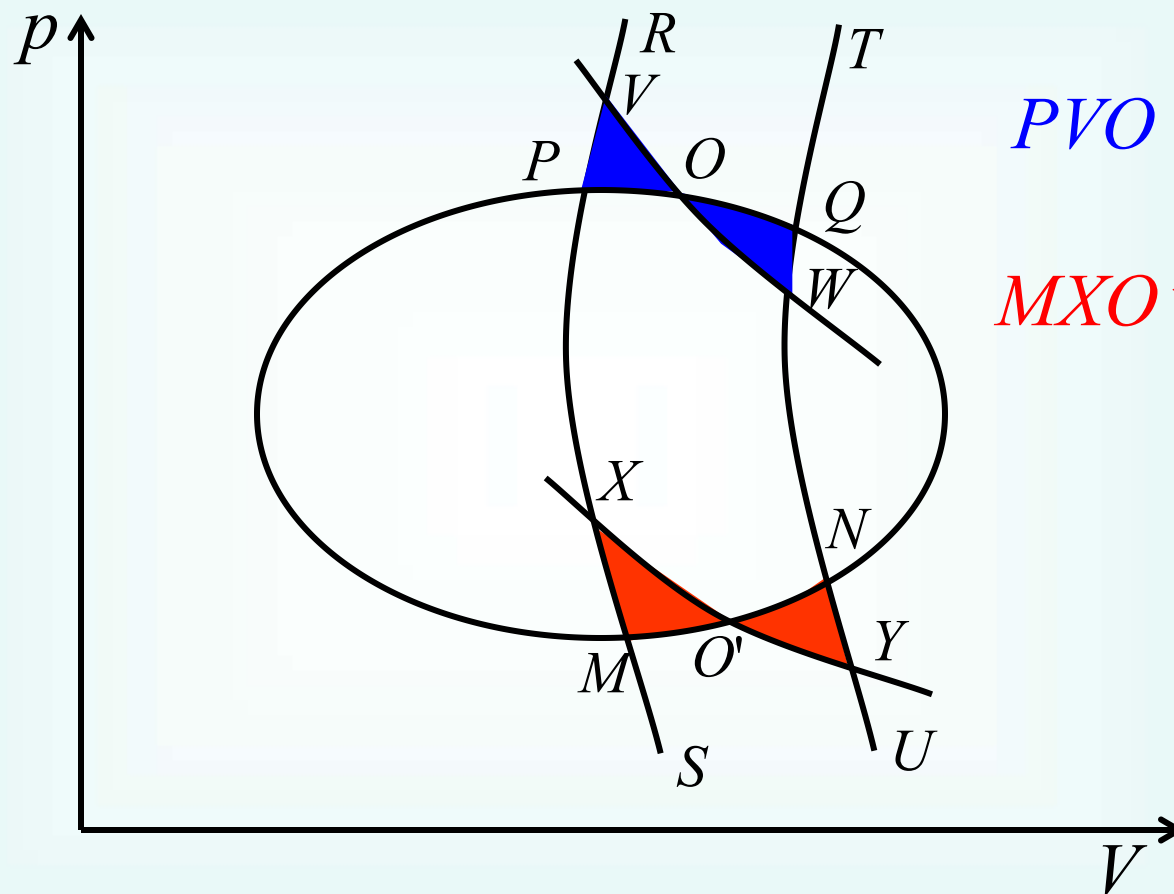
$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_h}{T_h} = 0$$

对于任意的可逆循环，都可以分解为若干个小Carnot循环。

先以 P ， Q 两点为例



任意可逆循环的热温商



$$PVO = OWQ$$

$$MXO' = O'YN$$

任意可逆循环



证明如下：

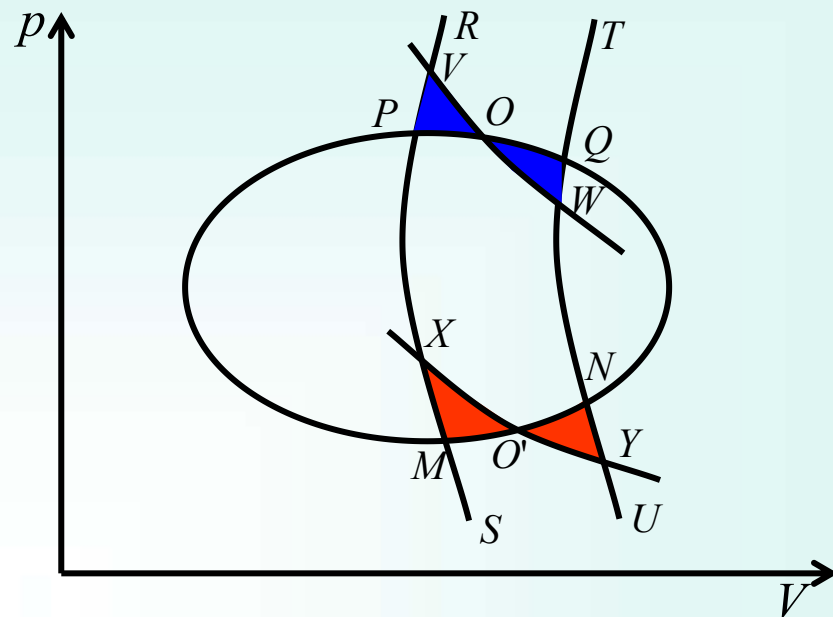
(1) 在任意可逆循环的曲线上取很靠近的 PQ 过程

(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 $MXO'YN$ 折线所经过程做功与 MN 过程相同。



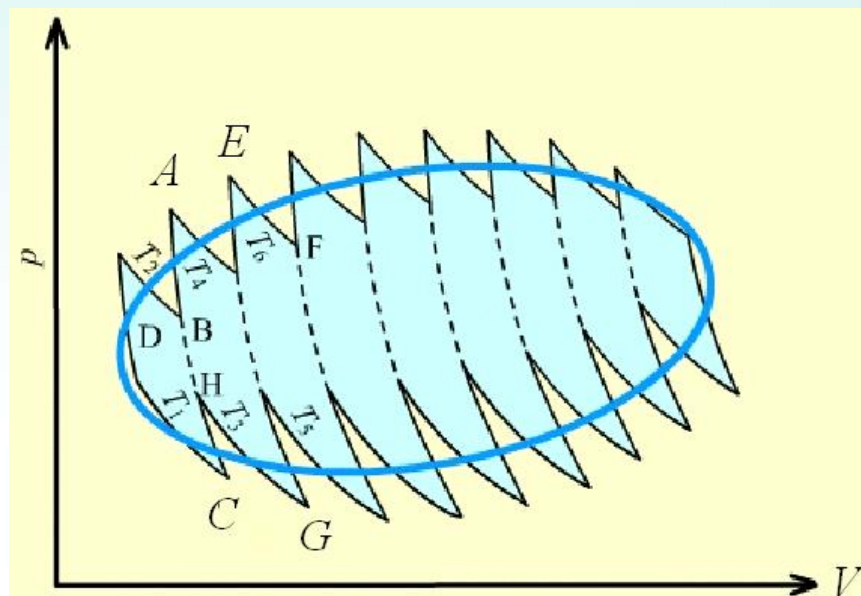
任意可逆循环

$PVWXY$ 就构成了一个Carnot循环



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

前一循环的等温可逆膨胀线就是下一循环的绝热可逆压缩线(如图所示的虚线部分)，这样两个绝热过程的功恰好抵消。

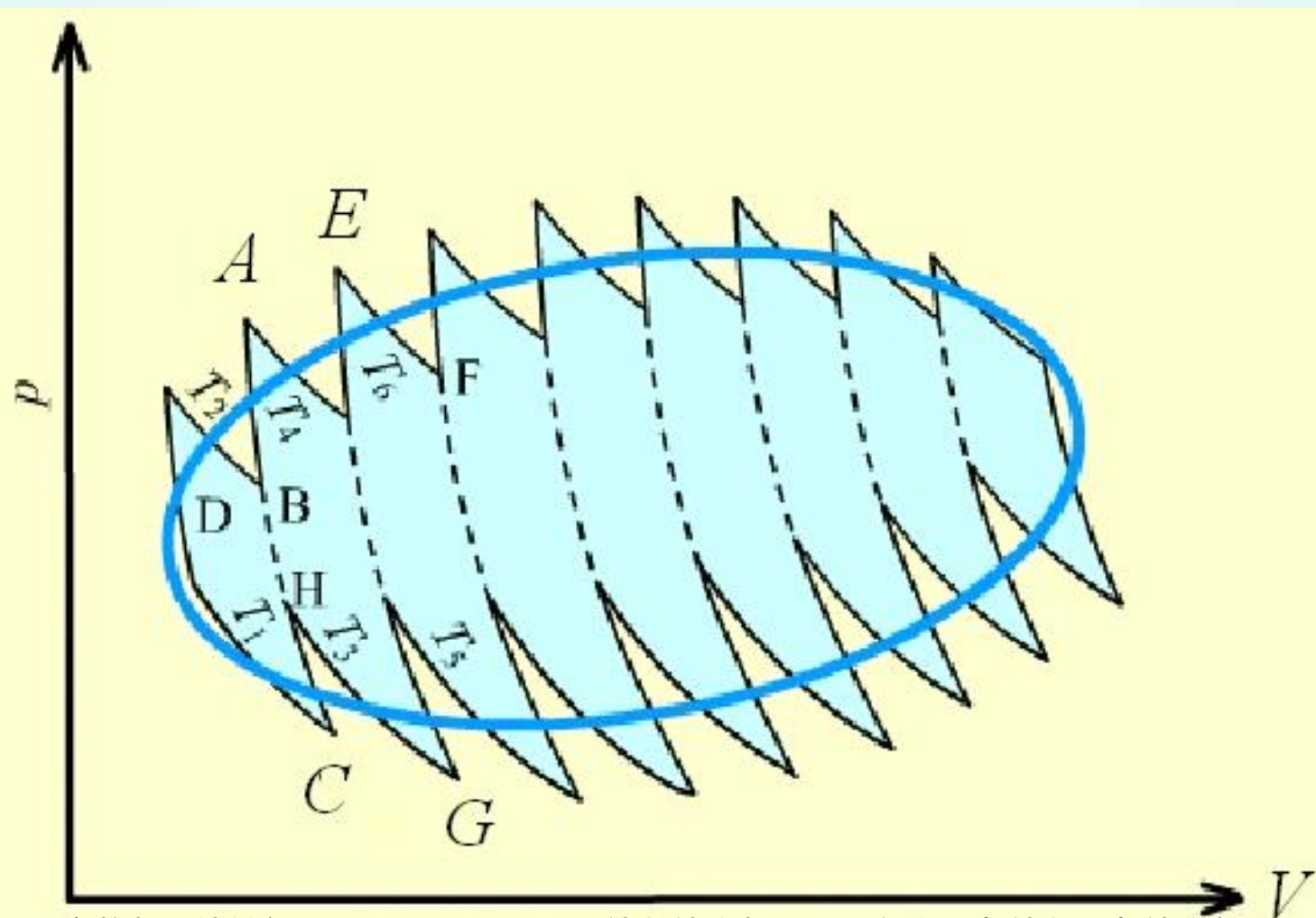


从而使众多小Carnot循环的总效应与任意可逆循环的封闭曲线相当

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。



任意可逆循环分为小Carnot循环





任意可逆循环分为小Carnot循环

$$\frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_1}{T_1} = 0 \quad \frac{\delta Q_4}{T_4} + \frac{\delta Q_3}{T_3} = 0$$

$$\frac{\delta Q_6}{T_6} + \frac{\delta Q_5}{T_5} = 0 \quad \dots$$

$$\frac{\delta Q_1}{T_1} + \frac{\delta Q_2}{T_2} + \frac{\delta Q_3}{T_3} + \frac{\delta Q_4}{T_4} + \dots = 0$$

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



任意可逆循环

用一闭合曲线代表任意可逆循环。

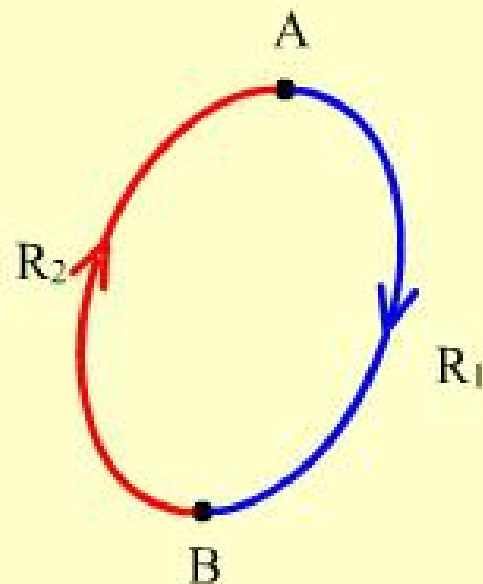
在曲线上任意取 A ， B 两点，把循环分成 $A \rightarrow B$ 和 $B \rightarrow A$ 两个可逆过程。

根据任意可逆循环热温商的公式：

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

将上式分成两项的加和

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



任意可逆循环

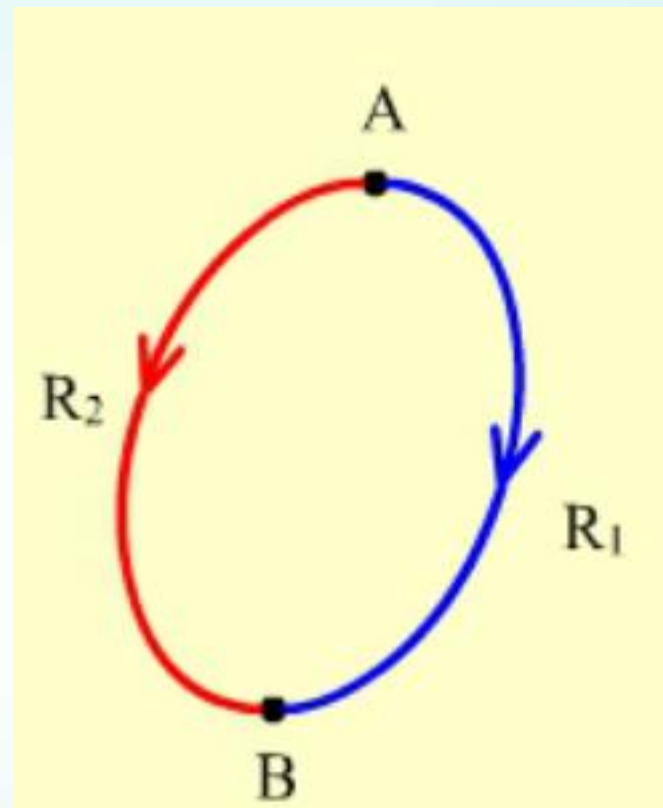


熵的引出

移项得：

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

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 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ：

设始、终态A，B的熵分别为 S_A 和 S_B ，则：

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

或

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

对微小变化

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

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。



§ 2.5 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



Clausius 不等式

设温度相同的两个高、低温热源间有一个可逆热机和一个不可逆热机。

$$\text{则: } \eta_I = \frac{Q_h + Q_c}{Q_h} = 1 + \frac{Q_c}{Q_h} \qquad \eta_R = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

根据Carnot定理: $\eta_I < \eta_R$

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

推广为与 n 个热源接触的任意不可逆过程，得：

$$\left(\sum_i^n \frac{\delta Q_i}{T_i} < 0 \right) < 0$$



Clausius 不等式

设有一个循环， $A \rightarrow B$ 为不可逆过程， $B \rightarrow A$ 为可逆过程，整个循环为不可逆循环。

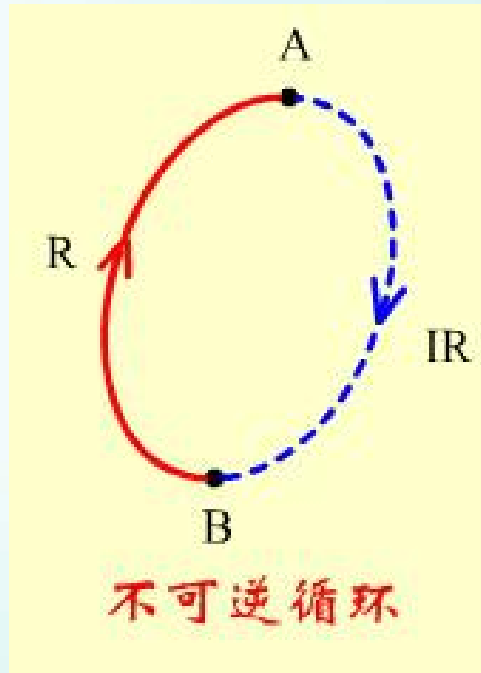
则有
$$\left(\sum_i \frac{\delta Q}{T} \right)_{I, A \rightarrow B} + \left(\sum_i \frac{\delta Q}{T} \right)_{R, B \rightarrow A} < 0$$

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

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

或

$$\Delta S_{A \rightarrow B} - \left(\sum_A^B \frac{\delta Q}{T} \right)_I > 0$$





Clausius 不等式

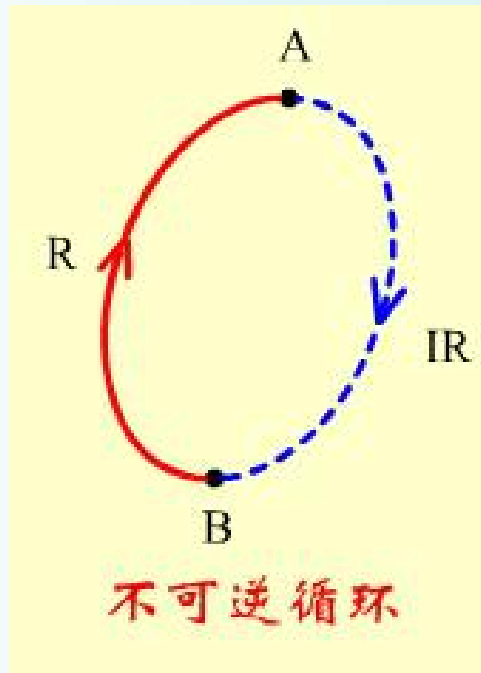
如 $A \rightarrow B$ 为可逆过程

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

将两式合并得 Clausius 不等式：

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

δQ 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，这时环境与系统温度相同。





Clausius 不等式

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

对于绝热系统 $\delta Q = 0$

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系统的熵增加。

或者说在绝热条件下，不可能发生熵减少的过程

如果是一个隔离系统，环境与系统间既无热的交换，又无功的交换，则熵增加原理可表述为：

一个隔离系统的熵永不减少。



Clausius 不等式的意义

对于隔离系统 $dS_{iso} \geq 0$

可以用来判断自发变化的方向和限度

等号表示可逆过程，系统已达到平衡；不等号表示不可逆过程，也是自发过程。

因为系统常与环境有着相互的联系，若把与系统密切相关的环境部分包括在一起，作为一个隔离系统，则有：

$$dS_{iso} = \Delta S_{sys} + \Delta S_{sur} \geq 0$$

“ $>$ ” 号为自发过程，“ $=$ ” 号为可逆

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研



熵的特点

- (1) 熵是系统的状态函数，是容量性质。
- (2) 可以用Clausius不等式来判别过程的可逆性
- (3) 在绝热过程中，若过程是可逆的，则系统的熵不变。若过程是不可逆的，则系统的熵增加。绝热不可逆过程向熵增加的方向进行，当达到平衡时，熵达到最大值。
- (4) 在任何一个隔离系统中，若进行了不可逆过程，系统的熵就要增大，一切能自动进行的过程都引起熵的增大。



§ 3.6 热力学基本方程与 T - S 图

热力学的基本方程——

第一定律与第二定律的联合公式

根据热力学第一定律

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

若不考虑非膨胀功

$$dU = \delta Q - pdV$$

根据热力学第二定律

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T} \quad \delta Q_R = TdS$$

所以有

$$dU = TdS - pdV \quad TdS = dU + pdV$$

这是热力学第一与第二定律的联合公式，也称为**热力学基本方程**。



§ 3.6 热力学基本方程与 T - S 图

熵是热力学能和体积的函数，即 $S = S(U, V)$

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

热力学基本方程可表示为

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

所以有 $\left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_V = \frac{1}{T}$ 或 $T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V$

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



T - S 图 及其应用

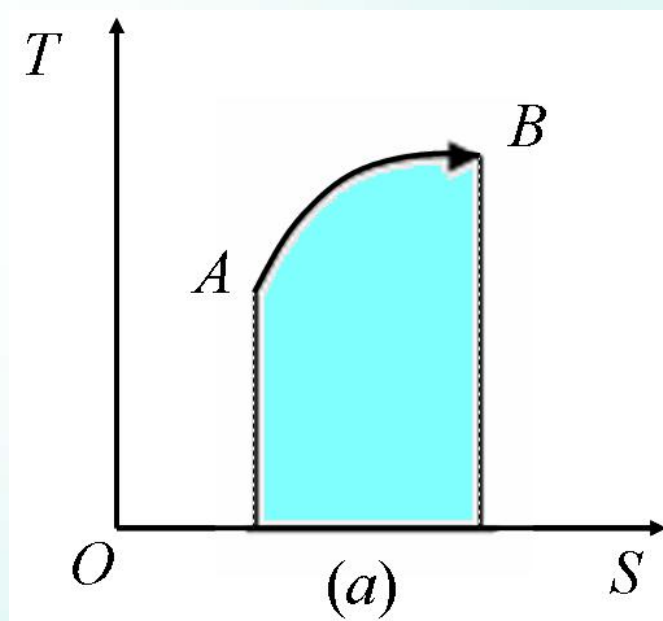
什么是 T - S 图？

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。

根据热力学第二定律

$$dS = \frac{Q_R}{T} \quad Q_R = \int T dS$$

系统从状态 A 到状态 B ，在 T - S 图上曲线 AB 下的面积就等于系统在该过程中的热效应。





T - S 图 及其应用

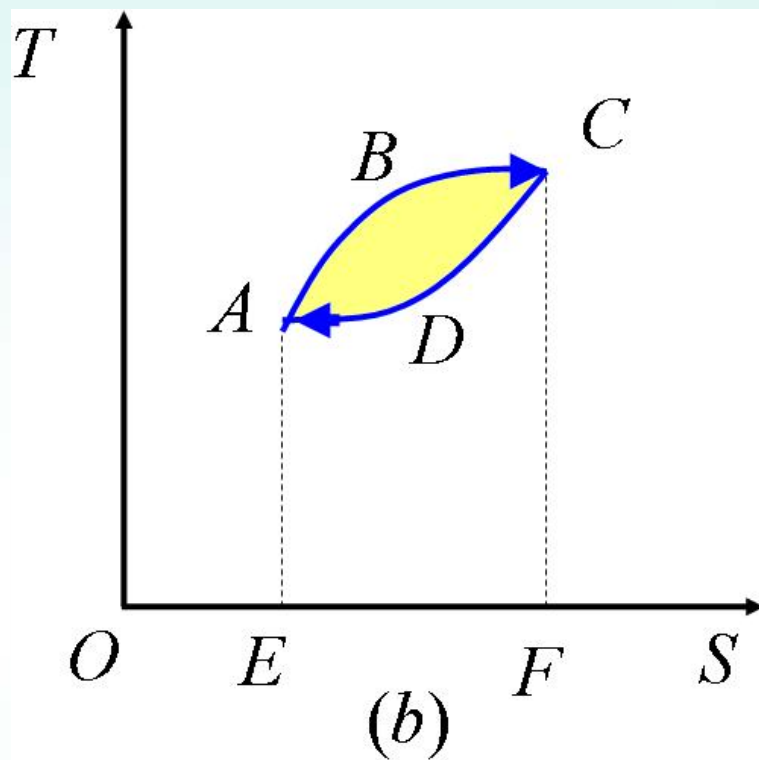
图中 $ABCD A$ 表示任一可逆循环。

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 $ABCD A$ 所围的面积。

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





T - S 图 及其应用

图中 $ABCD$ 表示任一循环过程。

$ABCD$ 的面积表示循环所吸的热和所做的功

EG 线是高温 (T_1) 等温线

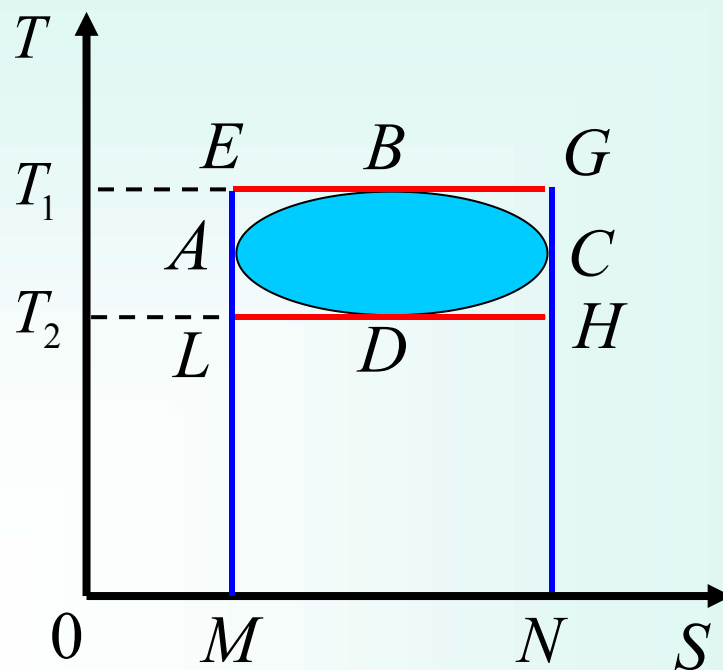
LH 是低温 (T_2) 等温线

GN 和 EM 是绝热可逆过程的等熵线

$ABCD$ 代表任意循环

$EGHL$ 代表Carnot 循环

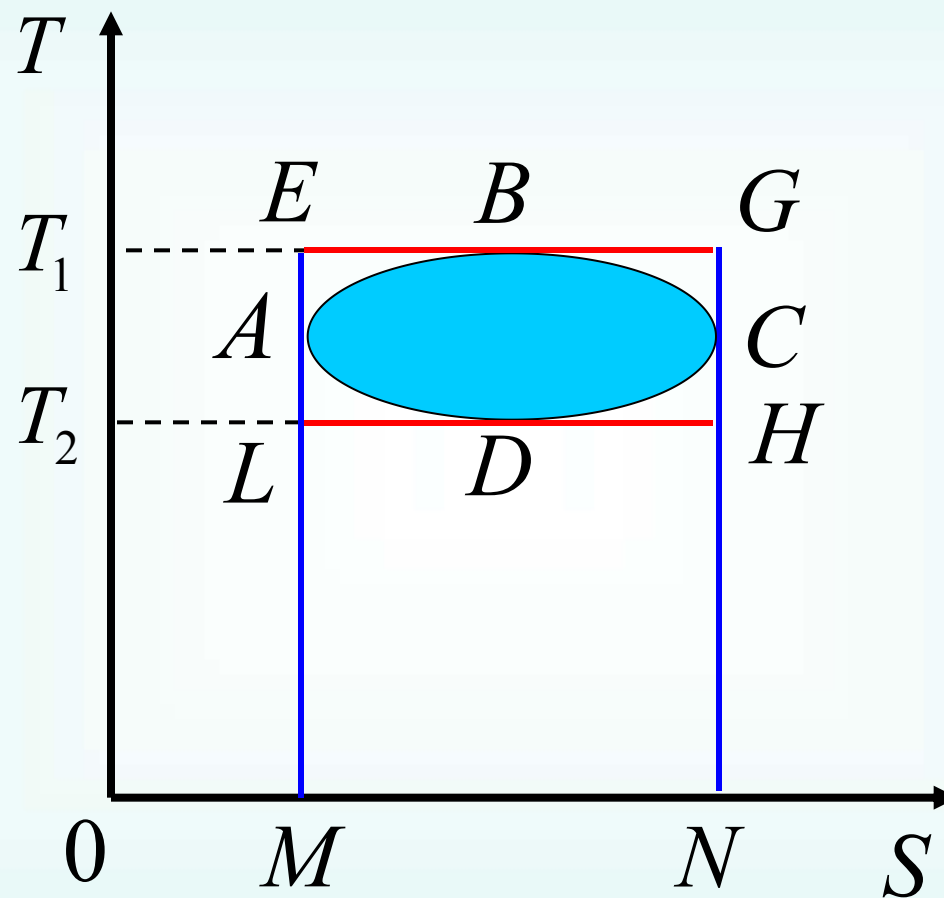
任意循环的热机效率不可能大于 $EGHL$ 所代表的Carnot热机的效率



(c)



T - S 图 及其应用



(c)



T - S 图的优点：

(1)既显示系统所作的功，又显示系统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系统可逆过程的热效应；而根据热容计算热效应不适用于等温过程。

$$Q_R = \int T dS \quad (\text{可用于任何可逆过程})$$

$$Q = \int C dT \quad (\text{不能用于等温过程})$$



§ 3.7 熵变的计算



等温过程中熵的变化值



非等温过程中熵的变化值



等温过程中熵的变化值

(1)理想气体等温可逆变化

$$\Delta U = 0 \quad Q_R = -W_{\max}$$

$$-W_{\max} = nRT \ln \frac{V_2}{V_1} = nRT \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$\begin{aligned} \Delta S &= \frac{Q_R}{T} = \frac{-W_{\max}}{T} \\ &= nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2} \end{aligned}$$

对于不可逆过程，应设计始终态相同的可逆过程来计算熵的变化值。



等温过程中熵的变化值

(2)等温、等压可逆相变（若是不可逆相变，应设计始终态相同的可逆过程）

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

(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 $x_B = \frac{V_B}{V_{\text{总}}}$

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



等温过程中熵的变化

例1：1 mol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，并判断过程的可逆性。

解： (1) 可逆膨胀

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{sys}} &= \left(\frac{Q}{T} \right)_{\text{R}} = \frac{-W_{\text{max}}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \\ &= nR \ln 10 = 19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{sys}} = -\Delta S_{\text{sur}} \qquad \Delta S_{\text{iso}} = 0$$

(1) 为可逆过程。



等温过程中熵的变化

例1：1 mol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，并判断过程的可逆性。

解：（2）真空膨胀

熵是状态函数，始终态相同熵变也相同，所以：

$$\Delta S_{\text{sys}} = 19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

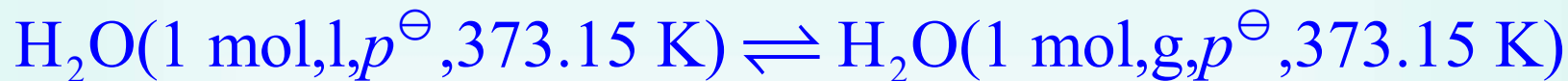
$$\Delta S_{\text{sur}} = 0 \quad (\text{系统未吸热，也未做功})$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{sur}} = 19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

（2）为不可逆过程。



例2：求下述过程熵变



已知 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 在汽化时吸热 44.02 kJ

解：

$$\begin{aligned}\Delta S_{\text{sys}} &= \left(\frac{Q}{T} \right)_{\text{R}} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_{\text{b}}} \\ &= \frac{44020 \text{ J}}{373.15 \text{ K}} = 118.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}\end{aligned}$$

显然 $\Delta S_{\text{sur}} = -118.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

如果是不可逆相变，可以设计可逆相变求 ΔS 值。



例3：在273 K时，将一个22.4 dm³的盒子用隔板一分为二，

0.5 mol O ₂ (g)	0.5 mol N ₂ (g)
-------------------------------	-------------------------------

求抽去隔板后，两种气体混合过程的熵变？

解法1
$$\Delta S(\text{O}_2) = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = 0.5R \ln \frac{22.4}{12.2}$$

$$\Delta S(\text{N}_2) = 0.5R \ln \frac{22.4}{12.2}$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = \Delta S(\text{O}_2) + \Delta S(\text{N}_2) = nR \ln \frac{22.4}{12.2} = nR \ln 2 > 0$$



例3：在273 K时，将一个 22.4 dm^3 的盒子用隔板一分为二，

0.5 mol $\text{O}_2(\text{g})$	0.5 mol $\text{N}_2(\text{g})$
-----------------------------------	-----------------------------------

求抽去隔板后，两种气体混合过程的熵变？

解法2

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R \sum_{\text{B}} n_{\text{B}} \ln x_{\text{B}}$$

$$= -R \left[n(\text{O}_2) \ln \frac{1}{2} + n(\text{N}_2) \ln \frac{1}{2} \right]$$

$$= 1.0 \text{ mol} \times R \ln 2 = 5.76 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$



非等温过程中熵的变化值

(1)物质的量一定的可逆等容、变温过程

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

(2)物质的量一定的可逆等压、变温过程

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



非等温过程中熵的变化

(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。

有多种分步方法：

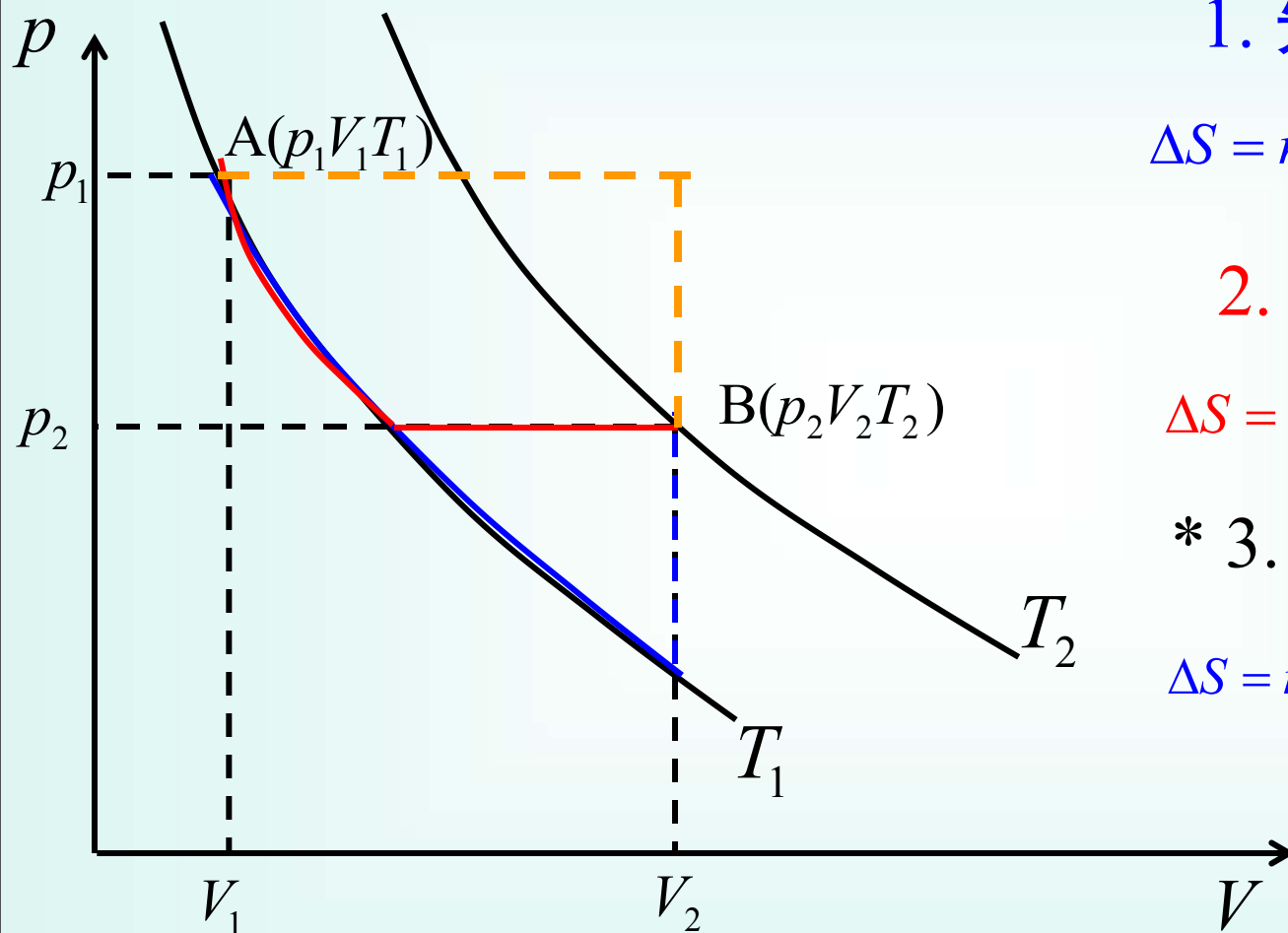
1. 先等温后等容
$$\Delta S = nR \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{V,m} dT}{T}$$

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



变温过程的熵变



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

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



§ 3.8 熵和能量退降

热力学第一定律表明：一个实际过程发生后，能量总值保持不变。

热力学第二定律表明：在一个不可逆过程中，系统的熵值增加。

能量总值不变，但由于系统的熵值增加，说明系统中一部分能量丧失了作功的能力，这就是能量“退降”。

能量“退降”的程度，与熵的增加成正比



有三个热源

$$T_A > T_B > T_C$$

热机 R_1 做的最大功为

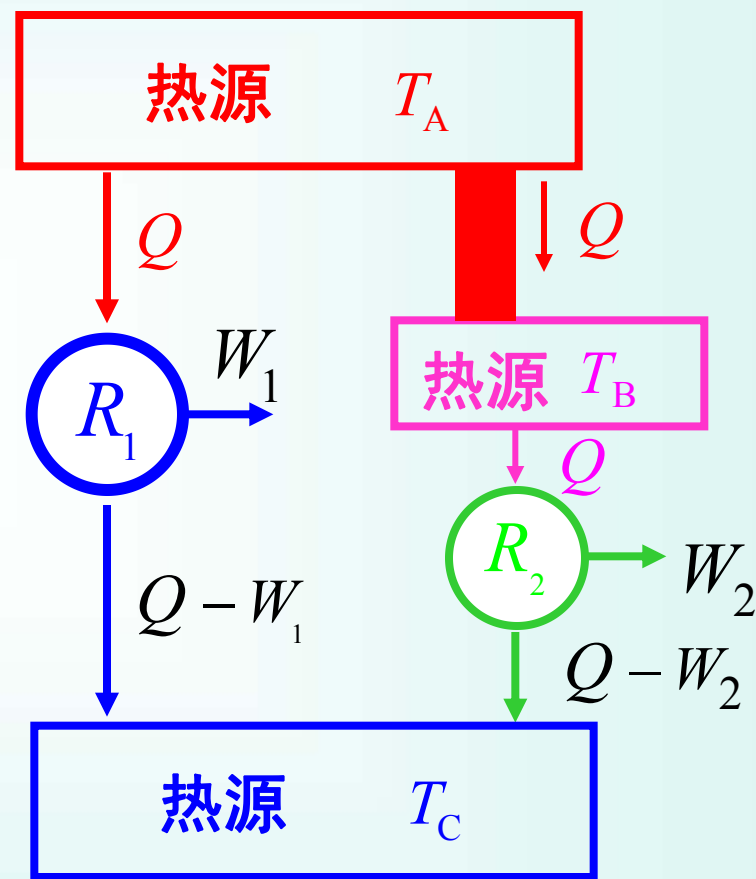
$$W_1 = Q \left(1 - \frac{T_C}{T_A} \right) = Q - Q \frac{T_C}{T_A}$$

热机 R_2 做的最大功为

$$W_2 = Q \left(1 - \frac{T_C}{T_B} \right) = Q - Q \frac{T_C}{T_B}$$

$$W_1 - W_2 = T_C \left(\frac{Q}{T_B} - \frac{Q}{T_A} \right)$$

$$= T_C \Delta S > 0$$



T_B 热源做功能力低于 T_A



T_B 热源做功能力低于 T_A

其原因是经过了一个不可逆的热传导过程
功变为热是无条件的

而热不能无条件地全变为功

热和功即使数量相同，但“质量”不等，
功是“高质量”的能量

高温热源的热与低温热源的热即使数量相同，但“质量”也不等，高温热源的热“质量”较高，做功能力强。

从高“质量”的能贬值为低“质量”的能
是自发过程。



§ 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

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。



热力学第二定律的本质

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，抽去隔板， N_2 和 O_2 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。



热力学第二定律的本质

热传导过程的不可逆性

处于**高温**时的系统，分布在**高能级**上的分子数较集中；

而处于**低温**时的系统，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

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，

而熵函数可以作为系统混乱度的一种量度，

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 Ω 表示。

数学概率是热力学概率与总的微观状态数之比。

$$\text{数学概率} = \frac{\text{热力学概率}}{\text{微观状态数的总和}}$$



例如：有4个不同颜色的小球 a, b, c, d 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。

如果粒子数很多，则以均匀分布的热力学概率将是一个很大的数字。

每一种微态数出现的概率是相同的，都是 $1/16$ ，

但以 $(2, 2)$ 均匀分布出现的数学概率最大，为 $6/16$ ，

数学概率的数值总是从 $0 \rightarrow 1$ 。



Boltzmann公式

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

这与熵的变化方向相同。

另外，热力学概率 Ω 和熵 S 都是热力学能 U ，体积 V 和粒子数 N 的函数，两者之间必定有某种联系，用函数形式可表示为：

$$S = S(\Omega)$$



Boltzmann公式

Boltzmann认为这个函数应该有如下的对数形式：

$$S = k \ln \Omega$$

这就是Boltzmann公式，式中 k 是Boltzmann常数。

因熵是容量性质，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。

Boltzmann公式把热力学宏观量 S 和微观量概率 Ω 联系在一起，使热力学与统计热力学发生了关系，奠定了统计热力学的基础。



§ 2.8 Helmholtz自由能和Gibbs自由能

Helmholtz自由能

Gibbs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，系统必须是隔离系统，也就是说必须同时考虑系统和环境的熵变，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，利用系统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

根据第一定律 $\delta Q = dU - \delta W$

根据第二定律 $dS - \frac{\delta Q}{T_{\text{sur}}} \geq 0$

将 δQ 代入得： $-\delta W \leq -(dU - T_{\text{sur}} dS)$

这是热力学第一定律和第二定律的联合公式

当 $T_1 = T_2 = T_{\text{sur}}$

即系统的始、终态温度与环境温度相等

得： $-\delta W \leq -d(U - TS)$



Helmholtz自由能

Helmholtz (Hermann von Helmholtz, 1821 ~1894 , 德国人) 定义了一个状态函数

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

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

则
$$-\delta W \leq -dA$$

即：在等温过程中，封闭系统对外所作的功等于或小于系统Helmholtz自由能的减少值。



Helmholtz自由能

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

$$-dA > -\delta W$$



Helmholtz自由能判据

如果系统在等温、等容且不作其他功的条件下

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

或 $(dA)_{T,V,W_f=0} \leq 0$

等号表示可逆过程，小于号表示是一个自发的不可逆过程，即自发变化总是朝着Helmholtz自由能减少的方向进行。这就是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



Gibbs自由能

根据热力学第一定律和第二定律的联合公式

$$-\delta W \leq -(\mathrm{d}U - T_{\text{sur}} \mathrm{d}S)$$

当 $T_1 = T_2 = T_{\text{sur}} = T$ $\delta W = \delta W_e + \delta W_f = -p \mathrm{d}V + \delta W_f$

得： $p \mathrm{d}V - \delta W_f \leq -\mathrm{d}(U - TS)$

当始、终态压力与外压相等，即 $p_1 = p_2 = p_e = p$

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

$$\leq -\mathrm{d}(H - TS)$$



Gibbs自由能

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

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

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

则 $-\delta W_f \leq -dG$

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。



Gibbs自由能

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。

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

如果系统在等温、等压、且不作非膨胀功的条件下，

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

或

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



Gibbs自由能判据

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

"="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。



Gibbs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Faraday常数。

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



§ 3.11 变化的方向和平衡条件

(1) 熵判据

在五个热力学函数 U 、 H 、 S 、 A 和 G 中， U 和 S 是最基本的，其余三个是衍生的。

熵具有特殊地位，因为所有判断反应方向和过程可逆性的讨论最初都是从熵开始的，一些不等式是从Clausius不等式引入的。

但由于熵判据用于隔离系统，既要考虑系统的熵变，又要考虑环境的熵变，使用不太方便。



熵判据

对于绝热系统

$$dS(\text{绝热}) \geq 0$$

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。



熵判据

对于隔离系统（保持 U ， V 不变）

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

"="表示可逆，平衡
">"表示不可逆，自发

在隔离系统中，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。

自发变化的结果使系统趋于平衡状态，这时若有反应发生，必定是可逆的，熵值不变。



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自由能判据

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

"="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，直至系统达到平衡。系统不可能自动发生 $dG>0$ 的变化。

若有非膨胀功存在，则判据为 $W_f \geq \Delta_r G$

在不可逆的情况下，环境所做非膨胀功大于系统Gibbs自由能的增量



§ 2.10 ΔG 的计算示例

- 等温物理变化中的 ΔG
- 化学反应中的 $\Delta_r G_m$ —— 化学反应等温式



等温物理变化中的 ΔG

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，代入就可求得 ΔG 值。

因为 G 是状态函数，只要始、终态定了，**可以设计可逆过程来计算 ΔG 值。**



等温物理变化中的 ΔG

(1) 等温、等压可逆相变的 ΔG

因为相变过程中不作非膨胀功， $dA = \delta W_e = -pdV$

$$dG = dA + pdV + Vdp$$

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

$$= 0$$



等温物理变化中的 ΔG

(2) 等温下，系统从 p_1, V_1 改变到 p_2, V_2 ，设 $W_f = 0$

$$dG = \delta W_e + p dV + V dp \quad (\delta W = -p dV)$$

$$= V dp$$

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V dp \quad (\text{适用于任何物质})$$

对理想气体：

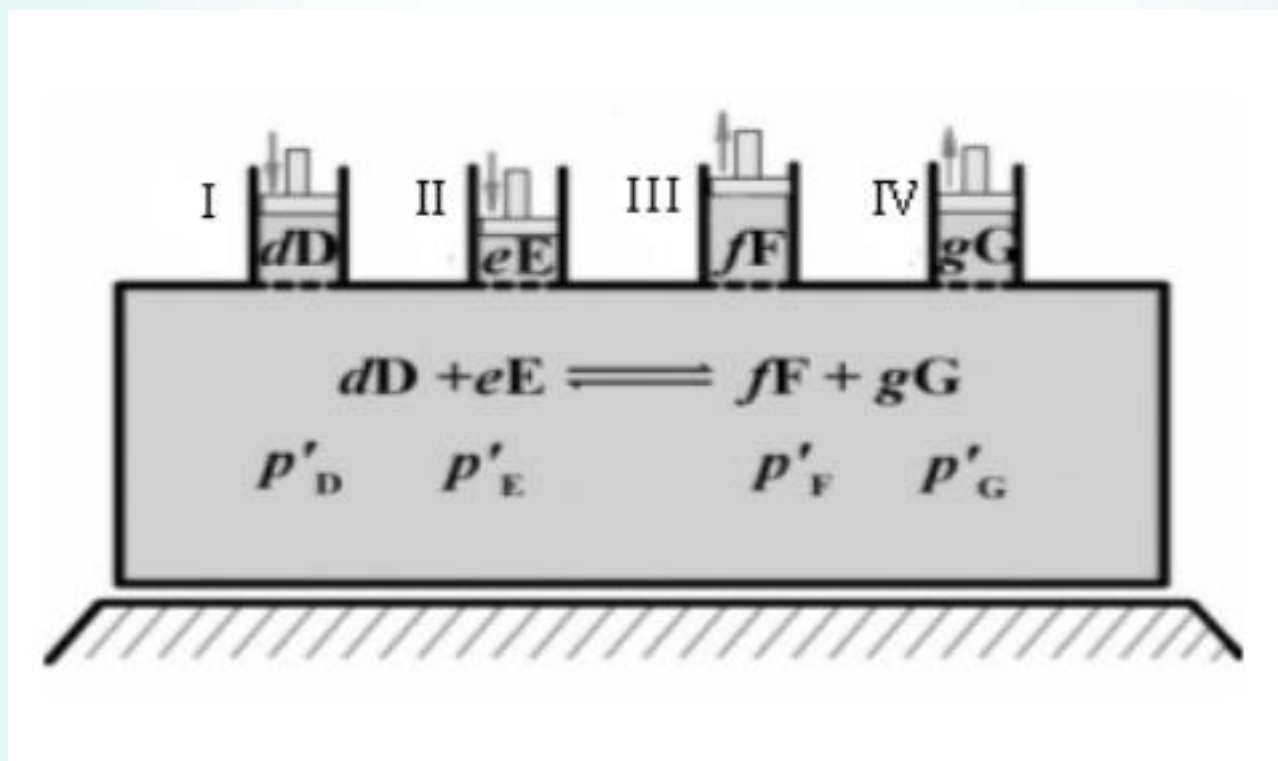
$$\Delta G = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$



化学反应中的 $\Delta_r G_m$ ——化学反应等温式

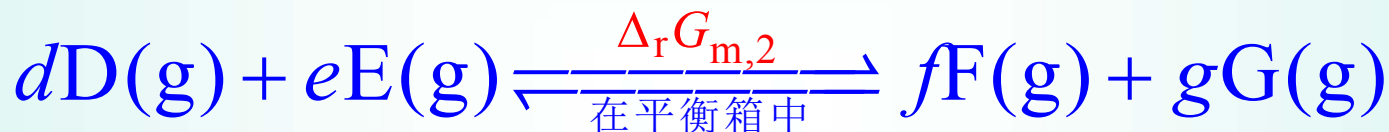
对于化学反应 $dD(g) + eE(g) = fF(g) + gG(g)$

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  ΔG_1  ΔG_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

$$\Delta_r G_m = \Delta G_1 + \Delta_r G_{m,2} + \Delta G_3$$

$$= -RT \ln \frac{(p'_F)^f (p'_G)^g}{(p'_D)^d (p'_E)^e} + RT \ln \frac{p_F^f p_G^g}{p_D^d p_E^e}$$

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

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



§ 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



基本公式

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。在等压、 $W_f = 0$ 的条件下， $\Delta H = Q_p$ 。

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

(2) Helmholtz 自由能定义式。在等温、可逆条件下，它的降低值等于系统所做的最大功。

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



几个函数的定义式

(3) Gibbs 自由能定义式。在等温、等压、可逆条件下，它的降低值等于系统所做的最大非膨胀功。

$$G = H - TS$$

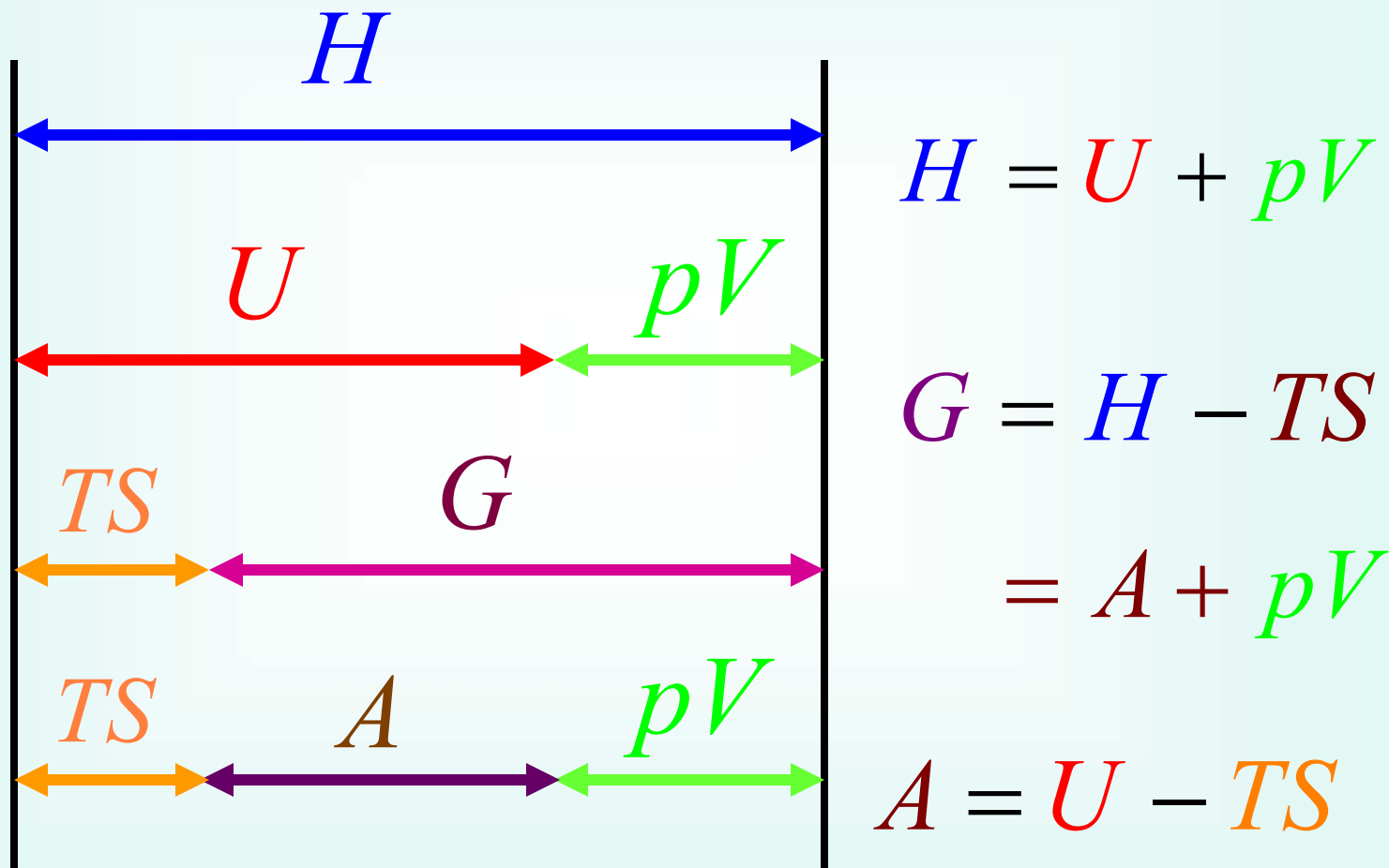
或

$$G = A + pV$$

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



几个热力学函数之间关系的图示式





四个基本公式

(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 δQ_R ， $-pdV$ 才代表 δW_e 。

公式(1)是四个基本公式中最基本的。

完整版，请访问www.kaoyancas.net 科大科院考研网，专注于中科大、中科院考研



四个基本公式

(1) $dU = TdS - pdV$

这个公式是热力学能 $U=U(S, V)$ 的全微分表达式，只有两个变量，但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 $dH = TdS + Vdp$



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 $dA = -SdT - pdV$



四个基本公式

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

因为

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dH = TdS + Vdp$$

所以

$$dG = -SdT + Vdp$$



从基本公式导出的关系式

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

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

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

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

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(1), (3)导出

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

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(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：

$$G(T, p)$$

$$A(T, V)$$

$$S(H, p)$$

$$U(S, V)$$

$$H(S, p)$$



特性函数

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

对于理想气体，
$$V = \frac{nRT}{p}$$

等温时，
$$dG = Vdp = nRT \frac{dp}{p}$$

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

只要知道气体的状态方程，就可求得 $(\frac{\partial H}{\partial p})_T$ 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 ΔU 和 ΔH 值。

$$p_1, V_1, T_1 \xrightarrow{\Delta U, \Delta H} p_2, V_2, T_2$$

(状态 1) (状态 2)

解： $U = U(T, V)$

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

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



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 ΔU 和 ΔH 值。

$$p_1, V_1, T_1 \xrightarrow{\Delta U, \Delta H} p_2, V_2, T_2$$

(状态 1) (状态 2)

解： $H = H(T, p)$

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

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

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

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 α, V 与 p 的关系, 就可求 $\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$ 或 ΔS 。



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 μ_{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 μ_{J-T} 值

并可解释为何 μ_{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



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

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



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

对上式进行移项积分

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

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 ΔH 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 ΔH_0 为积分常数，可从热力学数据表求得

代入 ΔH_0 和 ΔC_p 与 T 关系式，进行积分

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

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

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



§ 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



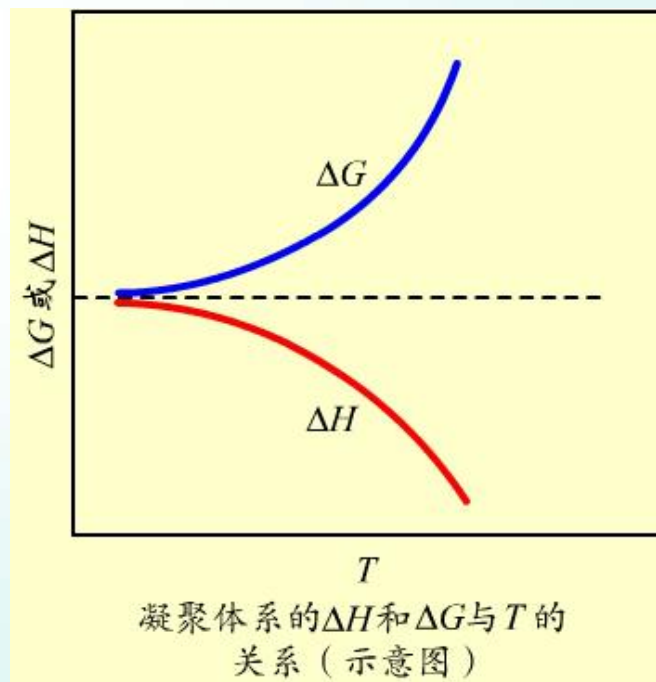
热力学第三定律

凝聚系统的 ΔH 和 ΔG 与 T 的关系

1902年，T.W.Richard研究了一些低温下电池反应的 ΔG 和 ΔH 与 T 的关系，发现温度降低时， ΔG 和 ΔH 值有趋于相等的趋势。

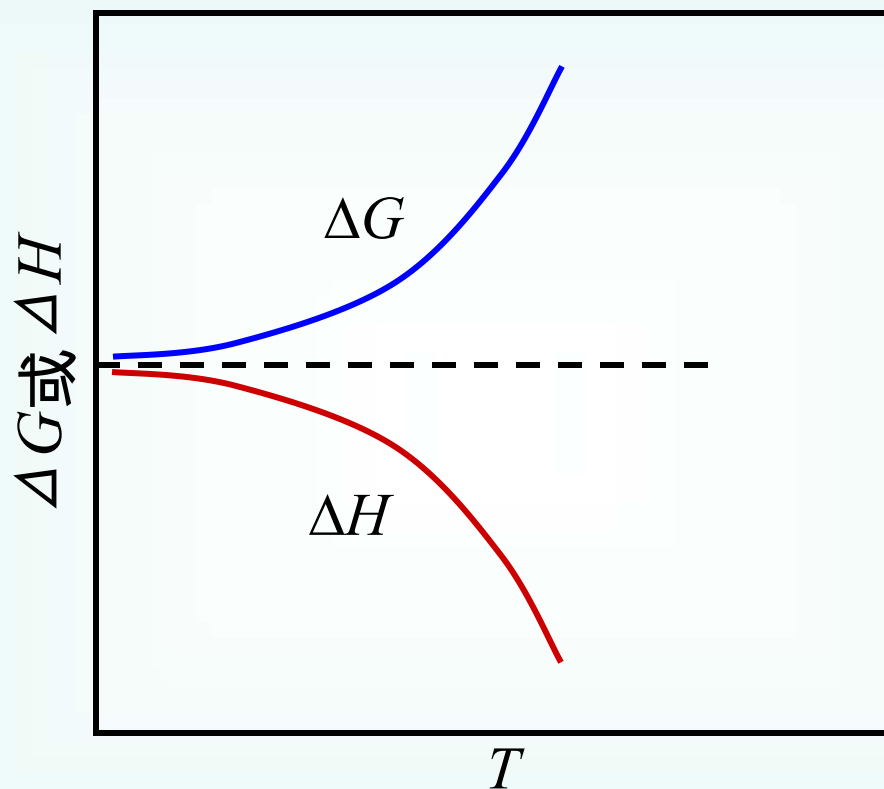
用公式可表示为：

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





热力学第三定律



凝聚系统的 ΔH 和 ΔG 与 T 的
关系（示意图）



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 ΔG 和 ΔH 与 T 的关系图，可以合理地推想在 T 趋向于 0K 时， ΔG 和 ΔH 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 Gibson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)

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。

已知
$$dS = \frac{C_p dT}{T}$$

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

若 $S_0 = 0$

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



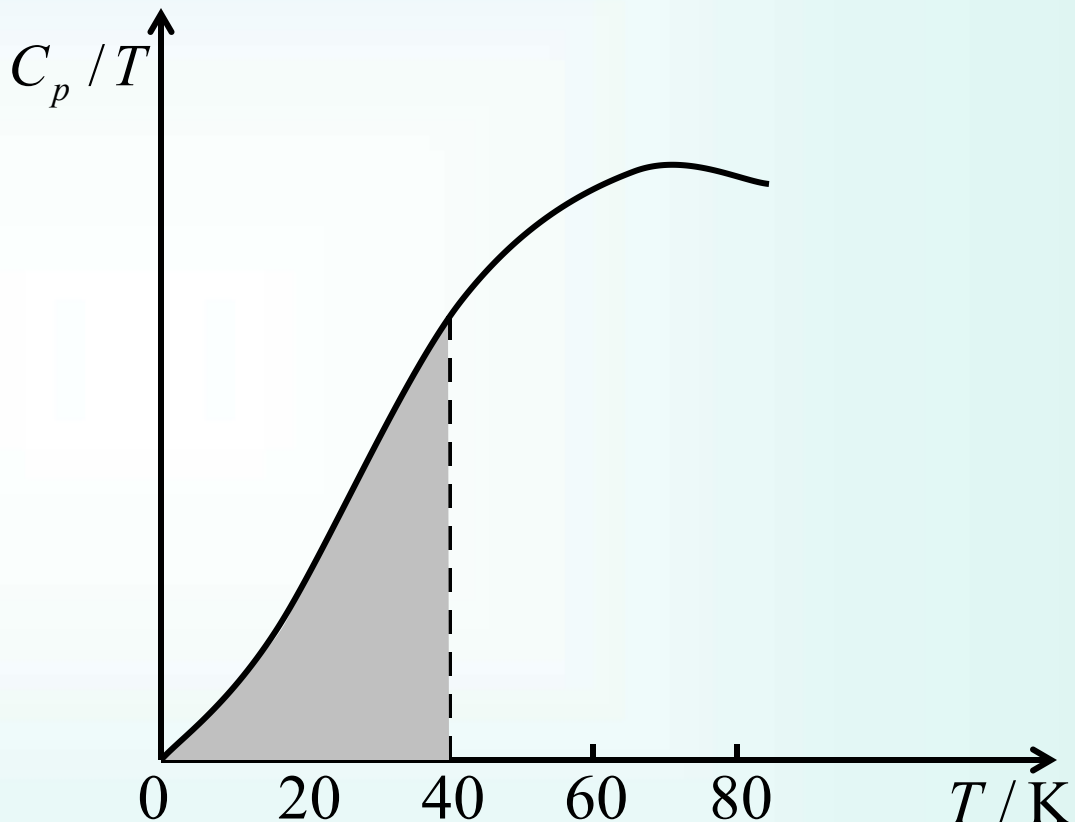
用积分法求熵值（1）

以 C_p/T 为纵坐标， T 为横坐标，求某物质在40K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。

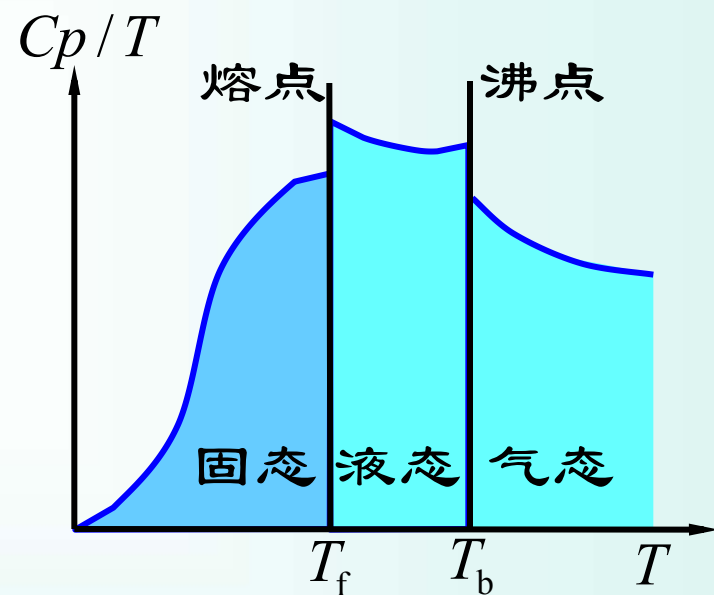


用积分法求熵值



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：

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



图中阴影下的面积加上两个相变熵即为所求的熵值。



由于在极低温时缺乏 C_p 的数据，故可用Debye公式来计算：

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

式中 θ 是物质的特性温度

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

式中 ν 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

(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。

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

(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：

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



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

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