

2. ΔA 及 ΔG 的物理意义

(1) ΔA 的物理意义

恒温时: $\Delta A = \Delta U - T\Delta S = \Delta U - Q_r = W_r$

恒温时, Helmholtz函数的增量
等于系统所得到的可逆功

恒温、恒容时: $\Delta A = W_r = -\int_1^2 p dV + W_r' = W_r'$

恒温恒容时, $-\Delta A$ 与系统作非体积功的能力相等。

恒温过程:

$$\Delta A \leq W \quad \dot{i}r_r$$

恒温、恒容, $W_r' \neq 0$ 的过程:

$$\Delta A \leq W' \quad \dot{i}r_r$$

(2) ΔG 的物理意义

恒温、恒压过程：

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta(U + pV - TS) = \Delta U + p\Delta V - T\Delta S \\ &= \Delta U + p\Delta V - Q_r = p\Delta V + W_r \\ &= p\Delta V - p\Delta V + W_r' = W_r'\end{aligned}$$

恒温恒压时， $-\Delta G$ 与系统作非体积功的能力相等。

恒温、恒压， $W_r' \neq 0$ 的过程：

$$\Delta G \leq W_r' \quad \text{ir}$$

3. 三种判据的比较

状态函数	应用条件	判据
S	任意过程	$\Delta S_{\text{系}} + \Delta S_{\text{环}} > 0$ ir(自发) $\Delta S_{\text{系}} + \Delta S_{\text{环}} = 0$ r(平衡) $\Delta S_{\text{系}} + \Delta S_{\text{环}} < 0$ (反向自发)
A	恒温、恒容, $W_r' = 0$	$\Delta A < 0$ ir(自发) $\Delta A = 0$ r(平衡) $\Delta A > 0$ (反向自发)
G	恒温、恒压, $W_r' = 0$	$\Delta G < 0$ ir(自发) $\Delta G = 0$ r(平衡) $\Delta G > 0$ (反向自发)

3. ΔA 及 ΔG 的计算

按A及G的定义式可得出：

$$A = U - TS$$

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS)$$

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

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$$

$$= \Delta U + \Delta(pV) - \Delta(TS)$$

$$= \Delta A + \Delta(pV)$$

(1) 理想气体等温过程：

例： 3.00mol, 300K、 $1.00 \times 10^6 \text{ Pa}$ 的理想气体分别经(1)等温可逆过程；(2)自由膨胀过程；膨胀到终态压力 $1.00 \times 10^5 \text{ Pa}$ ，求两种情况下的 ΔG 。能否根据计算结果判断过程(2)是否可逆？

解:

$$\begin{aligned}n &= 3.00 \text{ mol} \\ T_1 &= 300 \text{ K} \\ P_1 &= 1.00 \times 10^6 \text{ Pa}\end{aligned}$$

(1) 等温可逆
(2) 自由膨胀

$$\begin{aligned}n &= 3.00 \text{ mol} \\ T_1 &= 300 \text{ K} \\ P_1 &= 1.00 \times 10^5 \text{ Pa}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(1) \Delta G_1 &= \Delta H - T\Delta S \\ &= 0 - TnR \ln \frac{P_1}{P_2} = nRT \ln \frac{P_2}{P_1} = -17.2 \text{ kJ}\end{aligned}$$

$$(2) \Delta G_2 = \Delta G_1 = -17.2 \text{ kJ}$$

因上述二过程均非等温等压过程，不符合 ΔG 判据应用的条件，因此不能根据 ΔG 的数值判断过程是否可逆。

理想气体等温过程无论是否可逆，均可按下式计算 ΔG

$$\Delta G = nRT \ln \frac{P_2}{P_1}$$

(2) 相变过程:

例: 已知263.15K时 $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的饱和蒸气压分别为552Pa和611Pa, 试求(1)273.15K、101.325kPa;(2)263.15K、101.325kPa下结冰过程的 ΔG , 并判断过程(2)是否能生。

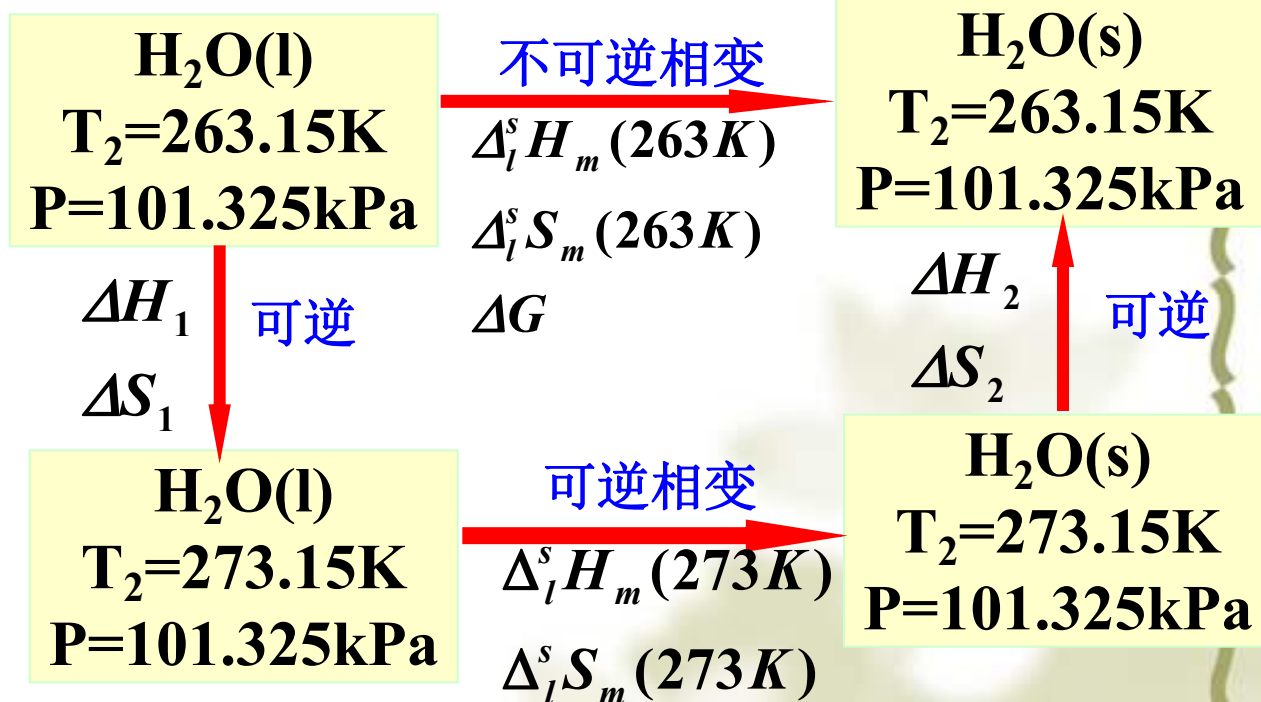
解:

(1) $\Delta G = 0$

(2) 有两种解法:

解一:

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



$$\Delta H(263\text{K}) = \Delta H(273\text{K}) + n\Delta C_{p,m}\Delta T$$

$$\Delta S(263\text{K}) = \Delta S(273\text{K}) + m[C_{p,m}(\text{s}) - C_{p,m}(\text{l})]\ln \frac{263}{273}$$

解二：

凝聚系统的G随压力的变化很小

$$\Delta_1 G = \Delta_5 G \approx 0$$

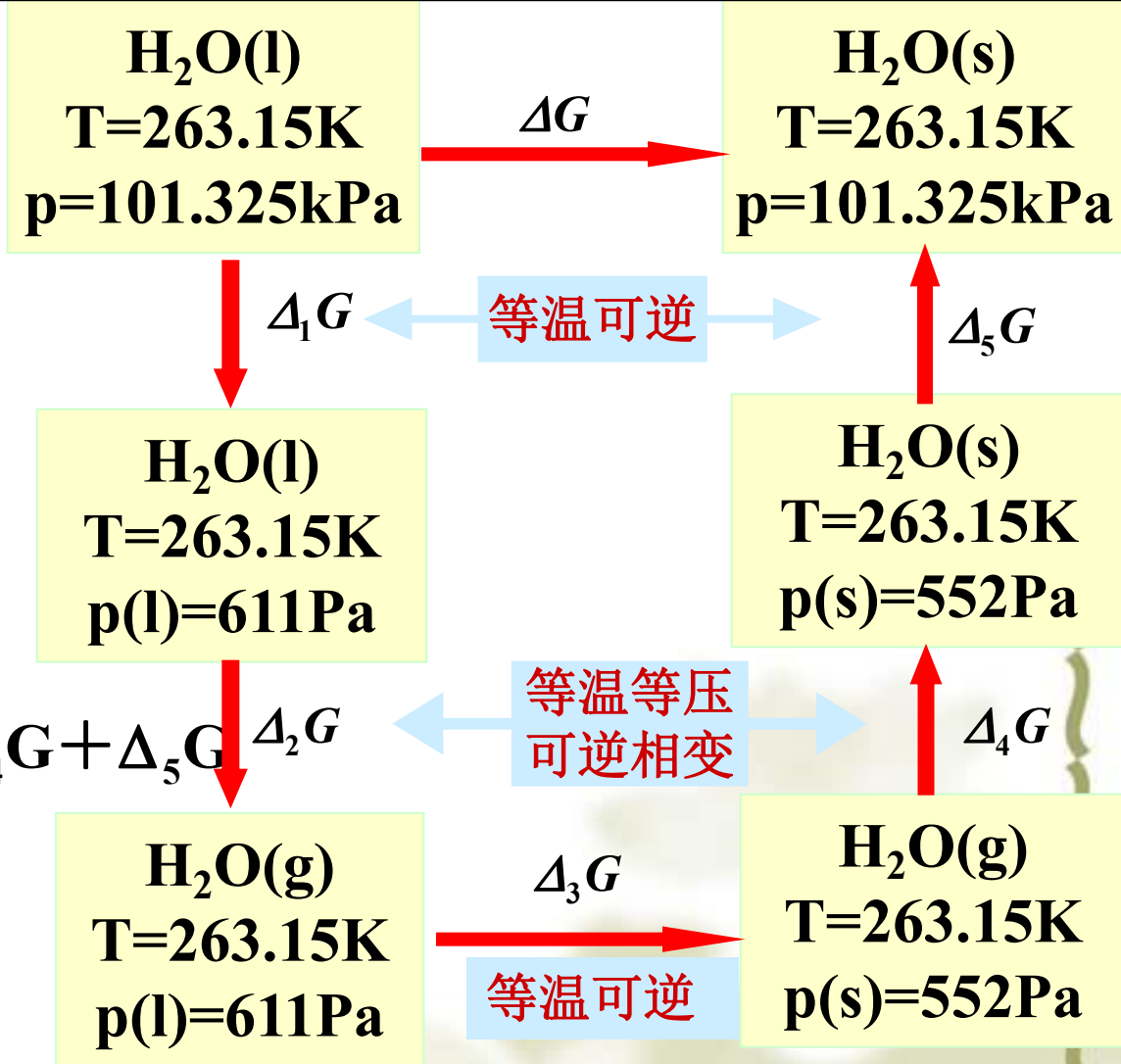
恒温、恒压可逆相变

$$\Delta_2 G = \Delta_4 G = 0$$

$$\Delta G = \Delta_1 G + \Delta_2 G + \Delta_3 G + \Delta_4 G + \Delta_5 G$$

$$= \Delta_3 G = nRT \ln \frac{p_s}{p_l}$$

$$= -222 \text{ J}$$



过程(2)是等温、等压、非体积功为0的过程，符合G判据的使用条件，且 $\Delta G < 0$ ，该过程可自动发生。

等温相变过程:

- a. 如果初末、态两相处于平衡状态, 则 $\Delta G=0$
- b. 如果初末、态两相处于不平衡状态, 则须设计一条可逆途径计算。
- c. 如果相变过程为恒温、恒压且非体积功为零, 则可根据 ΔG 判断过程的方向。

(3) 化学变化过程

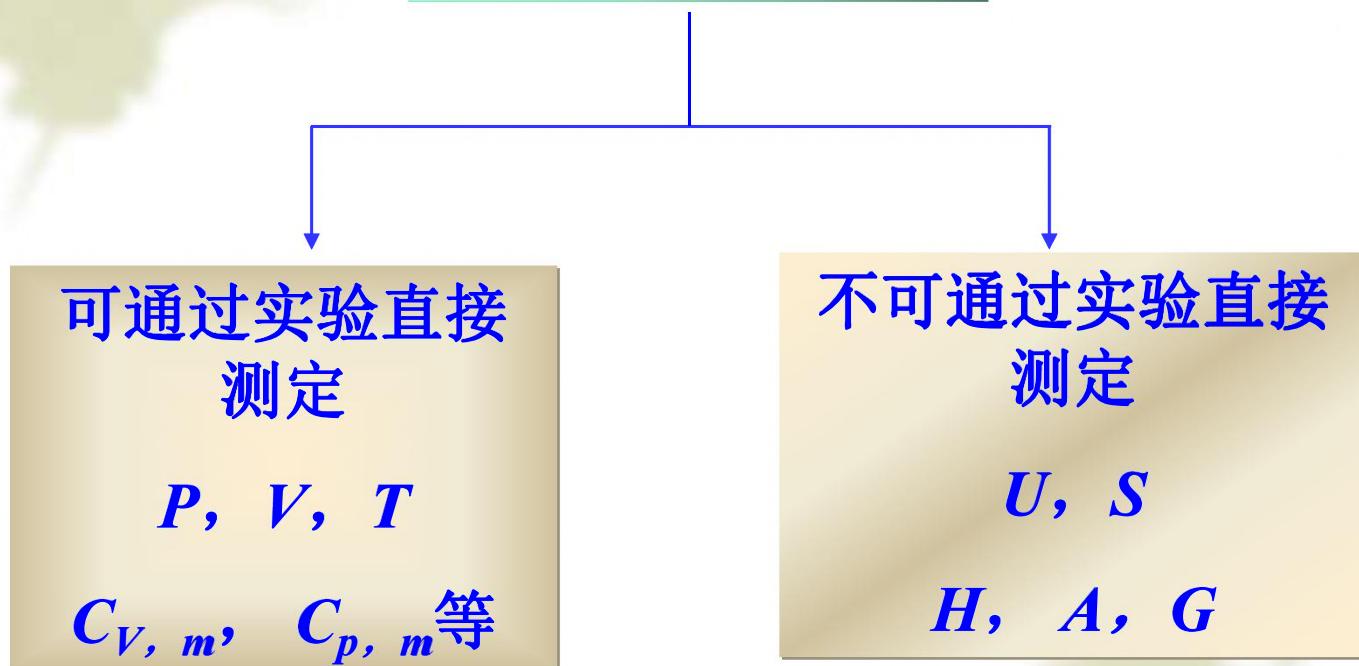
标准摩尔生成Gibbs函数: 由标准态的稳定单质生成1mol 同温、标准压力下指定相态的化合物的Gibbs函数变

$$\Delta_r G_m^\theta = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\theta (B)$$

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

§ 3.8 热力学基本方程

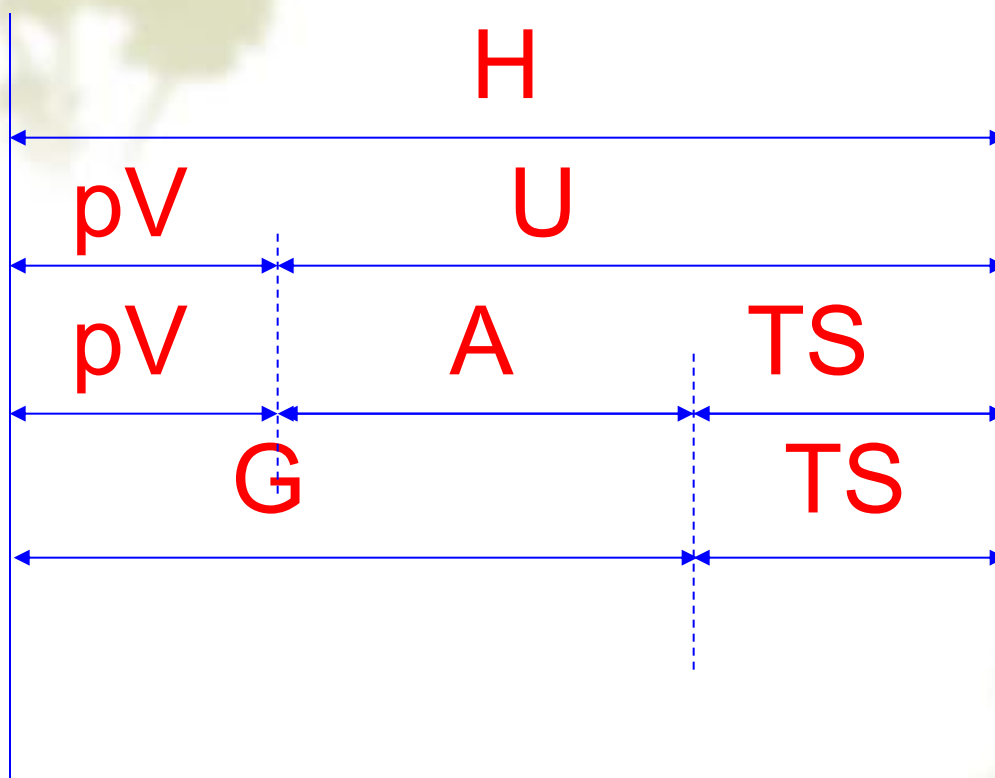
热力学状态函数



$U, H \Rightarrow$ 能量衡算

$S, A, G \Rightarrow$ 过程可能性

各状态函数之间的关系



$$H = PV + U$$

$$A = U - TS$$

$$G = H - TS$$

$$= U + PV - TS$$

$$= A + PV$$

1. 热力学基本方程

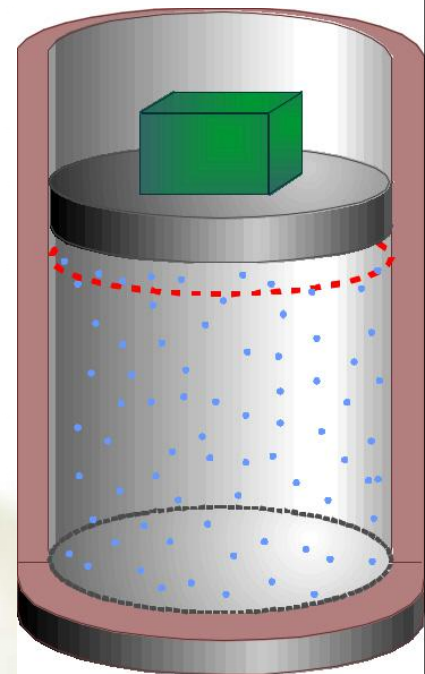
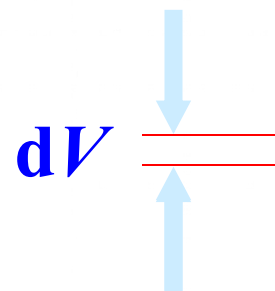
$$dU = \delta Q + \delta W \quad dS = \delta Q_r / T$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dA = dU - TdS - SdT$$

$$dG = dU + pdV + Vdp - TdS - SdT$$



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

$$dA = -SdT - pdV \quad dG = -SdT + Vdp$$

2.八个重要的关系式

$$U = f(S, V)$$

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

$$dU = TdS - pdV$$

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

$$H = f(S, p) \quad A = f(T, V) \quad G = f(T, p)$$

$$\begin{aligned}
 dU &= TdS - pdV \\
 dH &= TdS + Vdp
 \end{aligned}
 \Rightarrow
 T = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_V = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p$$

$$\begin{aligned}
 dA &= -SdT - pdV \\
 dG &= -SdT + Vdp
 \end{aligned}
 \Rightarrow
 -S = \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p$$

$$\begin{aligned}
 dU &= TdS - pdV \\
 dA &= -SdT - pdV \\
 dH &= TdS + Vdp \\
 dG &= -SdT + Vdp
 \end{aligned}
 \Rightarrow
 \begin{aligned}
 -p &= \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_S = \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T \\
 V &= \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T
 \end{aligned}$$

由于液体、固体的V远远小于气体的V，
所以液体和固体的G随p的变化远小于气体的。

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

$$\Delta_1 G = \Delta_5 G \approx 0$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$= Vdp$$

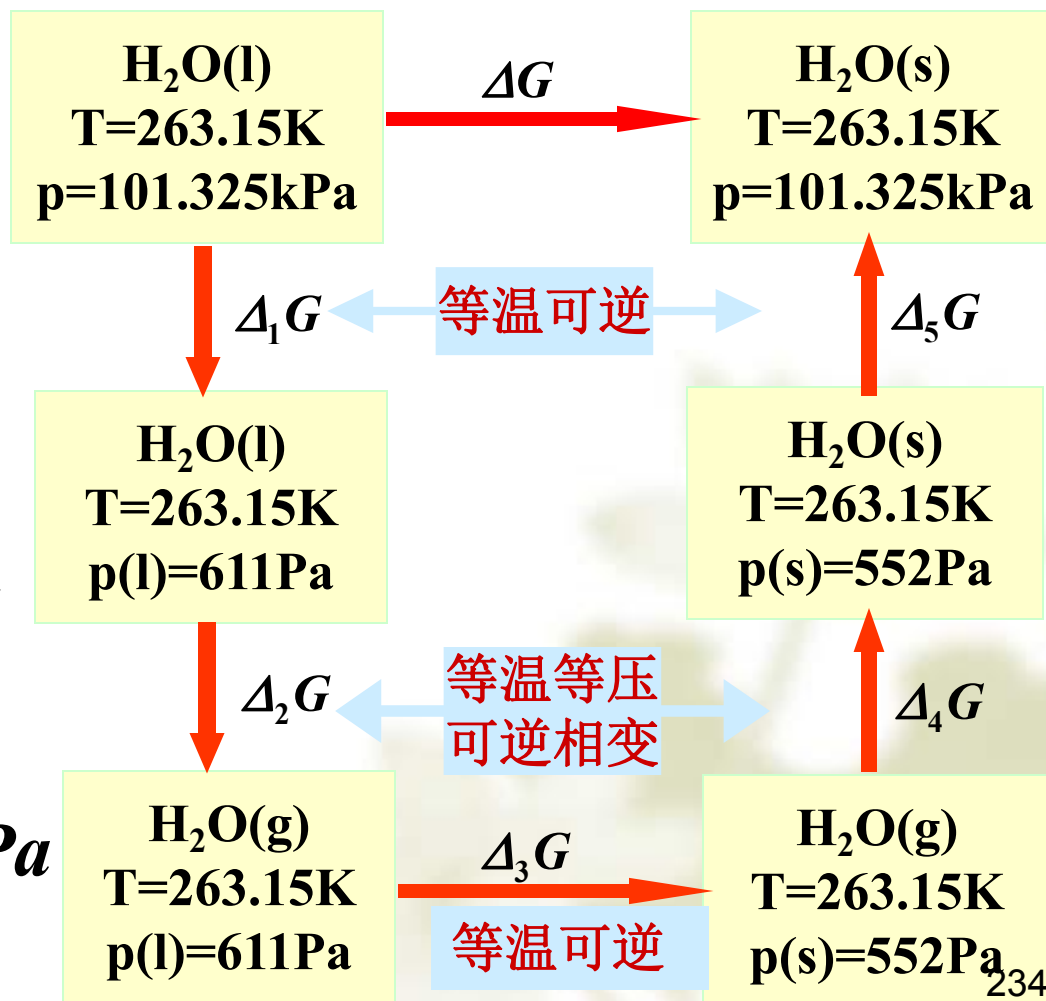
$$\Delta_1 G = V(l)\Delta p$$

$$= V(l)(611 - 101326)Pa$$

$$\Delta_5 G = V(s)\Delta p$$

$$= V(s)(101326 - 552)Pa$$

$$\Delta_1 G + \Delta_5 G \approx 0$$



3. Gibbs-Helmholtz方程

$$\begin{aligned}\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right]_p &= -\frac{G}{T^2} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -\frac{G}{T^2} - \frac{S}{T} \\ &= -\frac{H - TS}{T^2} - \frac{TS}{T^2} = -\frac{H}{T^2}\end{aligned}$$

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

$$\left[\frac{\partial(\Delta_r G_m^\theta / T)}{\partial T}\right]_p = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{T^2}$$

同理

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

$$\left[\frac{\partial(\Delta_r A_m^\theta / T)}{\partial T}\right]_V = -\frac{\Delta_r U_m^\theta}{T^2}$$

例：25°C时金刚石与石墨的标准摩尔熵 S_m^θ 分别为2.38和5.74 J·K⁻¹·mol⁻¹，其标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\theta$ 分别为-395.407和-393.510 kJ·mol⁻¹，其密度分别为 3.513×10^3 和 2.26×10^3 kg·m⁻³。

- (1) 试求25°C下，石墨→金刚石的 ΔG_m 。
- (2) 在上述条件下，哪一种晶型较为稳定？
- (3) 在25°C时，增加压力能否使上述变化发生，如有可能，需要加多大压力？

解：

(1)

C (石墨)
 $T_1=298\text{K}$
 $p_1=101\text{kPa}$

恒温恒压过程

C (金刚石)
 $T_2=298\text{K}$
 $p_2=101\text{kPa}$

(2)

$$\Delta H_m^\theta = -\sum_B \nu_B \Delta_c H_B^\theta$$

$$= \Delta_c H_m^\theta (\text{石墨}) - \Delta_c H_m^\theta (\text{金刚石})$$

$$= 1.897 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_m^\theta = \sum_B \nu_B \Delta S_B^\theta$$

$$= S_m^\theta (\text{金刚石}) - S_m^\theta (\text{石墨})$$

$$= -2.38 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m = 2.90 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$(3) \quad \left(\frac{\partial G_m}{\partial p} \right)_T = V_m$$

$$\left(\frac{\partial \Delta G_m}{\partial p} \right)_T = \Delta V_m$$

$$\left\{ \frac{\partial [G_m (\text{金刚石}) - G_m (\text{石墨})]}{\partial p} \right\}_T = V_m (\text{金刚石}) - V_m (\text{石墨})$$

$$\Delta V_m = V_m (\text{金刚石}) - V_m (\text{石墨})$$

$$= \frac{M}{\rho} (\text{金刚石}) - \frac{M}{\rho} (\text{石墨}) = -1.895 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\int_{\Delta G_m (101 \text{ kPa})}^{\Delta G_m (p)} d(\Delta G_m) = \int_{101 \text{ kPa}}^p \Delta V_m dp$$

$$\int_{\Delta G_m(101kPa)}^{\Delta G_m(p)} d(\Delta G_m) = \int_{101kPa}^p \Delta V_m dp$$

$$\Delta G_m(p) - \Delta G_m(101kPa) = \Delta V_m(p - 101kPa)$$

$$\Delta G_m(p) = 0 \Rightarrow p = 1.53 \times 10^9 Pa$$

例：试证明，理想气体等温过程**A**和**G**的变化值总是相等的。

因为： $dT=0$

所以 $dA = -SdT - pdV = -pdV$

$$\int_{A_1}^{A_2} dA = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV \quad \Delta A = nRT \ln \frac{V_1}{V_2}$$

同理： $dG = -SdT + Vdp = Vdp$

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

上次课主要内容

1. Helmholtz函数与Gibbs函数

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

$$\begin{aligned} G &\stackrel{\text{def}}{=} H - TS \\ &= U + pV - TS \\ &= A + pV \end{aligned}$$

2. ΔA 及 ΔG 的计算

$$\Delta A = \Delta U - \Delta(TS)$$

$$\Delta G = \Delta H - \Delta(TS)$$

$$\Delta_r G_m^\theta = \sum \nu_B \Delta_f G_m^\theta(B)$$

$$= \Delta U + \Delta(pV) - \Delta(TS)$$

$$= \Delta A + \Delta(pV)$$

3. 热力学基本方程

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$