



第二章

热力学第二定律

2.1 变化的方向性-----不可逆性

- 除可逆过程外，一切变化都有一定的方向和限度，都不会自动逆向进行。热力学的不可逆过程。
- 各类变化过程的不可逆性不是孤立而是彼此相关的，而且都可归结为借助外力使系统复原时对环境留下一定量的功转化为热的后果。
- 有可能在各种不同的热力学过程之间建立起统一的普遍适用的判据，并由此去判断复杂过程方向和限度。

自然界的過程具有方向性：

高溫物體向低溫物體傳熱

攪拌使水溫上升

氣體等溫向真空膨脹

過冷水轉化為冰

兩種氣體等溫等壓混合

常溫常壓下氫氧反應變為水

飛機從天上掉下來

方向性的來源：

- 1 功與熱不等價**
- 2 有限溫差傳熱**

- 热力学第一定律并没有给出变化的方向性
- Thomson 曾认为反应热是反应的策动力（不普遍）
- 勒沙特列原理指出了平衡移动的方向性（缺乏定量关系）
- Clausius、Kelvin 从卡诺定理的研究中得到启发

2.2 热力学第二定律

 Kelvin说法(1848)：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。

 摩擦生热（即功转变为热）的不可逆性
“第二类永动机是不可能造成的”。

 Clausius 说法(1850)：不可能把热从低温物体传到高温物体而不引起其它变化。

 热传导的不可逆性

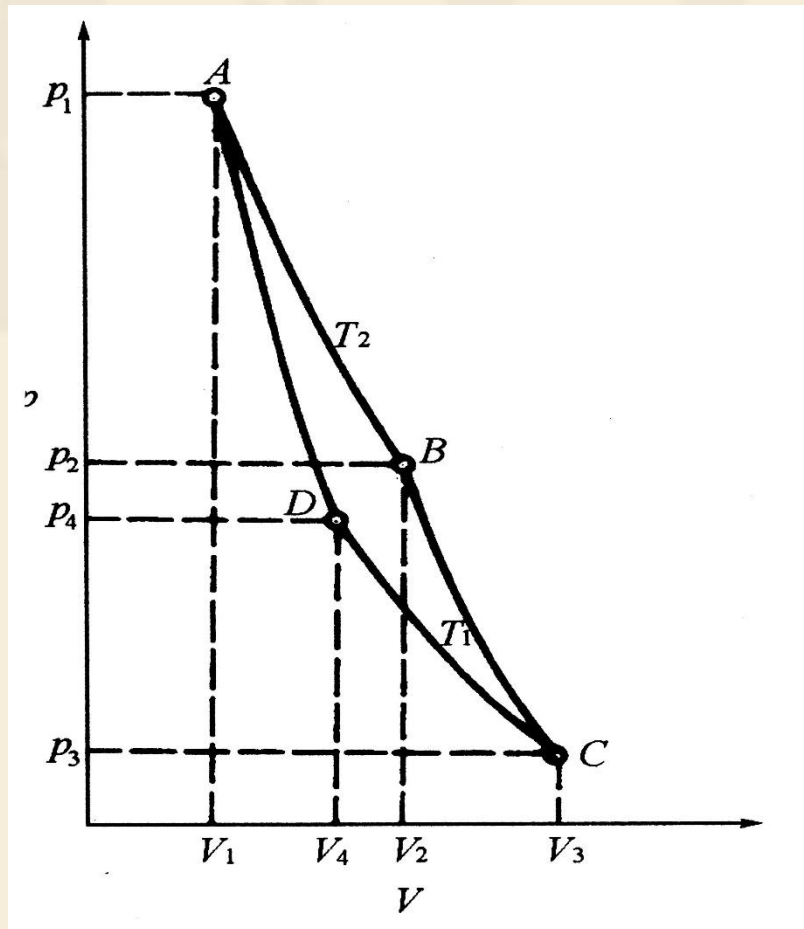
二者的说法实际上是等效的（可证明，南大教材p98-99）

2.3 熵

1824年法国工程师Carnot
(1796-1832) 证明:

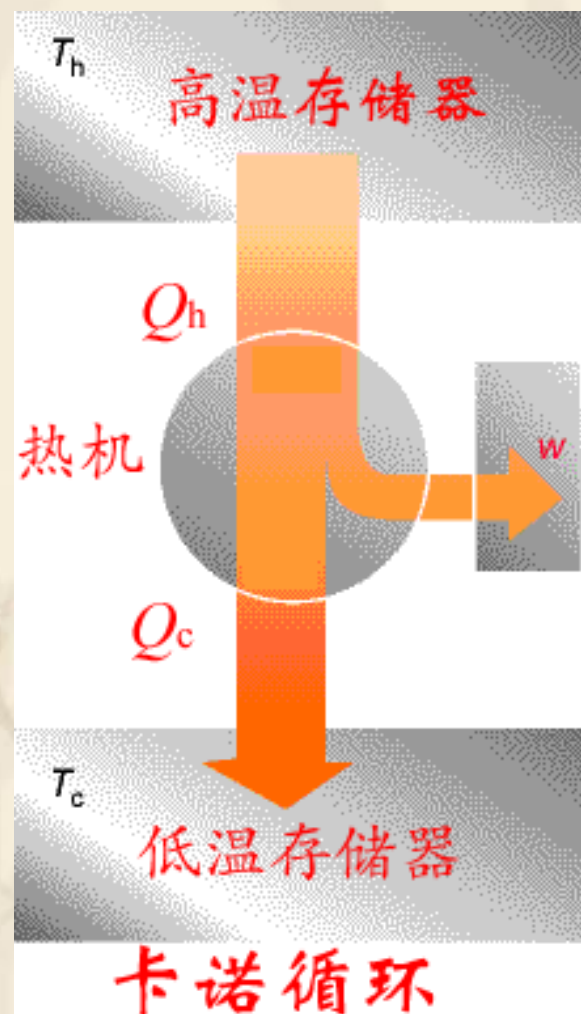
理想热机中, 工作物质
(理想气体) 在两个热源
之间, 通过一个有两个恒温
可逆过程和两个绝热可逆
过程所组成的特殊可逆循
环工作时, 热转化为功的
比率最大.

此时 Kelvin 出生,
Clausius 两岁



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(T_h) 热源吸收 Q_h 的热量，一部分通过理想热机用来对外做功 W ，另一部分 Q_c 的热量放给低温(T_c) 热源。这种循环称为卡诺循环。



卡诺循环 (Carnot cycle)

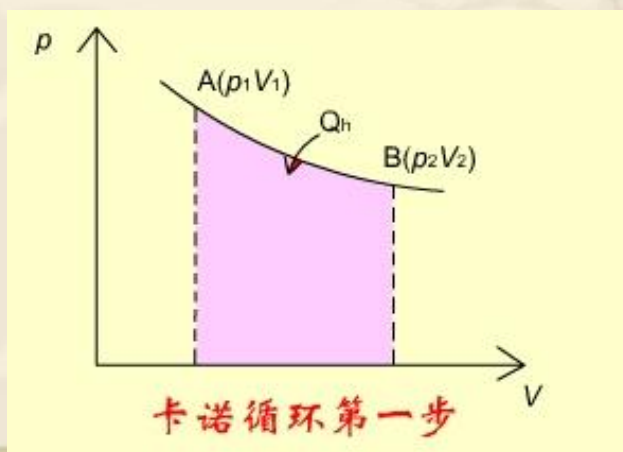
1mol 理想气体的卡诺循环在 pV 图上可以分为四步：

过程1：等温 (T_h) 可逆膨胀由 p_1V_1 到 p_2V_2 ($A \rightarrow B$)

$$\Delta U_1 = 0$$

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

所作功如AB曲线下的面积所示。



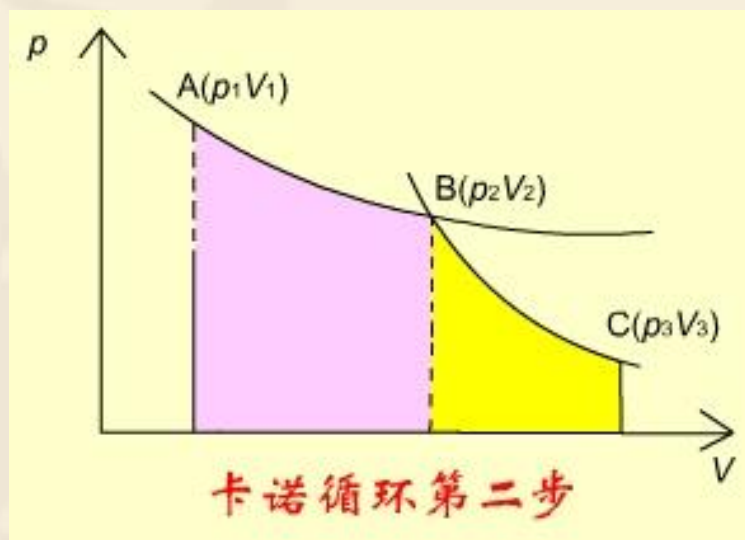
卡诺循环 (Carnot cycle)

过程2: 绝热可逆膨胀由 $p_2V_2T_h$ 到 $p_3V_3T_c$ (B $\rightarrow$ C)

$$Q_2 = 0$$

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

所作功如BC曲线下的面积所示。



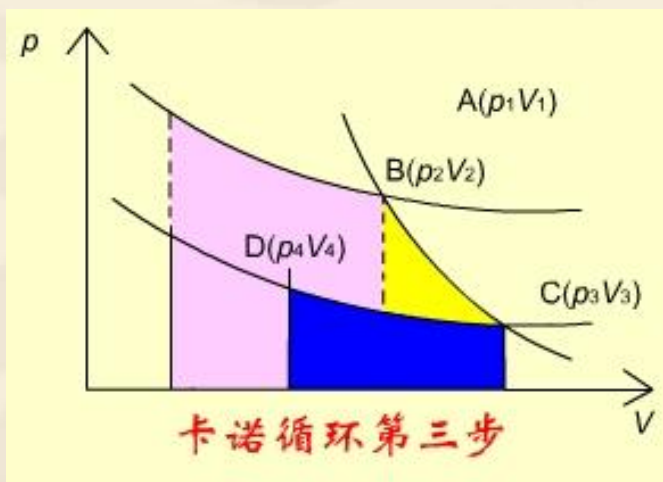
卡诺循环 (Carnot cycle)

过程3: 等温(TC)可逆压缩由 p_3V_3 到 p_4V_4 ($C \rightarrow D$)

$$\Delta U_3 = 0$$

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

环境对体系所作功如DC曲线下的面积所示



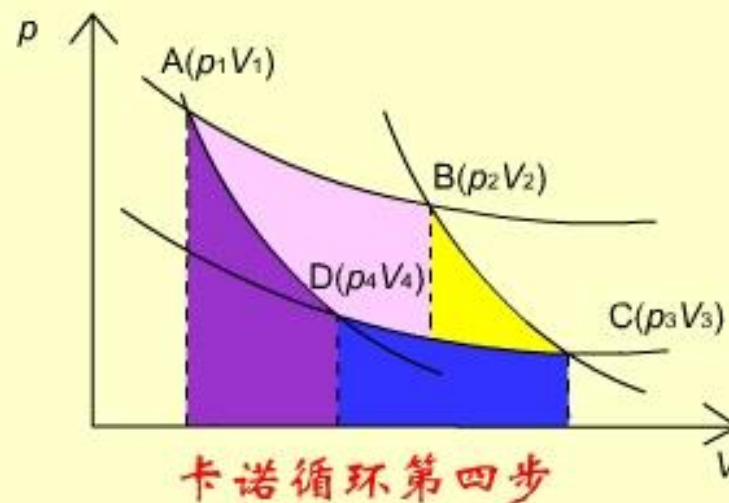
卡诺循环 (Carnot cycle)

过程4: 绝热可逆压缩由 $p_4V_4T_c$ 到 $p_1V_1T_h$ ($D \rightarrow A$)

$$Q_4 = 0$$

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

环境对体系所作的功如DA曲线下的面积所示。



卡诺循环 (Carnot cycle)

整个循环：

$$\Delta U = 0$$

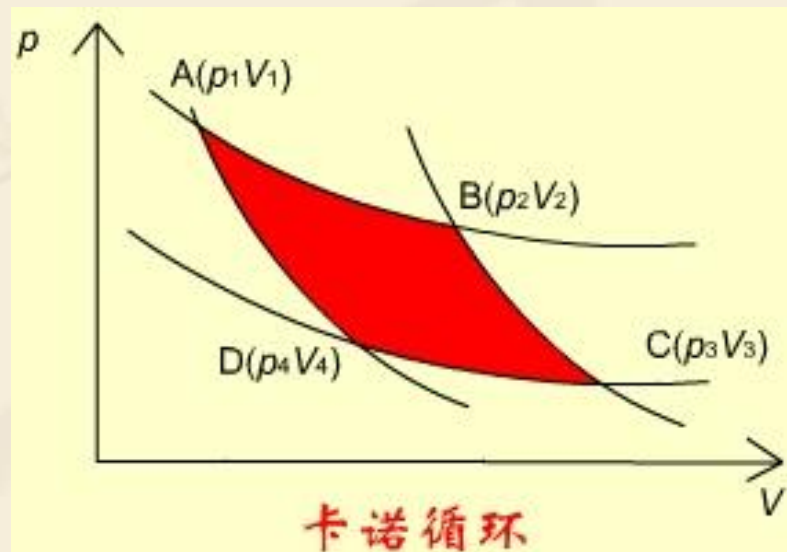
$$Q = Q_h + Q_c$$

Q_h 是体系所吸的热，为正值，

Q_c 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ABCD曲线所围面积为热机所作的功。



卡诺循环 (Carnot cycle)

•根据绝热可逆过程方程式

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

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

相除得

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$$

所以

$$\begin{aligned} W_1 + W_3 &= -nRT_h \ln \frac{V_2}{V_1} - nRT_c \ln \frac{V_4}{V_3} \\ &= -nR(T_h - T_c) \ln \frac{V_2}{V_1} \end{aligned}$$

热机效率 (efficiency of the engine)

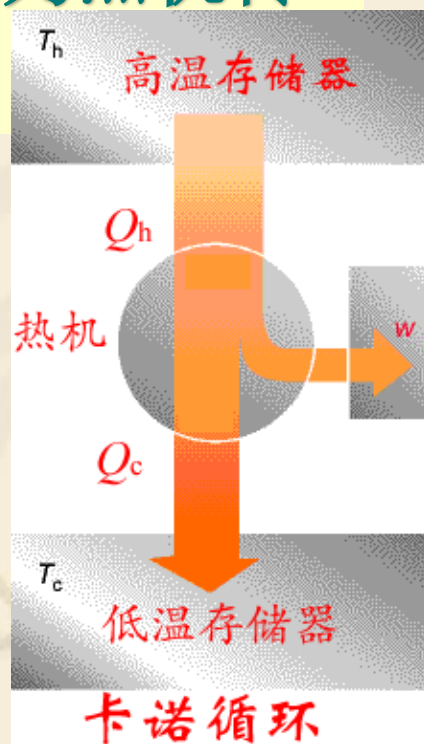
任何热机从高温 (T_h) 热源吸热 Q_h , 一部分转化为功 W , 另一部分 Q_c 传给低温 (T_c) 热源. 将热机所作的功与所吸的热之比值称为热机效率, 或称为热机转换系数, 用 η 表示. η 恒小于1。

$$\eta = \frac{-W}{Q_h} = \frac{Q_h + Q_c}{Q_h} \quad (Q_c < 0)$$

或

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

$$\eta < 1$$



卡诺定理

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 $\eta_I < \eta_R$ ，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。

卡诺定理：

所有工作在同温热源与同温冷源之间的热机，其效率不可能超过可逆机。

Carnot循环：第二定律发展中重要里程碑。

指明了可逆过程的特殊意义

原则上可以根据Clausius或Kelvin说法来判断一个过程的方向，但实际上这样做很不方便，也太抽象，还不能指出过程的限度。Clausius从分析Carnot过程的热功转化关系入手，最终发现了热力学第二定律中最基本的状态函数——熵。

从卡诺循环得到的结论

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

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

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。

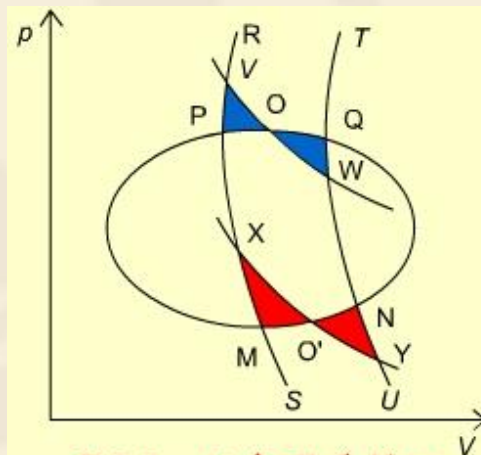


图2.3 任意可逆循环

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。

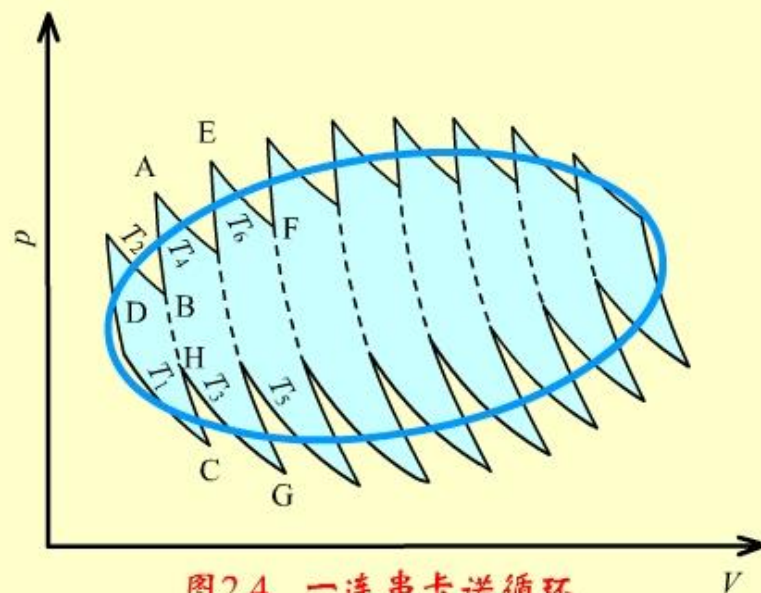


图2.4 一连串卡诺循环

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。

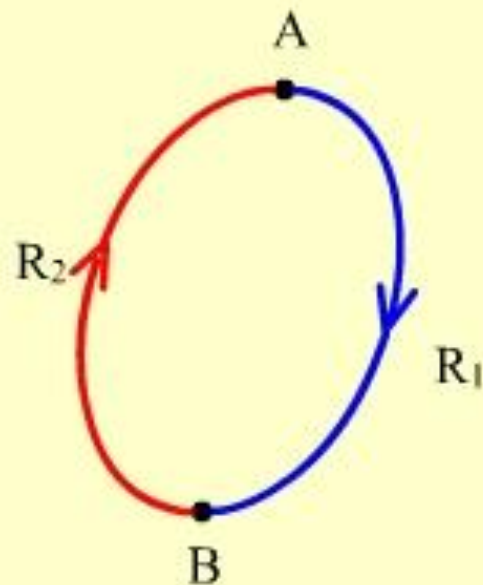
在曲线上任意取A，B两点，把循环分成A→B和B→A两个可逆过程。

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

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



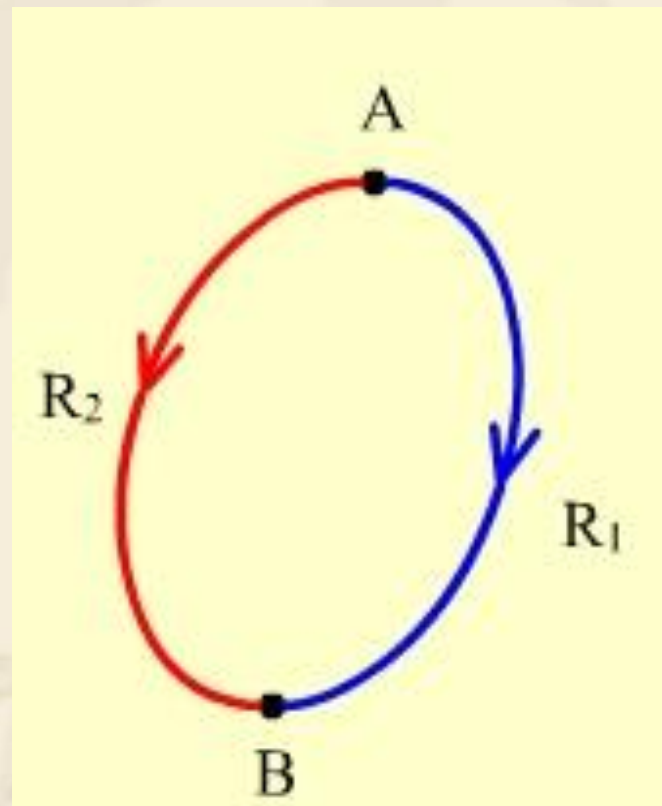
任意可逆循环

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：**J·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。

实际上，简单的说

整理得：
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

此结果可以推广至任意可逆循环，即
$$\sum_i \left(\frac{\sigma Q}{T_i} \right)_R = 0$$

此状态函数称之为熵，S表示，量纲为J·K⁻¹

$$dS = \frac{\sigma Q_R}{T} \quad \Delta S = S_B - S_A = \int_A^B \frac{\sigma Q_R}{T} \quad \text{熵变}$$

2.3-2 过程方向的判断

可逆热机是在两个热源间作功效率最高的热机，因而对任意不可逆热机来说，其效率比可逆热机的效率都要低，即

$$\eta' = \frac{-W'}{Q_2'} = 1 + \frac{Q_1'}{Q_2'} < \eta = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

整理得：

$$\frac{Q_1'}{T_1} + \frac{Q_2'}{T_2} < 0 \Rightarrow \sum_i \left(\frac{\sigma Q}{T_i} \right)_{IR} < 0$$

若由A→B变化分别由可逆过程和不可逆过程完成，根据以上讨论，可得出Clausius不等式

$$\Delta S - \sum \frac{\sigma Q}{T} \geq 0 \quad \begin{array}{l} > 0 \text{ 不可逆} \\ = 0 \text{ 可逆} \end{array}$$

一个不可逆过程只能朝着

$$\Delta S - \sum \frac{\sigma Q}{T} > 0 \quad \text{的方向进行}$$

2.3-3 熵增加原理

若绝热条件 $\sigma Q = 0$, $\Delta S \geq 0$ > 0 不可逆
 $= 0$ 可逆

“孤立体系的熵永远不会减少。”

$$\Delta S_{\text{孤}} \geq 0$$

> 0 不可逆(自发)
 $= 0$ 可逆 (平衡)

$$\Delta S_{\text{孤}} = \Delta S_{\text{系统}} + \Delta S_{\text{环境}} \geq 0$$

熵增加原理

任何一个封闭体系在平衡态存在一个状态函数称作熵， S ，它由状态A到B的改变量可以用任何一个可逆过程的热温商的代数和计算：

$$dS = \frac{\delta Q_R}{T}, \quad \Delta S = \sum_i \left(\frac{\delta Q_R}{T} \right)_i$$

封闭体系，由平衡态A经绝热过程到B，体系的熵永不自动减少。熵在绝热可逆过程中不变，在绝热不可逆过程中增加：

$$\Delta S = S(B) - S(A) \begin{cases} > 0 \\ = 0 \end{cases}$$

熵增加原理可以应用于

封闭体系的绝热过程
或

孤立体系的任何过程

如果封闭体系的过程不是绝热过程
可以将环境也包括进来，构成更大的隔离
体系。即：计算体系的熵变+环境的熵变
再利用熵增加原理

熵的理解

1) S 是系统的状态函数，只与始、终态有关。

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

2) 熵是容量性质，有加和性。

3) 利用熵函数可以判断过程的方向性。

4) 孤立系统不可能出现总熵减少的变化，但对于其中一个子系统有可能。

熵的概念是最重要、
最基本的科学概念之一
大家要逐步地深刻理解它

E.H.Lieb and J.Yngvason, *Physics Today*, April 2000, 32.
“A Fresh look at entropy and the second law of
thermodynamics”

M.O.Scully *et al.*, *Science*, 299, 862 (2003).
“Extracting work from a single heat bath via
Vanishing quantum coherence”

2.4 熵变的计算

2.4-1 等温过程

$$\Delta S = \int_A^B \frac{\delta Q_R}{T} = \frac{Q_R}{T}$$

1. 理想气体

$$\Delta S = \frac{nRT \ln \frac{V_2}{V_1}}{T} = nR \ln \frac{V_2}{V_1} = nR \ln \frac{P_1}{P_2}$$

2. 相变过程

$$\Delta S = \frac{n\Delta H_m}{T}$$

必须是可逆相变，不可逆相变需设计可逆过程求算

3. 等温下气体混合（以后会扩展到理想溶液）

$$\Delta S_{\text{混}} = n_A R \ln \frac{V_A + V_B}{V_A} + n_B R \ln \frac{V_A + V_B}{V_B}$$

$$= -n_A R \ln \chi_A - n_B R \ln \chi_B$$

$$= -R \sum_i n_i \ln \chi_i > 0$$

等温过程的熵变

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

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

$$\Delta S(\text{隔离}) = \Delta S(\text{体系}) + \Delta S(\text{环境}) = 0$$

(1) 为可逆过程。

等温过程的熵变

(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：

$$\Delta S(\text{体系}) = 19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

但环境没有熵变，则：

$$\Delta S(\text{隔离}) = \Delta S(\text{体系}) = 19.14 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0$$

(2) 为不可逆过程

等温过程的熵变

例2：求下述过程熵变。已知 H_2O (l) 的汽化热为 $40.620 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



解： ΔS (体系) $= \left(\frac{Q}{T} \right)_R = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{T_b}$

$$= \frac{40.620 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}{373.15 \text{ K}} = 108.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

如果是不可逆相变，可以设计可逆相变求 ΔS 值。

等温过程的熵变

例3： 在273 K时，将一个22.4 dm³ 的盒子用隔板一分为二，一边放 0.5 mol O₂(g) ， 另一边放 0.5 mol N₂(g) 。

求抽去隔板后，两种气体混合过程的熵变？

解法1：

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

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

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

等温过程的熵变

解法2:

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{mix}} S &= -R \sum_B n_B \ln x_B \\ &= -R \left[n(\text{O}_2) \ln \frac{1}{2} + n(\text{N}_2) \ln \frac{1}{2} \right] \\ &= -R \ln \frac{1}{2} \\ &= R \ln 2\end{aligned}$$

变温过程的熵变

(1)物质的量一定的等容变温过程

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

(2)物质的量一定的等压变温过程

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

简单变温过程的通用熵变公式

(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

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

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

(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

$$T = \frac{(C_1 T_1 + C_2 T_2)}{C_1 + C_2}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = C_1 \ln \frac{T}{T_1} + C_2 \ln \frac{T}{T_2}$$

环境的熵变

(1)任何可逆变化时环境的熵变

$$dS(\text{环}) = \delta Q_{\text{R}}(\text{环}) / T(\text{环})$$

(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

$$dS(\text{环}) = -\delta Q(\text{体系}) / T(\text{环})$$

2.4-2 非等温过程

等容变温 $dS = \frac{C_V dT}{T}$ $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V dT}{T}$ $\Delta S = C_V \ln \frac{T_2}{T_1}$

等压变温 $dS = \frac{C_p dT}{T}$ $\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p dT}{T}$ $\Delta S = C_p \ln \frac{T_2}{T_1}$

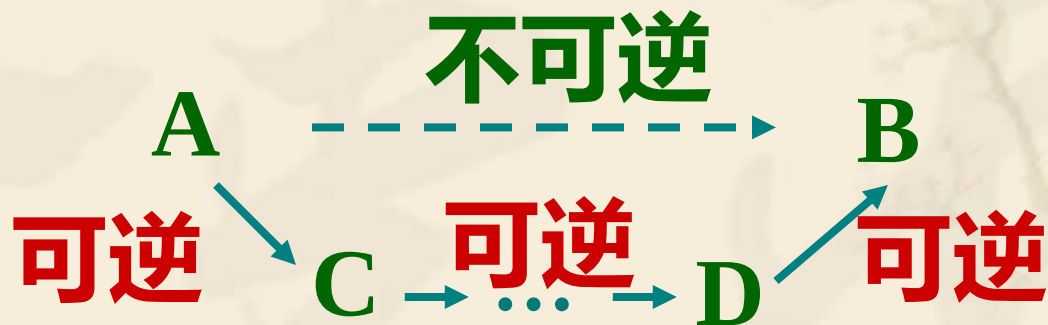
2.4-3 环境的熵变 $\Delta S_{\text{环}} = -\frac{Q}{T_{\text{环}}}$

体系熵变

牢记熵是状态函数
首先确定始、终态
然后判断实际过程是否为可逆过程

如果不是可逆过程

设计任一个方便的可逆过程进行计算



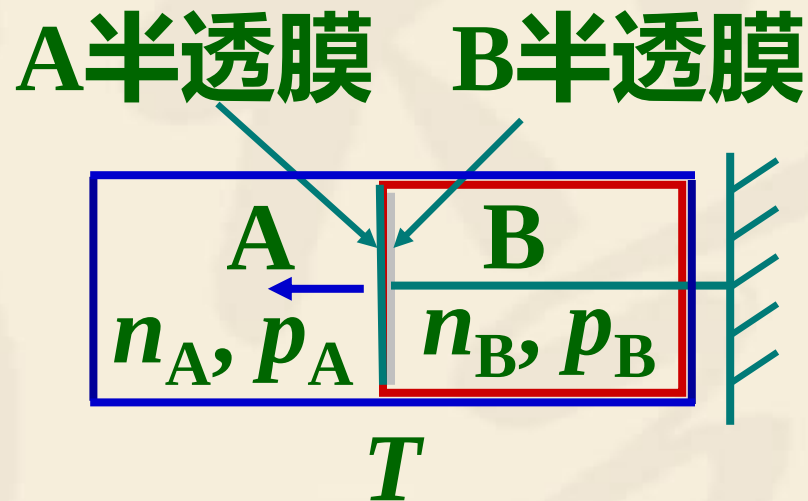
实际上也可以用
死记硬背的办法

理想气体混合

等温等容：

$$\Delta U=0, W=0$$

$$Q_R=0, \Delta S=0$$



等温等压：

$$\Delta_{\text{mix}} S = -R(n_A \ln x_A + n_B \ln x_B)$$

先恒温膨胀，再等温等容混合

如果是相同气体呢？ Gibbs佯谬

2.5 第二定律的本质：熵的统计意义

一种宏观状态或一种分布所包含的微观状态数叫做这种状态的热力学概率 Ω ,也称为系统的混乱度（无序度）。

在自发过程中，系统的热力学概率 Ω 和系统的熵有着相同的方向，都趋向于增加，因此状态函数与热力学概率之间 Ω 必有一定的联系，

可用函数关系表示： $S=f(\Omega)$

S可为加合性质 $S=S_1+S_2$,

而根据概率定律 $\Omega=\Omega_1\times\Omega_2$

于是： $S=S_1+S_2=f(\Omega)=f(\Omega_1\times\Omega_2)=f(\Omega_1)+f(\Omega_2)$

自然有 $S=k\ln\Omega$ k为Boltzmann常数

上式即为著名的Boltzmann公式，式中建立了宏观与微观联系的重要桥梁，使热力学与统计力学产生了联系，为用统计力学计算热力学函数开辟了一条途径。

凡是能使无序度增加的因素 都会对系统的熵值有贡献

- ❖ 同一物质T增加, S增加, $S_g > S_l > S_s$
- ❖ 对称性小, S大, 不对称性增加, S增加, 分子越大, S增加 (构型S)
- ❖ 混合, S增加
- ❖ 分解反应, S增加

2.6 热力学第三定律和标准熵

热力学第三定律：在绝对零度（0 K），任何纯的完美晶体的S为零。

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

(20世纪初, Nernst, Planck, Lewis等人提出)

Nernst的假设

$$\lim_{T \rightarrow 0} [\Delta S(T)] = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_p = \lim_{T \rightarrow 0} C_v = 0$$

**不可能用有限的步骤使物体
冷却到热力学的零度**

热力学第三定律的Planck表述

0K时一切完美晶体的量热熵为0

摩尔绝对熵，标准摩尔熵

第三定律对于化学的意义：开辟了由量热数据得到平衡数据的通道

标准熵 $dS = \frac{dH}{T} = \frac{C_p}{T} dT$ $S_T - S_0 = \int_0^T \frac{C_p}{T} dT$

由 $S_0 = 0$ $S_T = \int_0^T C_p d \ln T$
(等压可逆)

化学反应标准熵变的计算

$$\Delta_r S_m^\theta(\Phi) + \int_0^T \frac{\sum_B \nu_B C_{p,m}(B)}{T} dT = \Delta_r S_m^\theta(T)$$

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：

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

化学过程的熵变

(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

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

(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

$$\Delta_r S_m = \frac{Q_R}{T}$$

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

用热力学关系式求

根据吉布斯自由能的定义式

$$G = H - TS$$

对于任何等温变化过程

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

$$\Delta S = (\Delta H - \Delta G)/T$$

这种方法运用于任何热力学平衡态体系。

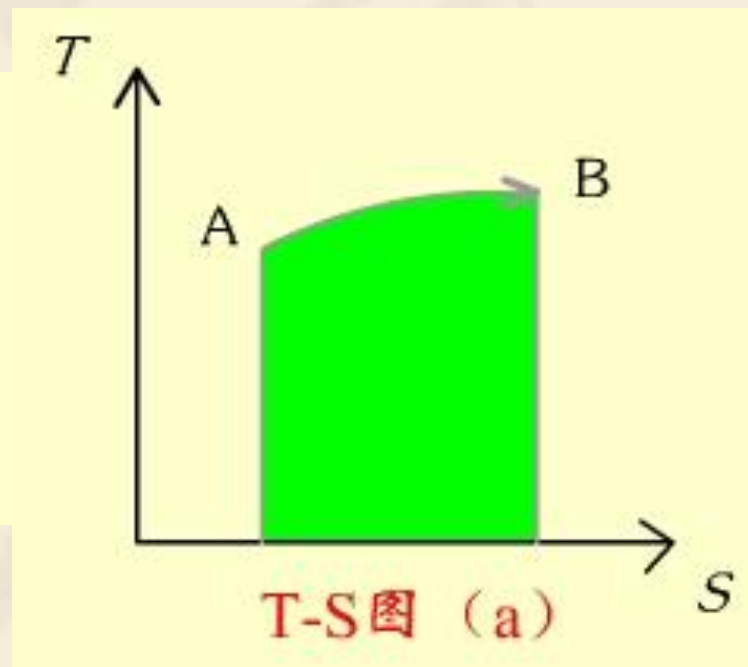
T-S图及其应用

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。

T-S图的用处：

(1)体系从状态A到状态B,在 T - S 图上曲线AB下的面积就等于体系在该过程中的热效应，一目了然。

$$Q_R = \int TdS$$

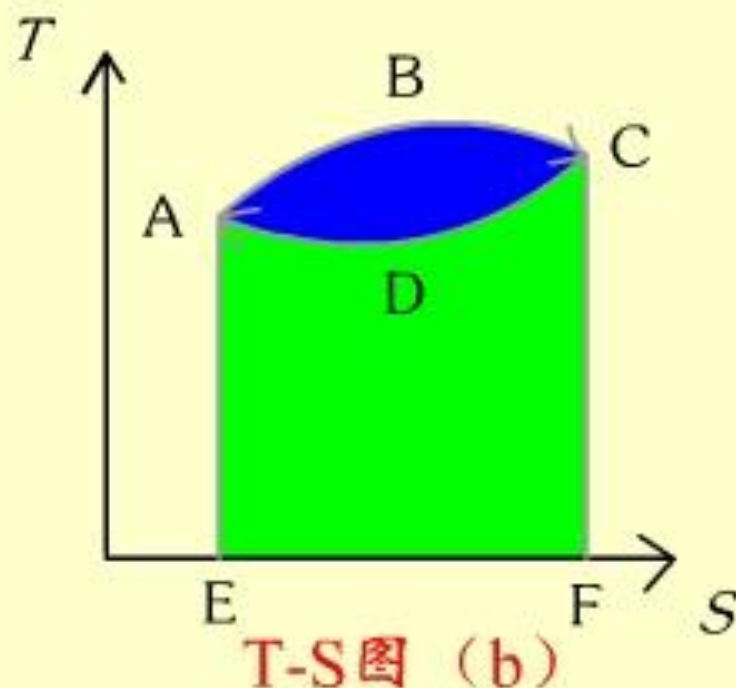


T-S图及其应用

(2)容易计算热机循环时的效率
图中ABCD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所围的面积。



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

T-S 图的优点：

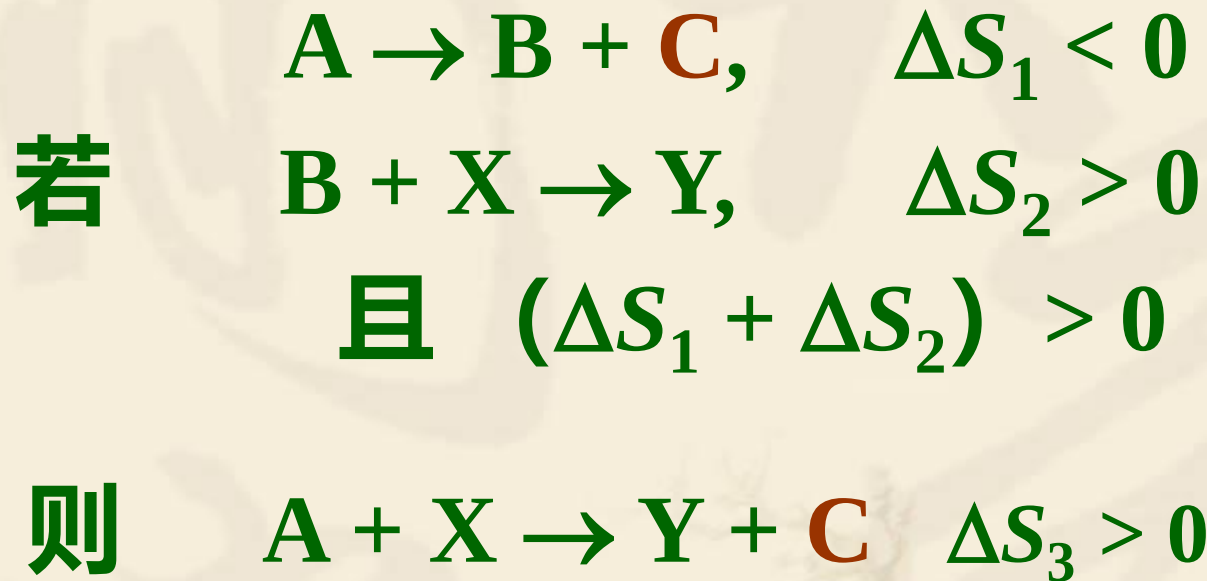
(1) 既显示体系所作的功，又显示体系所吸取或释放的热量。 p - V 图只能显示所作的功。

(2) 既可用于等温过程，也可用于变温过程来计算体系可逆过程的热效应；而根据热容计算热效应不适用于等温过程。

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

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

熵补偿原理



生命体内能量的货币：ATP
开放体系

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。

2.7 Helmholtz自由能与Gibbs自由能

2.7-1 Helmholtz自由能

定义 $F \equiv U - TS$

F称为Helmholtz自由能，F为状态函数，和能量相同量纲

结合第一定律公式 $\sigma Q = dU + \sigma W$

代入第二定律 $dS - \frac{\sigma Q}{T_{\text{环}}} \geq 0$

可得 $-d(U - TS)_T \geq \sigma W$ (等温条件下)

即 $-(dF)_T \geq \sigma W$ 或 $-(\Delta F)_T \geq W$

✎ 等温过程中，封闭系统对外所能做出的总功，不可能大于系统F的降低值

✎ 可逆过程中，封闭系统对外所能做出的总功，等于系统F的降低值。不可逆过程中则 $< F$

2.7-2 Gibbs自由能

定义 $G \equiv U + pV - TS \equiv H - TS$

类似有 $-(dG)_{T, p} \geq \sigma W'$

G也是状态函数，具有与能量相同的量纲

等温、等压且不做其它功的条件下则有

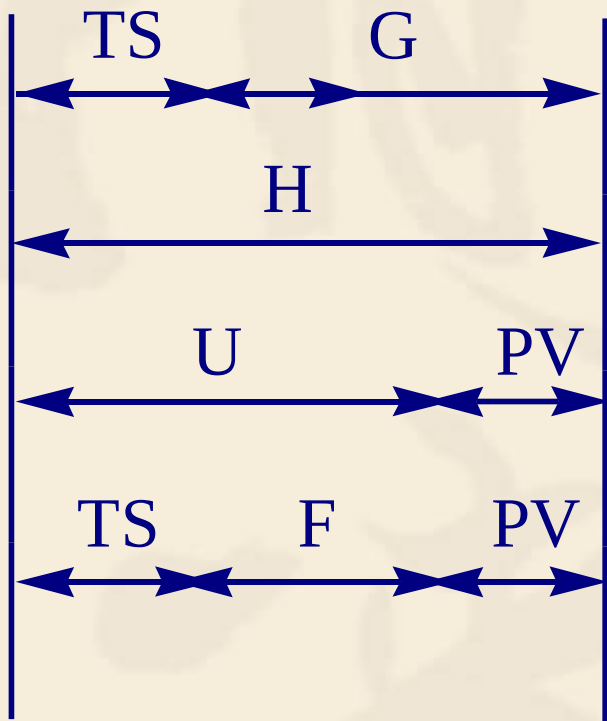
$$-(\Delta G)_{T,p} \geq 0 \quad (\Delta G)_{T,p} \geq 0$$

不可逆
可逆

在等温、等压条件下，封闭系统内发生的自发变化总是向Gibbs自由能减少的方向进行，直至该条件下系统的G最小，达到平衡为止。

① Gibbs判据尤为重要

2.8 热力学函数之间一些重要关系式



$$H \equiv U + pV$$

$$U \Rightarrow H$$

$$F \equiv U - TS$$

$$S \Rightarrow F$$

$$G \equiv H - TS$$

$$S \Rightarrow G$$

2.8-1 封闭体系的热力学基本公式

第一定律: $dU = \sigma Q - \sigma W = \sigma Q - pdV - \sigma W'$

第二定律: $dS = \frac{\sigma Q}{T}$ $\sigma Q = TdS$

合并整理得:

$$dU = TdS - pdV - \sigma W' \quad U = U(S, V)$$

$$dH = TdS + Vdp - \sigma W' \quad H = H(S, p)$$

$$dF = -SdT - pdV - \sigma W' \quad F = F(T, V)$$

$$dG = -SdT + Vdp - \sigma W' \quad G = G(T, p)$$

只作体积功的封闭体系基本热力学方程

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

Maxwell关系式(Euler定理)

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

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

从基本公式导出的关系式

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

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

从公式(1), (2)导出

从公式(1), (3)导出

从公式(2), (4)导出

从公式(3), (4)导出

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

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

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

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

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

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

(1) 求U随V的变化关系：由 $dU = TdS - pdV$ 知

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

$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ 不易直接测定，根据 $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$

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

对于理想气体， $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{V}$

代入后，则得 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = 0$

对于非理想气体，若知状态方程就能求出 $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$ 的值

(2) 求H随p的变化关系：自式 $dH = TdS + VdP$

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

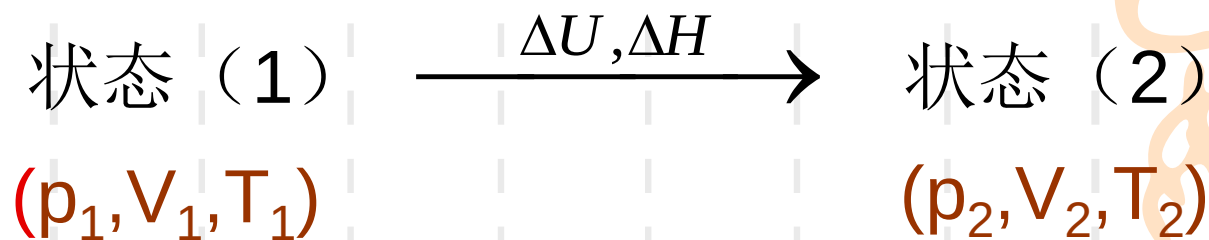
式中 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$ 不易直接测定，由 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

上式可以写作 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$

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

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

上两式也被称为热力学状态方程。可以用来求体系由状态 (1) (p_1, V_1, T_1) 变到状态 (2) (p_2, V_2, T_2) 时的 ΔU 和 ΔH ：



若将U写作T、V的函数

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

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

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

若将H写作T、p的函数

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

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

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

知道状态方程就能求出上两式中的第二个积分项

Maxwell 关系式的应用

例3 利用 $(\frac{\partial H}{\partial p})_T$ 的关系式求 μ_{J-T} 。

解： 已知

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

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

Maxwell 关系式的应用

(3) 求 S 随 P 或 V 的变化关系

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

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

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

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

$$\Delta S = \int - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dp$$

$$\Delta S = - \int \alpha V dp$$

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 。

Maxwell 关系式的应用

例如，对理想气体

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

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

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

Maxwell 关系式的应用

(4) C_p 与 C_v 的关系

根据热力学第一定律

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

设 $U = U(T, V)$, 则
$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

保持 p 不变, 两边各除以 dT , 得:

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

Maxwell 关系式的应用

将<2>式代入<1>式得

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

根据应用 (1) $(\frac{\partial U}{\partial V})_T = T(\frac{\partial p}{\partial T})_v - p$ 代入<3>式得

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

只要知道气体的状态方程，代入可得 $C_p - C_v$ 的值。

若是理想气体，则 $C_p - C_v = nR$

Maxwell 关系式的应用

运用偏微分的循环关系式

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

则

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

将<5>式代入<4>式

$$C_p - C_V = -T \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \quad <6>$$

定义膨胀系数 α 和压缩系数 β 分别为:

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

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

代入上式得:

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

Maxwell 关系式的应用

$$C_p - C_V = \frac{\alpha^2 TV}{\beta}$$

<7>

由<7>式可见：

(1) T 趋近于零时, $C_p = C_V$

(2) 因 β 总是正值, 所以 $C_p \geq C_V$

(3) 液态水在 p^s 和 277.15 K 时, v_m 有极小值, 这时 $(\frac{\partial V}{\partial T})_p = 0$, 则 $\alpha = 0$, 所以 $C_p = C_V$ 。

2.9 ΔG 的计算

2.9-1 简单状态等温变化过程的 ΔG

$$\sigma W' = 0, \quad dT = 0, \quad dG = Vdp \Rightarrow \Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V dp$$

对于理想气体

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} \frac{nRT}{p} dp = nRT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

对于液、固体

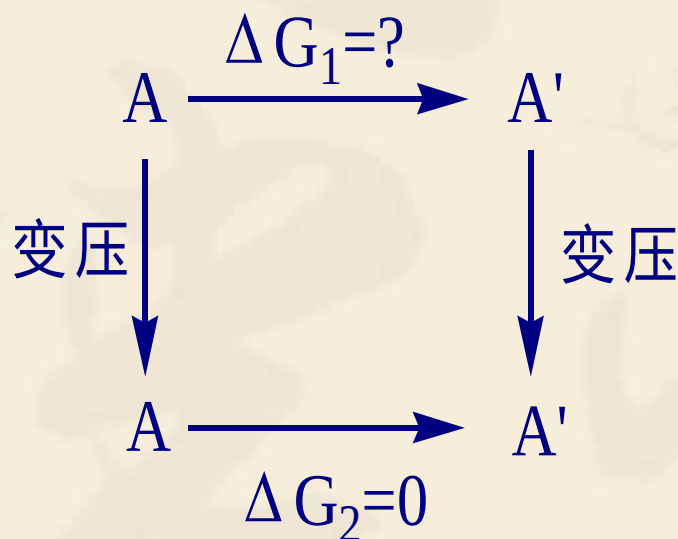
$$V = f(p) = V_0 + V_0 \beta p$$

压力变化较小时

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

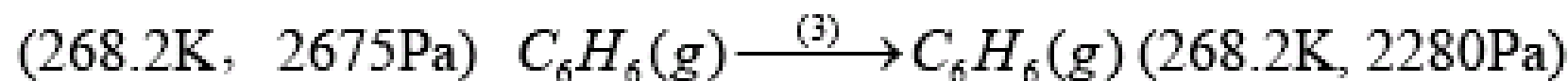
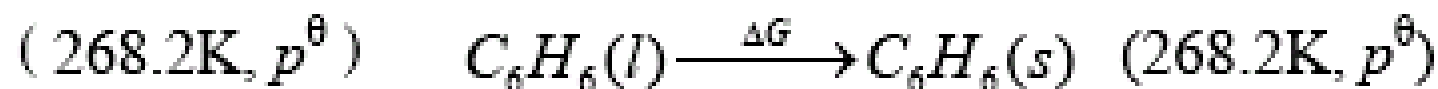
2.9-2 等温、等压相变过程的 ΔG

- ❖ 可逆相变过程 $\Delta G_{T,P}=0$
- ❖ 非可逆过程要设计起、止状态相同可逆过程求算 ΔG



例题. 请计算 1 mol 过冷苯(液)在 268.2K、 p^θ 时凝固过程的 ΔS 及 ΔG 。已知 268.2K 时固态苯和液态苯的饱和蒸汽压分别为 2280Pa 和 2675Pa, 268.2K 时苯的熔化热为 $9860\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$, 忽略液态苯和固态苯的体积差别。

解：根据已知条件设计可逆过程如下：



$$\Delta G_1 = \int_{p_1}^{p_2} V_l dp = V_l(p_2 - p_1) = V_l(2675\text{Pa} - p^\theta)$$

$$\Delta G_5 = \int_{p_1}^{p_2} V_s dp = V_s(p_2 - p_1) = V_s(p^\theta - 2280)$$

忽略固液体积和饱和蒸汽压的差别， $\Delta G_1 \approx -\Delta G_5$

途径（2）和（4）都是恒温恒压可逆相变，则：

$$\Delta G_2 = \Delta G_4 = 0$$

$$\Delta G_3 = nRT \ln \frac{p_2}{p_1} = -356.4 J$$

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 + \Delta G_5 = -356.4 J$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = -35.44 J \cdot K^{-1}$$

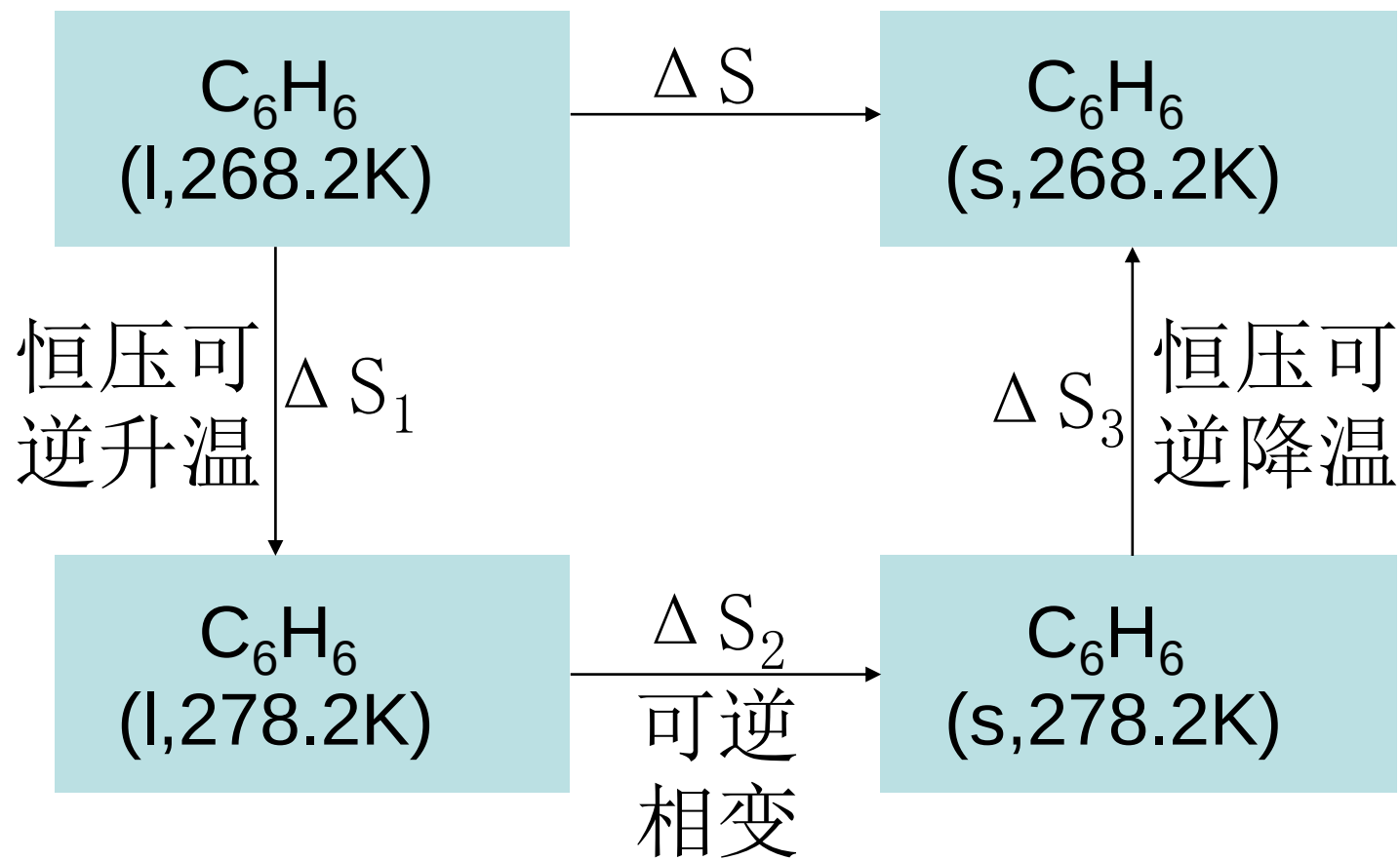
[例] 试判断在268.2K、 p^θ 下，过冷的液体苯是否会
自动凝结为固体苯。

已知苯的凝固点为278.2K，苯在278.2K时的融化热 $\Delta H_m = 9940 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，在268.2~278.2K温度间隔内，液体苯和固体苯的平均热容量为：

$$C_{p,m}(l) = 126.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_{p,m}(s) = 122.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

解：268.2K低于苯的正常凝固点，268.2K的液体苯凝结过程不知是否为可逆过程，为此需设计已知的一组可逆过程（始、终态与所求过程相同），以便计算系统的 ΔS 。所设计的一组可逆过程如下：



$$\begin{aligned}
\Delta S_{\text{系}} &= \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 \\
&= \int_{268.2}^{278.2} \frac{C_p(l)}{T} dT + \frac{\Delta H}{T_f} + \int_{278.2}^{268.2} \frac{C_p(s)}{T} dT \\
&= \int_{268.2}^{278.2} \frac{C_p(l) - C_p(s)}{T} dT + \frac{\Delta H}{T_f} \\
&= (126.8 - 122.6) \ln \frac{278.2}{268.2} (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}) \times 1mol - \frac{9940 J \cdot mol^{-1}}{278K} \times 1mol \\
&= -35.60 J \cdot K^{-1}
\end{aligned}$$

$\Delta S_{\text{系}} < 0$ 并不能说明此过程不自发。若要判断过程的方向，还应计算环境的熵变。在计算环境的熵变时，需要知道 268.2K 此过程发生时实际的热效应。

根据Kirchhoff定律

$$\begin{aligned}\Delta H(268.2) &= \Delta H(278.2) + \int_{278.2}^{268.2} \Delta C_p dT \\ &= -9940 J \cdot mol^{-1} \times 1mol + [(122.6 - 126.8) \times 10] J \cdot mol^{-1} \times 1mol \\ &= -9898 J\end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{环}} = \frac{-\Delta H(268.2)}{T} = \frac{9898 J}{268.2 K} = 36.93 J \cdot K^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{总}} = \Delta S_{\text{系}} + \Delta S_{\text{环}} = 1.42 J \cdot K^{-1} > 0$$

此过程是自发的不可逆过程。

2.9-3 不同物质理想气体混合

等温等容

$$\Delta H=0, \quad \Delta S=0, \quad \Delta G=0$$

等温等压

$$\Delta G=RT \sum_i n_i \ln x_i < 0$$

2.9-4 化学反应过程的 ΔG

$$G \equiv H - TS, \quad \text{等温时} \Delta G \equiv \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta_r G_m^\theta(\Phi) = \Delta_r H_m^\theta(\Phi) - T \Delta_r S_m^\theta(\Phi)$$

2.10 温度对 ΔG 的影响

等压变温 G 随 T 的变化 $\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p = -S$

将 $\Delta G(T) = \Delta H(T) - T\Delta S(T)$ 与上式联立

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

Gibbs-Helmholtz方程

应用Gibbs-Helmholtz方程计算

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

需要焓变随温度变化的数据

$$\Delta H(T, p) = \Delta H(T_0, p) + \int_{T_0}^T \Delta C_p(T, p) dT$$

温度区间不大 ΔH 较大时
可视其不随温度改变

$$\frac{\Delta G_2}{T_2} - \frac{\Delta G_1}{T_1} = \Delta H \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Gibbs-Helmholtz方程

表示 $\Delta_r G$ 和 $\Delta_r F$ 与温度的关系式都称为**Gibbs-Helmholtz方程**，用来从一个反应温度的 $\Delta_r G(T_1)$ （或 $\Delta_r F(T_1)$ ）求另一反应温度时的 $\Delta_r G(T_2)$ （或 $\Delta_r F(T_2)$ ）。它们有多种表示形式，例如：

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

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

$$(3) \quad \left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T} \right]_V = \frac{\Delta F - \Delta U}{T}$$

$$(4) \quad \left[\frac{\partial\left(\frac{\Delta F}{T}\right)}{\partial T} \right]_V = -\frac{\Delta U}{T^2}$$

Gibbs-Helmholtz方程

公式 (1) $\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_p = \frac{\Delta G - \Delta H}{T}$ 的导出

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

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

Gibbs-Helmholtz方程

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

在公式(1)等式两边各乘 $\frac{1}{T}$ 得 $\frac{1}{T}\left[\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right]_p = \frac{\Delta G - \Delta H}{T^2}$

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

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

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

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

知道 $\Delta H, C_p$ 与 T 的关系式, 就可从 $\frac{\Delta G}{T_1}$ 求得 $\frac{\Delta G}{T_2}$ 的值。

Gibbs-Helmholtz方程

公式 (3) $\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right]_V = \frac{\Delta F - \Delta U}{T}$ 的导出

根据基本公式 $dF = -SdT - pdV$

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

根据定义式 $F = U - TS$

在 T 温度时 $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ 则 $-\Delta S = \frac{\Delta F - \Delta U}{T}$

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

Gibbs-Helmholtz方程

公式 (4) $\left[\frac{\partial(\frac{\Delta F}{T})}{\partial T}\right]_V = -\frac{\Delta U}{T^2}$ 的导出

在公式(3)两边各乘 $\frac{1}{T}$ 得 $\frac{1}{T}\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right]_V = \frac{\Delta F - \Delta U}{T^2}$

移项得 $\frac{1}{T}\left[\frac{\partial(\Delta F)}{\partial T}\right]_V - \frac{\Delta F}{T^2} = -\frac{\Delta U}{T^2}$

等式左边就是 $\left(\frac{\Delta A}{T}\right)$ 对 T 微商的结果, 则 $\left[\frac{\partial(\frac{\Delta F}{T})}{\partial T}\right]_V = -\frac{\Delta U}{T^2}$

移项积分得 $\int d\left(\frac{\Delta F}{T}\right)_V = \int -\frac{\Delta U}{T^2} dT$

知道 $\Delta U, C_V$ 与 T 的关系式, 就可从 $\frac{\Delta F}{T_1}$ 求得 $\frac{\Delta F}{T_2}$ 的值。

2.11 压力对 ΔG 的影响

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

$$\Delta G_2 - \Delta G_1 = \int_{p_1}^{p_2} \Delta V dp$$

1. ΔG 计算小结

(从 $G=H-TS$ 及 $dG=-SdT+Vdp$ 导出下列公式)

(1) 等温封闭体系, 无其他功的过程

• 理想气体 $\Delta G = nRT \ln\left(\frac{p_2}{p_1}\right), \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$

• 实际体系 $(g, l, S) \quad \Delta G = \int_{p_1}^{p_2} V dp$

(2) 变压变温过程

$$\Delta G = \Delta H - (T_2 S_2 - T_1 S_1)$$

(3) 相变过程

- 平衡相变 $(\Delta G)_{T,p} = 0$
- 非平衡相变 设计适当可逆过程求算

(4) 绝热可逆过程为恒熵过程

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

(5) 等压变温

$$\frac{\Delta G_2}{T_2} - \frac{\Delta G_1}{T_1} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{-\Delta H(T)}{T^2} dT$$

等温变压

$$\Delta G_2 = \Delta G_1 + \int_{p_1}^{p_2} \Delta V dp$$

(6) 等温等压可逆电池

$$-(\Delta G)_{T,p} = W' = nFE$$

(7) 理想气体

• 等温等压混合 $(\Delta G) = RT \sum_i n_i \ln X_i$

• 等温等容混合 $\Delta G = 0$

2. 热力学响应函数



(1) 力学响应函数

- 体膨胀系数 $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$

- 等温压缩系数 $\kappa = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$

- 压力系数 $\beta = \frac{1}{p} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V$ $\alpha = \kappa \beta p$

- 绝热压缩系数 $\kappa_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s$



H.U对T.p.V的偏微商

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

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

S对T.p.V偏微商

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

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S = \frac{C_p}{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$$

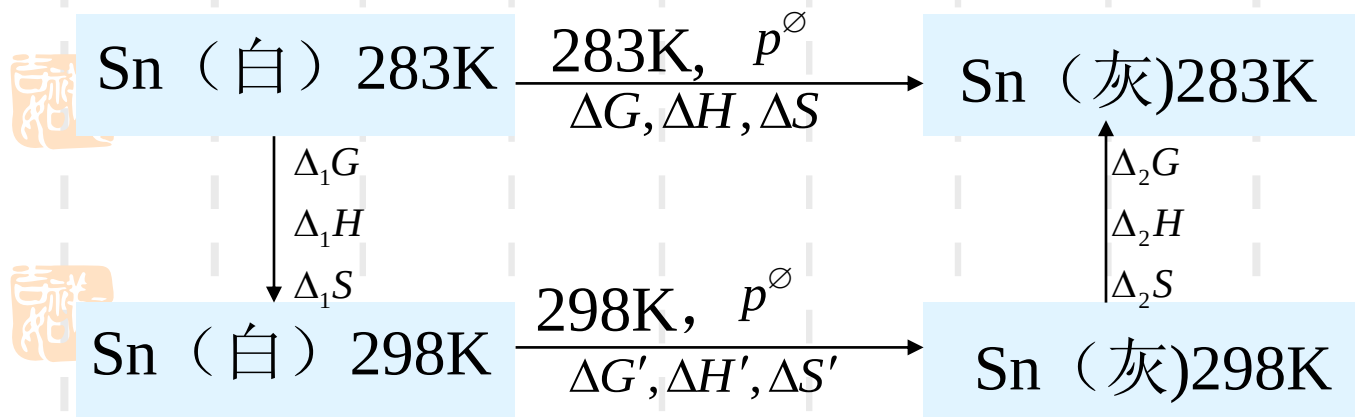
以上各偏微商中有关 T 、 p 、 V 的只要知道物态方程其结果就很容易知道。另外，实验上很容易测的量是 C_p, α, κ ，因此有时又把这些关系式写出与它们有关的形式，如

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial T}{\kappa} - p \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -TV\alpha + V \quad \text{等}$$

【例1】判断在283K、 $p^\ominus$ 下，白锡和灰锡哪一种晶型稳定？已知298K的标准摩尔数据如下：

	$\frac{\Delta_f H_m^\ominus}{J \cdot mol^{-1}}$	$\frac{S_m^\ominus(298K)}{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$	$\frac{C_{p,m}^\ominus}{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$
白锡	0	52.30	26.51
灰锡	≈ 2197	44.76	25.73

解析 取1mol锡作为体系，设计如下过程：



298K, $p^\ominus$ 下:

$$\Delta H'_m = -2197 J \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta S'_m = (44.76 - 52.30) J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta G'_m = \Delta H' - T \Delta S'$$

$$= (-2197 + 298 \times 7.54) J \cdot mol^{-1}$$

$$= 49.9 J \cdot mol^{-1}$$

$\Delta G'_m > 0$, 由Gibbs自由能减少原理可知, 298K、 $p^\ominus$ 下白锡稳定。那么在283K、 $p^\ominus$ 下哪一种晶型稳定呢? 这属于由一个温度下的 $\Delta G'_m$ 求另一个温度下的 ΔG_m 。其计算方法一般有两种:

解法1
$$\Delta H_m = \Delta_1 H_m + \Delta_2 H'_m + \Delta_2 H_m$$

其中:
$$\Delta_1 H_m = \int_{283K}^{298K} C_{p,m}(\text{白锡}) dT = C_{p,m} \Delta T = 392 J \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_2 H_m = \int_{298K}^{283K} C_{p,m}(\text{灰锡}) dT = C_{p,m} \Delta T = -386 J \cdot mol^{-1}$$

所以
$$\Delta H = (392 - 2197 - 386) J \cdot mol^{-1} = -2191 J \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta S_m = \Delta_1 S_m + \Delta_2 S'_m + \Delta_2 S_m$$

其中:
$$\Delta_1 S_m = \int_{283K}^{298K} C_{p,m}(\text{白锡}) \frac{dT}{T} = C_{p,m} \ln \frac{298K}{283K} = 1.35 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta_2 S_m = \int_{298K}^{283K} C_{p,m}(\text{灰锡}) \frac{dT}{T} = C_{p,m} \ln \frac{283K}{298K} = 1.33 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

所以
$$\Delta S_m = (1.35 - 7.54 - 1.33) J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1} = -7.52 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m = (-2191 + 283 \times 7.52) J \cdot mol^{-1} = -63 J \cdot mol^{-1}$$

由 $(\Delta G_m)_{T,p} < 0$, 说明灰锡稳定。

解法2 根据基尔霍夫定律

$$\begin{aligned}\Delta H_m(T) &= \Delta H_m(298K) + \int_{298K}^{T(K)} \Delta C_{p,m} dT \\ &= \Delta H_m(298K) - (0.42 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})(T - 298K) \\ &= (-2072 - 0.42 \frac{T}{K}) J \cdot mol^{-1}\end{aligned}$$

根据Gibbs-Helmholz公式

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

所以
$$\frac{\Delta G_m}{283K} - \frac{\Delta G_m'}{298K} = \int_{298K}^{283K} \frac{\Delta H_m(T)}{T^2} dT$$

$$= \int_{298K}^{283K} \left[\frac{2072J}{T^2} + \frac{0.42J \cdot K^{-1}}{T} \right]$$

$$= -0.39J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

$$\Delta G_m = \left(\frac{\Delta G_m'}{298K} - 0.39J \cdot K^{-1} \right) \times 283K = -63J \cdot mol^{-1}$$

$(\Delta G_m)_{T, p} < 0$,说明灰锡稳定。

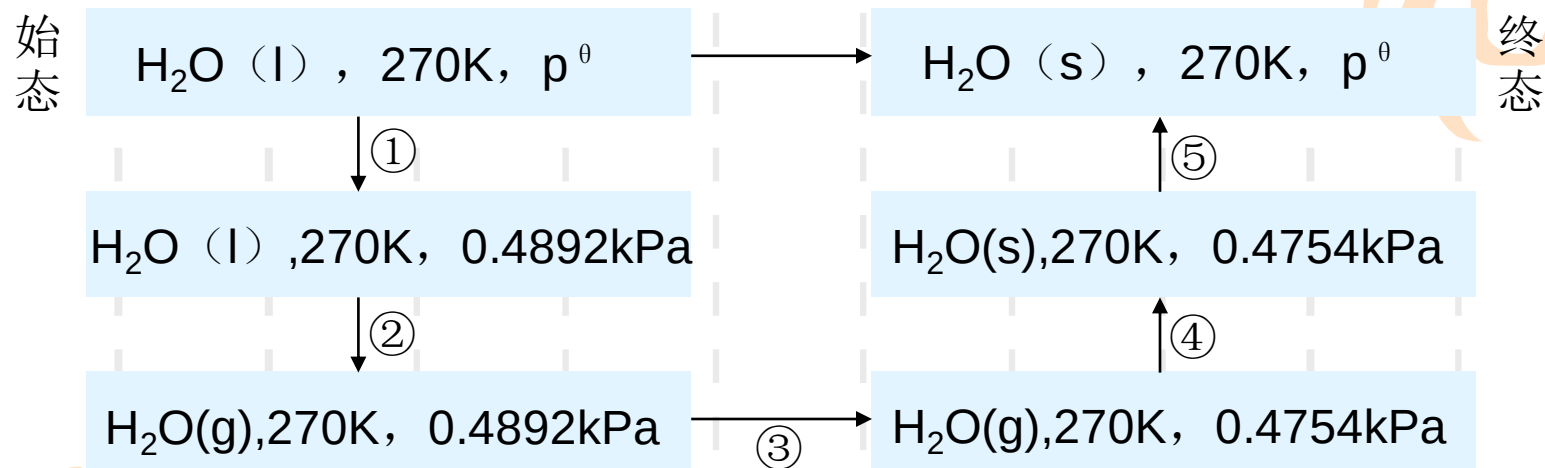
解这类问题还可以有第三种方法。当然题目必须给出蒸汽压数据。这时可以设计等温变压过程。最后归结为一个压力下的 $\Delta G_m'$, 求另一个

压力下的 ΔG_m

[例2] 已知270K，冰与过冷水的蒸气压分别为0.4754kPa和0.4892kPa。冰与水之比热为 $2.067\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 及 $4.184\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ 。比容分别为 $1.091\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $1.00\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ 。冰在273K标准摩尔熔化焓为 $6012\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。请求算 p^θ 下，270K过冷水变为冰的 ΔS_m^θ 、 ΔG_m^θ 、 ΔH_m^θ 。（假设水蒸气可以看作理想气体）

解析 可以采用两种方法求算：（i）利用蒸气压数据设计可逆过程，其中当然包括了由蒸气压数据在内的可逆相变；（ii）利用Gibbs-Helmholtz方程，但用该方法要先求出 ΔH 与T之关系，然后再代入G-H方程。

方法1 设计可逆过程



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

$$\Delta_2 G_m = \Delta_4 G_m = 0 \quad (\text{等} T、p \text{可逆相变})$$



$$\Delta_1 G_m = \int_{p^0}^{489.2 \text{ Pa}} V_m^l dp$$

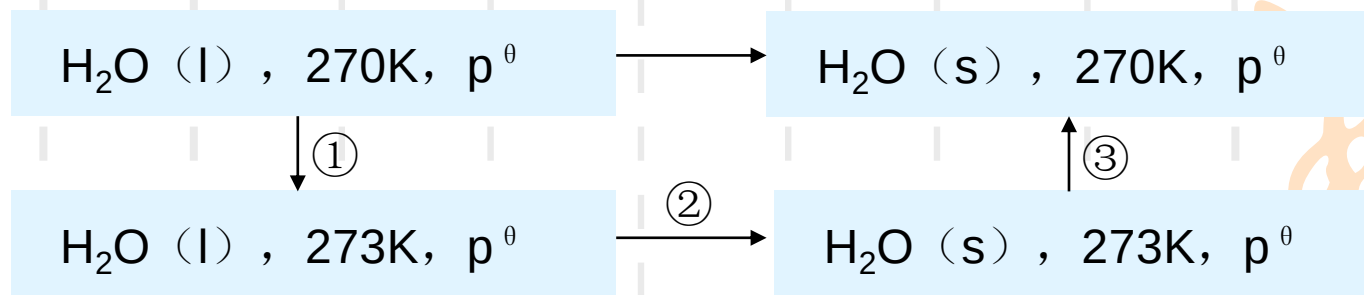
$$\Delta_3 G_m = \int_{489.2 \text{ Pa}}^{475.4 \text{ Pa}} V_m^g dp = RT \ln \frac{475.4}{489.2}$$

$$\Delta_5 G_m = \int_{475.4 \text{ Pa}}^{p^0} V_m^s dp$$

令 V_m^l, V_m^s 为常数 ($\because$ 压力影响很小),

$$\therefore \Delta G_m = -64.07 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

为了求算 ΔS_m 和 ΔH_m , 需重新设计过程 (因为上述设计过程利用不上 $\Delta_s^l H_m^\theta$ 数据)。



$$\Delta S_m^\theta = \Delta_1 S_m + \Delta_2 S_m + \Delta_3 S_m$$

$$= \int_{270\text{K}}^{273\text{K}} \frac{C_p(\text{l}) dT}{T} + \frac{-\Delta_s^l H_m^\theta}{T} + \int_{273\text{K}}^{270\text{K}} \frac{C_p(\text{s}) dT}{T} = -21.60 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta H_m^\theta = \Delta_1 H_m + \Delta_2 H_m + \Delta_3 H_m$$

$$= \int_{270\text{K}}^{273\text{K}} C_p(\text{l}) dT - \Delta_s^l H_m^\theta + \int_{273\text{K}}^{270\text{K}} C_p(\text{s}) dT = -5897.5 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由 $\Delta G_m^\theta = \Delta H_m^\theta - T \Delta S_m^\theta$, 得 $\Delta G_m^\theta = -65.5 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

方法2 由Gibbs-Helmholtz方程，有

$$\frac{\Delta G_m^\theta(T)}{T} - \frac{\Delta G_m^\theta(273K)}{273K} = - \int_{273K}^T \frac{\Delta H_m^\theta(T)}{T^2} dT$$

$$\text{而 } \Delta G_m^\theta(273K) = 0$$

$$\begin{aligned}\Delta H_m^\theta(T) &= \Delta H_m^\theta(273K) + \int_{273K}^T \Delta C_p dT \\ &= -6012J \cdot mol^{-1} + (2.067 - 4.184)J \cdot K^{-1} \cdot g^{-1} \times 18.02g \cdot mol^{-1}(T - 273K) \\ &= 4402.5J \cdot mol^{-1} - 38.148J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}T\end{aligned}$$

将 $\Delta H_m^\theta(T)$ 代入G-H方程，得

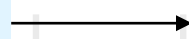
$$\begin{aligned}\Delta G_m^\theta(T) &= -T \int_{273K}^T \left(\frac{4402.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}}{T^2} - \frac{38.148 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}{T} \right) dT \\ &= -T \left[-4402.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{273K} \right) - 38.148 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \ln \frac{T}{273K} \right]\end{aligned}$$

将 $T=270K$ 代入上式，得

$$\Delta G_m^\theta(270K) = -65.44 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

[例3] $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 的正常沸点为308K，标准摩尔汽化焓 $\Delta_{\text{l}}^{\text{g}}H_{\text{m}}^{\theta}(308\text{K})=25.104\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，将图左边体系置于308K热源中，设在等容条件下变为图右边的理想混合气体。

0.1mol $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}(\text{l})$
0.3975mol, N_2
308K, p^{θ} , 10dm^3



$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 与 N_2 的
理想气体混合物
308K, 10dm^3

(1) 求算体系 ΔS 、 ΔU 、 ΔF 、 ΔG 、 ΔH 。

(2) 用熵增加原理判断体系能否经等温等容过程自发由始态变到终态？能应用Helmholtz自由能减少原理来判断吗？

解析 原过程可设想经如下几个过程由始态变到终态（当然也有其他设想）。

0.1mol(C₂H₅)₂O液体在308K、 p^θ 、10dm³下可逆相变为0.1mol(C₂H₅)₂O气体（308K、 p^θ 、V）；再可逆膨胀到308K、

$$p = \frac{nRT}{V} = \frac{0.1\text{mol} \times R \times 308\text{K}}{10 \times 10^{-3}\text{m}^3} = 0.2527 p^\theta, \quad 10\text{dm}^3;$$

最后将它与308K，10dm³，0.3957摩尔N₂气等体积混合，即为终态。由此：

$$\Delta S = \frac{n\Delta_l^g H_m^\theta}{T} + nR \ln \frac{p^\theta}{0.2527p^\theta} = 9.294 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$W = 0, \quad \Delta U = Q$$

$$\Delta H = n\Delta_l^g H_m^\theta = 0.1 \text{ mol} \times 25.104 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 2.5104 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = Q = H - \Delta(pV) = \Delta H - (p^g V^g - p^l V^l)$$

$$= \Delta H - p^g V^g = \Delta H - nRT = 2254 \text{ J}$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S = -608.5 \text{ J}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -351.6 \text{ J}$$

$$(2) \quad \Delta S_{\text{环}} = \frac{-Q}{T} = \frac{-2254\text{J}}{308\text{K}} = -7.318\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{孤}} = \Delta S_{\text{体}} + \Delta S_{\text{环}} > 0$$

所以体系可以由始态自发变到终态。又因为该题条件符合等温等容所以可用Helmholtz自由能减少原理判断方向性。但不能用Gibbs自由能减少原理来判断方向性。上述题解过程中 N_2 气在过程中未发生变化，因此在计算中用的 $n=0.1\text{mol}$ 。

【例4】298K在 $0 \sim 1000 p^\ominus$ 之间，水的摩尔体积与压力的关系可表示为：

$$V_m = (18.066 - 7.15 \times 10^{-4} p / p^\ominus + 4.6 \times 10^{-8} p^2 / p^{\ominus 2}) \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

且
$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p = (0.0045 + 1.4 \times 10^{-6} p / p^\ominus) \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

试求将1mol水在298K下，由 $1p^\ominus$ 压缩至 $1000 p^\ominus$ 的内能、熵和Gibbs自由能的改变量。

解析 本题为等温变压过程， $\Delta G_m = \int_{p_1}^{p_2} V_m dp$ 。可以将

V_m 代入积分直接求算。

$$\Delta S_m = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial S_m}{\partial p} \right)_T dp = - \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p dp$$

$$= -0.527 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$$

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

$$\Delta U = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp$$

$$\text{而 } \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \left[T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right] \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$$

$$\left(\text{热力学状态方程 } \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \right)$$

上式中 $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$ 已知，而

$$\left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T = (-7.15 \times 10^{-4} + 9.2 \times 10^{-8} p / p^\theta) \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$$

$$\Delta U = \int_{p_2}^{p_1} \left(\frac{\partial U}{\partial p} \right)_T dp = \int_{p_2}^{p_1} \left[-T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p - p \left(\frac{\partial V_m}{\partial p} \right)_T \right] dp = -123.6 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ΔU 也可以从热力学基本方程 $dU = Tds - pdv$ 出发，

$$\Delta U = T\Delta S - \int pdv。 \text{式中 } \Delta S_m = -0.527 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

[例6] 273K、3 p^θ、10dm³的氧(g) (理想气)，
经绝热膨胀到p^θ，分别计算下列两过程的Gibbs自由能变 ΔG：
(1) 绝热可逆膨胀；
(2) 将外压突减到p^θ，气体绝热膨胀。

已知O₂(g)

$$C_V = \frac{5}{2}R, \quad S_m^\theta(\text{O}_2, 273\text{K}) = 204.8\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

解析 (1) 绝热可逆过程是一个恒熵过程，
ΔS=0，同时这又是一个非等温、非等压过程，所以不能硬套公式，而应从Gibbs自由能的定义出发解决。

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

$$= \Delta H - nS_m^\theta \Delta T$$

$$= nC_{p,m}(T_2 - T_1) - nS_m^\theta(T_2 - T_1)$$

$$= n(C_{p,m} - S_m^\theta)(T_2 - T_1)$$

上式中关键是求 T_2 ，因为是绝热可逆，因此：

$$T_2 = T_1 \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}, \quad \gamma = 1.4, \quad T_2 = 199.5\text{K}$$



$$\text{又 } n = \frac{p_1 V_1}{RT_1}$$

$$\therefore \Delta G = \frac{p_1 V_1}{RT_1} (C_{p,m} - S_m^\theta)(T_2 - T_1)$$

$$= \frac{(3 \times 100 \times 10^3 \text{ Pa}) \times (10 \times 10^{-3} \text{ m}^3)}{(8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) \times 273 \text{ K}}$$

$$\times \left[\left(\frac{7}{2} \times 8.314 - 204.8 \right) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \right]$$

$$\times (199.5 \text{ K} - 273 \text{ K}) = 17.30 \text{ kJ}$$



(2) 这一过程显然是绝热不可逆过程，此时， $\Delta S > 0$ ，且 T_2 与(1)的也不同。

因为绝热，所以 $\Delta U = W$

$$\begin{cases} nC_{V,m}(T_2 - T_1) = -p_2(V_2 - V_1) \\ V_2 = \frac{nRT_2}{p_2} \end{cases}$$

解上述联立方程，得

$$T_2 = 221\text{K}$$

此过程 ΔS 可设计两个可逆过程求算，先由始态等压变温膨胀、再等温变压膨胀到终态。

$$\Delta S = C_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} + R \ln \frac{p_1}{p_2} = 2.98 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta S_m = S_m(p^\theta, 221\text{K}) - S_m(3p^\theta, 273\text{K}) = 2.98 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由于 $S_m(3p^\theta, 273\text{K})$ 尚不知，故用下法求算。

由 $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$ 积分，可得

$$S_m(3p^\theta, 273\text{K}) - S_m(p^\theta, 273\text{K})$$

$$= \int_{p_1}^{p_2} - \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_p dp = - \int_{p_1}^{p_2} \frac{R}{p} dp = R \ln \frac{p_1}{p_2}$$

$$= 8.314 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times \ln 3 = 9.13 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{所以 } S_m(3p^\theta, 273\text{K}) &= (9.13 + 204.8) \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 213.9 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

从而

$$\begin{aligned} S_m(p^\theta, 221\text{K}) &= S_m(3p^\theta, 273\text{K}) + 2.98 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 216.9 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\therefore \Delta G_m &= \Delta H_m - [T_2 S_m(p^\theta, 221\text{K}) - T_1 S_m(3p^\theta, 273\text{K})] \\ &= C_{p,m}(T_2 - T_1) - \{T_2 S_m(p^\theta, 221\text{K}) - T_1 S_m(3p^\theta, 273\text{K})\}\end{aligned}$$

$$T_1 = 273\text{K}, S_m(3p^\theta, 273\text{K}) = 213.9\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$T_2 = 221\text{K}, S_m(p^\theta, 221\text{K}) = 216.9\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$C_m = \frac{7}{2}R$$

$$\therefore \Delta G_m = 8946.6\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 8.95\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

从而

$$\Delta G = n\Delta G_m = \frac{p_1 V_1}{RT_1} \Delta G_m = 11.986\text{kJ}$$

[例7] 将373K、 $0.5p^\theta$ 的水蒸气 100dm^3 恒温可逆压缩到 p^θ ，继续在 p^θ 下等温压缩到体积为 10dm^3 为止，试计算此过程的 Q 、 W' 及水的 ΔU ， ΔH 。假设液态水的体积可以忽略不计，水蒸气为理想气体，水在 p^θ 下的汽化热为 $2259\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$

解析：解决热力学问题首先要明确体系、状态及过程。本题如不分清在过程中相态变化及水蒸气量的变化，而直接用理想气体等温可逆方程 $W' = nRT\ln(10/100)$ 就错了。整个过程可分解为下列两个过程（1）和（2），如图1-3所示：

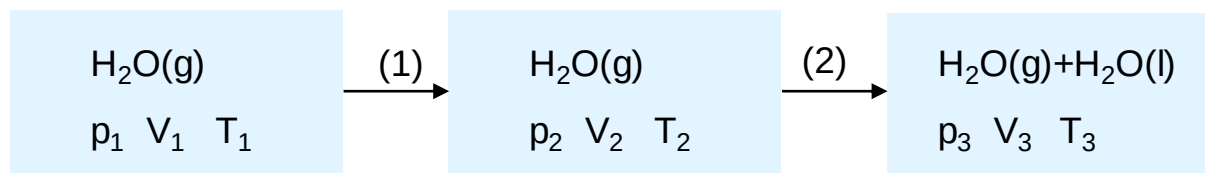
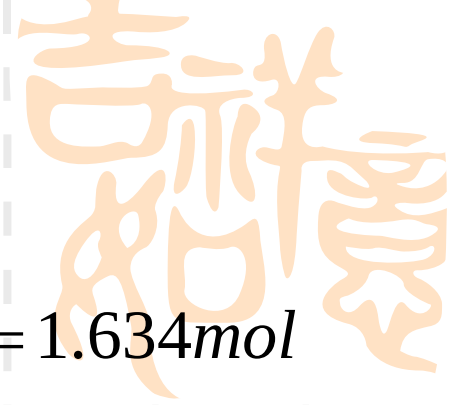


图1-3

其中 $p_1 = 0.5p^\theta$ ， $V_1 = 100\text{dm}^3$ ， $T_1 = 373\text{K}$ ； $p_2 = p^\theta$ ， $T_2 = 373\text{K}$ ， $V_2 = ?$ ； $p_3 = p^\theta$ ， $V_3 = 10\text{dm}^3$ ， $T_3 = 373\text{K}$ 。

过程（1）为恒温可逆压缩过程，可直接用理想气体求 W 的公式，另外，由 $P_1V_1 = P_2V_2$ ，得 $V_2 = 50\text{dm}^3$ 。

过程（2）为恒温恒压下相变过程，显然有 40dm^3 的水蒸气凝结了，为放热过程。注意水蒸气量的变化。



始态

$$n_{g,i} = \frac{p_1 V_1}{RT_1} = \frac{0.5 \times 100000 \times 100 \times 10^{-3} \text{ mol}}{8.314 \times 373} = 1.634 \text{ mol}$$

终态

$$n_{g,f} = \frac{p_3 V_3}{RT_3} = \frac{100000 \times 100 \times 10^{-3} \text{ mol}}{8.314 \times 373} = 0.327 \text{ mol}$$

凝结成水的量

$$n_1' = (1.634 - 0.327) \text{ mol} = 1.307 \text{ mol}$$





(1) 为理想气体恒温可逆过程

$$\Delta_1 U = 0, \Delta_1 H = 0$$

$$\begin{aligned} Q_1 &= W_1' = nRT \ln(V_2/V_1) \\ &= [1.634 \times 8.314 \times 373 \times \ln(50/100)] \text{J} \\ &= -3513 \text{J} \end{aligned}$$

(2) 为恒温恒压相变过程

$$W_2' = p(V_3 - V_2) = 101325 \times (10 - 50) \times 10^{-3} \text{J} = -4025 \text{J}$$

$$Q_2 = Q_p = -2259 \times 18.0 \times 1.307 \text{J} = -53145 \text{J}$$

$$\Delta_2 H = Q_p = -53145 \text{J}$$

$$\Delta_2 U = Q_2 - W_2' = -49093 \text{J}$$





总的过程：

$$Q = Q_1 + Q_2 = -56.7 \text{ kJ}$$

$$W' = W'_1 + W'_2 = -7.57 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = \Delta_1 U + \Delta_2 U = -49.1 \text{ kJ}$$

$$\Delta H = \Delta_1 H + \Delta_2 H = -53.1 \text{ kJ}$$



第二章主要内容与要求

- ❖ 热力学第二定律的掌握，熵的概念与计算
（结合第一章内容：简单过程/相变过程/化学变化/组合而成的复杂过程），自由能概念的掌握与变化的方向性判断（熵判据/自由能判据）；了解掌握热力学基本方程及其意义，均相系热力学量的转化；。