

物理化学B 第七讲

ΔG 计算

热力学第三定律

摩尔规定熵, 标准摩尔熵

化学反应的熵变计算:

$$\begin{aligned}\Delta_r S_m^\theta(\Phi) &= \sum_B (\nu_B S_m^\theta(B, \Phi))_{\text{产物}} + \sum_B (\nu_B S_m^\theta(B, \Phi))_{\text{反应物}} \\ &= \sum_B \nu_B S_m^\theta(B, \Phi)\end{aligned}$$

Helmholtz(亥姆霍兹)自由能与Gibbs(吉布斯)自由能

$$F \equiv U - TS \quad G \equiv U + PV - TS \equiv H - TS$$

$$-(\Delta F)_T \geq -W \quad -(\Delta G)_T \geq -W'$$

封闭系统

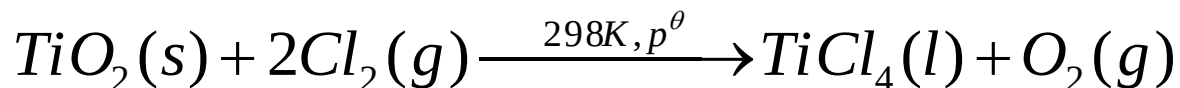
Helmholtz自由能减少原理

Gibbs自由能减少原理

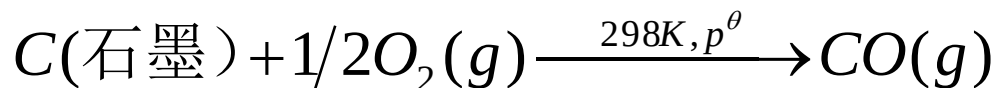
热力学基本公式

化学反应的耦合

孤立体系内不可能出现总熵减少的变化，但其中一个子体系熵有可能减少，只要另一个辅助子体系熵增加能补偿前述子体系熵的减少。



熵补偿原理提示，可以用一个辅助反应

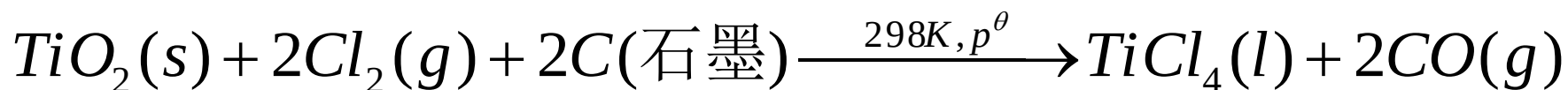


$$(\Delta S)_{\text{总}} = (\Delta S)_{\text{体}} + (\Delta S)_{\text{环}}$$

$$= (89.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) + (370.9 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$= 460.6 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

将两个化学反应的耦合：



$$(\Delta S)_{\text{总}} = (\Delta S)_{\text{体}} + (\Delta S)_{\text{环}}$$

$$= (141.0 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}) + (198.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$= 339.7 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

化学反应耦合的实际意义很大，在生物体内耦合反应具有特殊的重要性。

由葡萄糖和果糖生成蔗糖；氨基酸合成蛋白质等都需要与其他反应耦合才能进行！

2.9 ΔG 的计算

Gibbs自由能的改变量在相平衡、化学平衡、电化学、催化过程等许多物理化学研究中有重要作用。

2.9.1 简单状态等温变化过程的 ΔG

$$dG = -SdT + Vdp + \delta W'$$

$$\text{当}\delta W' = 0, \quad dT = 0\text{时}, \quad dG = Vdp$$

$$\Delta G = \int_{p_1}^{p_2} Vdp$$

对于理想气体

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

对于液体和固体 $V = f(p) = V_0(1 + \beta p)$

β 称为压缩系数，若压力变化范围不大，可把V看作是常数，可得：

$$\Delta G = V \int_{p_1}^{p_2} dp = V(p_2 - p_1)$$

【例5】试比较1mol水与1mol理想气体在300K由100 kPa增压到1000kPa时的 ΔG 。

解：1mol水， $V_m = 0.018 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

$$\begin{aligned} \Delta G_m(l) &= V_m(p_2 - p_1) \\ &= 0.018 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \times (1000 - 100) \text{ kPa} \\ &= 16.2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

1mol理想气体在300K时，

$$\Delta G_m(g) = RT \cdot \ln(p_2/p_1)$$

$$= 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \times 300 \text{ K} \cdot \ln(1000 \text{ kPa} / 100 \text{ kPa})$$

$$= 5743 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

显然， $\Delta G_m(g) \gg \Delta G_m(l)$ ，即在等温条件下，压力对凝聚相Gibbs自由能的影响比对气体的影响小得多。在气、液同时存在的系统中，忽略 $\Delta G_m(l)$ ，对结果影响不大。

2.9.2 等温等压相变 ΔG 计算

两相平衡共存的温度、压力下的相变为可逆相变。

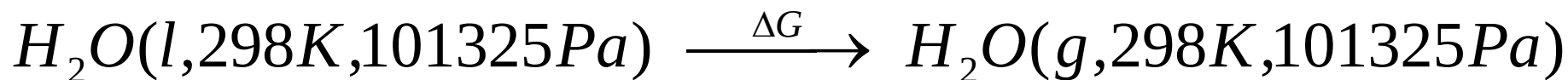
在体系只作膨胀功的条件下, 等温等压可逆相变过程Gibbs自由能变化值等于零。 $(\Delta G)_{T,p}=0$

对于等温等压的非可逆相变, 则应通过设计起止状态相同的可逆过程求算 ΔG 。

【例6】计算

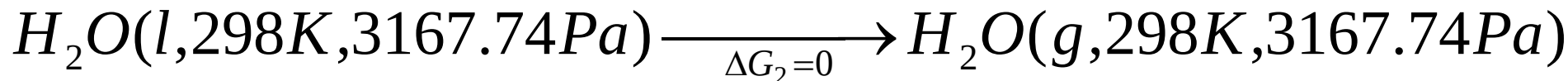
$\text{H}_2\text{O}(\text{l}, 298\text{K}, 101325\text{Pa}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{g}, 298\text{K}, 101325\text{Pa})$
过程的 ΔG , 并判断此过程能否自发进行。已知 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 在298K时的饱和蒸汽压为3167.74Pa。

解：设计下列可逆过程： (ΔG 是状态函数)



$$\downarrow \Delta G_1 = \int_{p_1}^{p_2} V(\text{l}) dP$$

$$\uparrow \Delta G_3 = \int_{p_2}^{p_1} V(\text{g}) dP$$



$$\Delta G_1 = \int_{p_1}^{p_2} V(l) dp$$

$$= 0.018 \times (3167.74 - 101325)$$

$$= -1.77 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G_2 = 0$$

$$\Delta G_3 = \int_{p_1}^{p_2} V(g) dp = nR \ln \frac{p_2}{p_1}$$

$$= 8.314 \times 298 \ln \frac{101325}{3167.74}$$

$$= 8585.57 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = 8583.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} > 0$$

该过程不能自发进行

等温等压下, 理想气体混合过程的 ΔG

等温等压下, 理想气体混合过程:

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_i n_i \ln x_i \quad ; \quad \Delta H_{mix} = 0$$

$$\Delta G_{mix} = \Delta H - T\Delta S = RT \sum_i n_i \ln x_i$$

x_i 小于1, 不可逆过程

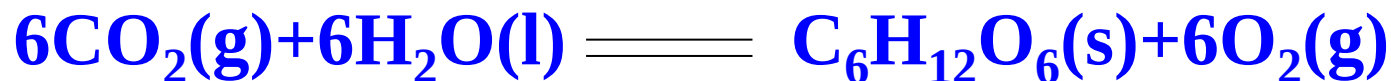
2.9.3 化学反应过程的 ΔG

$$G \equiv H - TS$$

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

对于等温等压下的化学反应，可通过查热力学函数表的方法，计算出标准状态（298K、101325Pa）下化学反应的Gibbs自由能变化值。

【例7】 光合作用是将 $\text{CO}_2(\text{g})$ 和 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 转化成葡萄糖的复杂过程。其总反应方程式为：



求此反应在298K、101325Pa的 ΔG ，并判断此条件下反应是否自发。

解：由热力学函数表查得：

	$\text{CO}_2(\text{g})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{s})$	$\text{O}_2(\text{g})$
$\Delta_f H_m^\theta(\Phi)/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-393.51	-285.85	-1274.45	0
$S_m^\theta(\Phi)/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	213.68	69.96	212.13	205.02

$$\begin{aligned}
\Delta_r H_m^\theta(\Phi) &= \Delta_f H_m^\theta(C_6H_{12}O_6) + 6\Delta_f H_m^\theta(O_2) \\
&\quad - 6[\Delta_f H_m^\theta(H_2O) + \Delta_f H_m^\theta(CO_2)] \\
&= [-1274.45 - 6 \times (-393.51 - 285.85)] kJ \cdot mol^{-1} \\
&= 2801.71 kJ \cdot mol^{-1}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_r S_m^\theta(\Phi) &= S_m^\theta(C_6H_{12}O_6) + 6S_m^\theta(O_2) \\
&\quad - 6[S_m^\theta(H_2O) + S_m^\theta(CO_2)] \\
&= [212.13 + 6 \times 205.02 - 6 \times (213.68 + 69.96)] J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \\
&= -259.59 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta_r G_m^\theta(\Phi) &= \Delta_r H_m^\theta(\Phi) - T\Delta_r S_m^\theta(\Phi) \\ &= [2801.71 - 298 \times (-259.59) \times 10^{-3}] \text{ k} \cdot \text{Jmol}^{-1} \\ &= 2879.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} > 0\end{aligned}$$

上述化学反应在298K, 101325 Pa条件下不能自发进行。

叶绿素吸收光能，向反应体系提供能量，使反应得以实现。

2.10 温度和压力对 ΔG 的影响

2.10.1 温度对 ΔG 的影响(Gibbs-Helmholtz 公式)

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

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p - \frac{\Delta G}{T^2} = -\frac{\Delta H}{T^2}$$

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

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

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

Gibbs—Helmholtz 公式

Gibbs-Helmholtz 公式反应了温度对 ΔG 的影响

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

若已知 T_1 、 p 时的 ΔG_1 和 $\Delta H=f(T)$ 的具体函数关系，
可以计算 T_2 、 p 时的 ΔG_2 。

若温度变化范围不大， ΔH 可以近似为常数，则：

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

【例8】 反应



在298K、 p^θ 下的 $\Delta_r G_m = -32.05 \text{ kJ}$ ，求上述反应在310 K时的 $\Delta_r G_m$ 。已知 $\Delta_r H_m^\theta = -43.35 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，并在此温度区间内不随温度变化。

解：根据公式，可得：

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

$$\frac{\Delta_r G_m(310\text{K})}{310\text{K}} - \frac{\Delta_r G_m(298\text{K})}{298\text{K}} = -43350 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \left(\frac{1}{310\text{K}} - \frac{1}{298\text{K}} \right)$$

$$\Delta_r G_m(310\text{K}) = -31.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2.10.2 压力对 ΔG 的影响

温度恒定时，压力对变化过程 ΔG 的影响

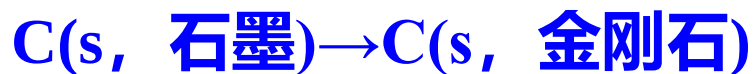
$$\therefore \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V$$

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

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

若知道 ΔV 与 p 的关系，即可求出恒温时不同压力下的 ΔG

例9：已知在298K、 p^θ 下

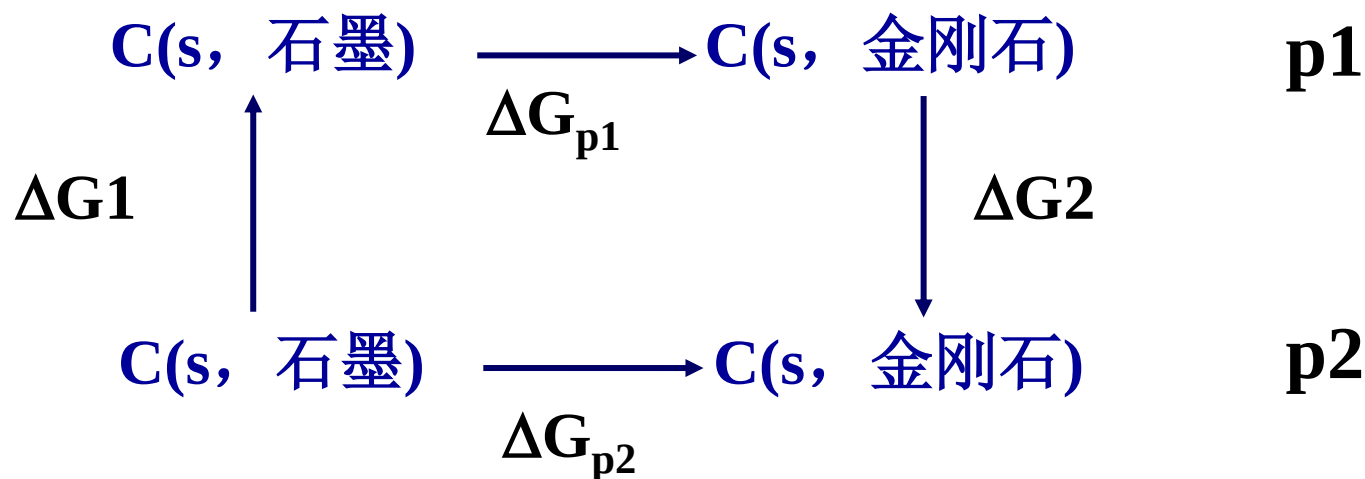


反应之 $\Delta_r G_m^\theta = 2845 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，试问反应压力增至多大上述反应方能进行。已知石墨与金刚石的摩尔体积分别为 5.33 和 3.42cm^3 。

解：在298K、 p^θ 下 $\Delta_r G_m^\theta = 2845 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1} > 0$ ，在此条件下，反应不能进行，改变反应的压力使反应的 $\Delta G=0$ 时，反应方能可逆地进行。

对于凝聚态系统，可以近似认为 ΔV 不随压力而变化：

$$\Delta G_{p_2} - \Delta G_{p_1} = \Delta V(p_2 - p_1)$$



$$\Delta G_{p_2} = \Delta G_{p_1} + \Delta V(p_2 - p_1)$$

$$\Delta G_{p_2} = \Delta G_{p_1} + [V_m(\text{金刚石}) - V_m(\text{石墨})](p_2 - p_1)$$

$$= 2845 J \cdot mol^{-1} - 1.91 \times 10^{-6} (p - 10^5) J \cdot mol^{-1}$$

$$= (2845 - 1.91 \times 10^{-6} p + 0.191) J \cdot mol^{-1} = 0$$

$$p = 2845.2 J / (1.91 \times 10^{-6}) m^3 = 14896 \times 10^5 Pa$$

补充:

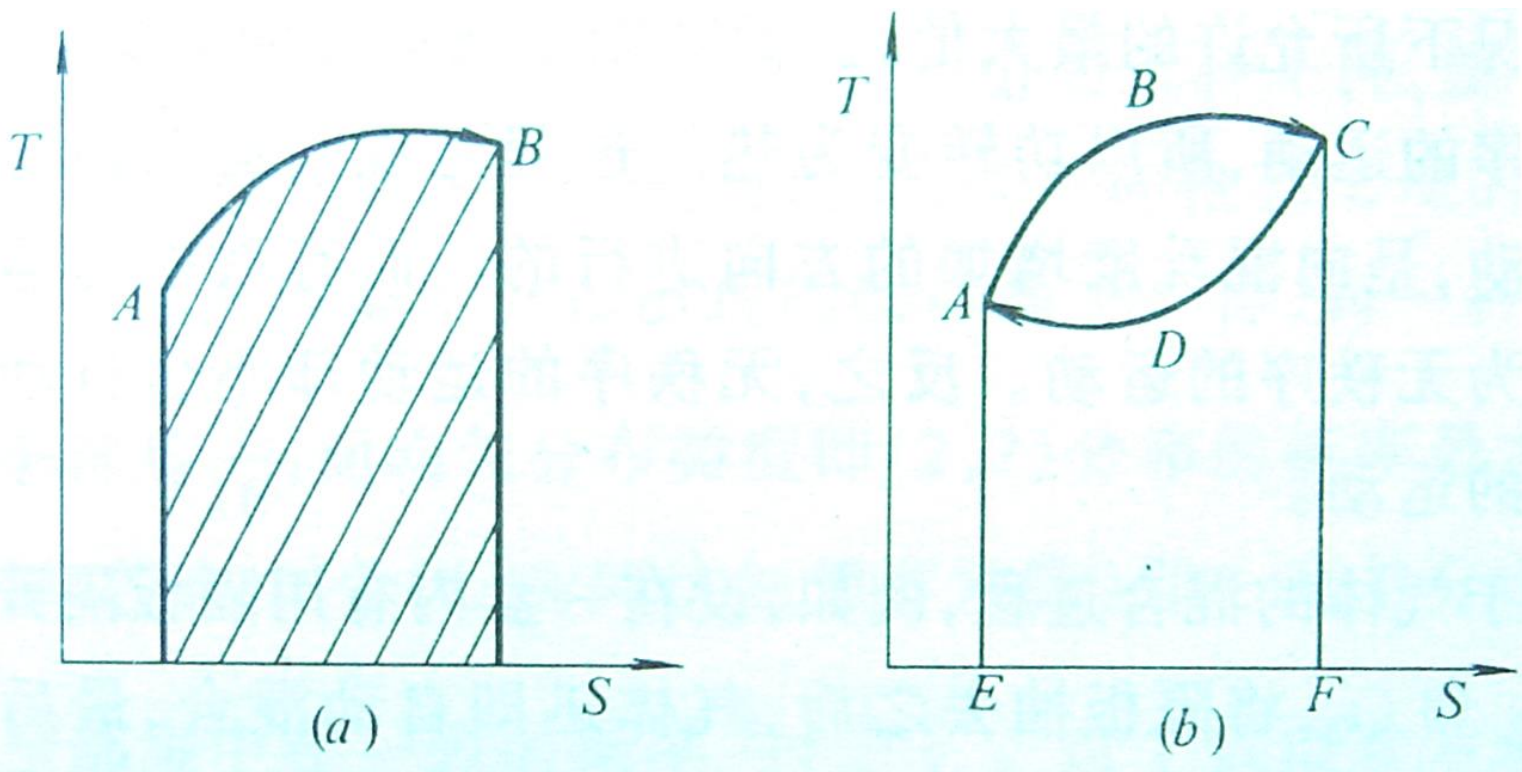
热力学第零定律：“分别与第三个物体达热平衡的两个物体，它们彼此之间也一定互呈热平衡。”

温度定理：任意一热力学均相体系，在平衡态都存在一状态函数，称为温度；对于一切互呈热平衡的均相体系，其温度彼此相等。

温度的定量表示必须选择温标，用热力学温标所确定的温度称热力学温度，单位为K，定义为水的三相点的热力学温度的1/273.16，即水的三相点温度273.16 K为热力学温标的基本固定温度。

摄氏温度定义为： $t(^{\circ}\text{C}) = T(\text{K}) - 273.15$

重新定义的标准压力为 $p^{\theta} = 100 \text{ kPa}$ ，水的沸点是 99.974°C 。



T-S 图

可逆过程中 $\delta Q_R = TdS$, T-S 图中过程曲线下的面积为该过程热效应.

图(b)中任意可逆循环过程中, A-B-C 过程吸热, C-D-A过程放热, ABCDA闭合曲线围住的面积为系统做功值。

2.11 不可逆过程热力学与耗散结构简介

经典热力学：主要研究平衡系统以及从一个平衡态变到另一个平衡态的过程。

- 1) 不考虑时间因素
- 2) 限制在与环境不发生物质交换的封闭体系

$$\Delta S \geq 0 \quad \text{宇宙总归要趋于热寂吗?}$$

为什么自然界中生命形式由低级向高级进化?

自然界中为什么出现由无序到有序的自组织现象?

普里高京(Prigogine)耗散结构理论

一个远离平衡态的开放体系，有可能在一定条件下通过与外界交换物质和能量以及内部的不可逆过程(能量耗散过程)形成新的稳定的有序结构——耗散结构，从而实现由无序向有序的转化。

形成耗散结构的条件:

- 1. 跃出线性非平衡区，远离平衡态的开放系统。**
- 2. 内部还必须具有非线性的正反馈机制。**

(正反馈是一种自我复制、自我放大的机制, 这种放大作用在特定非线性条件下, 可以形成耗散结构。)

小 结

ΔG 的计算

简单状态等温变化过程的 ΔG

等温等压相变 ΔG 计算

化学反应过程的 ΔG

温度和压力对 ΔG 的影响

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

Gibbs—Helmholtz 公式

$$\left[\frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right]_T = \Delta V$$

热力学第二定律概念与计算

热力学第二定律的描述

卡诺循环，卡诺定理，热机效率

工作于高温热源和低温热源之间的热机效率：

$$\eta = \frac{W}{Q_2} = 1 + \frac{Q_1}{Q_2}$$

对于可逆热机：

$$\eta_R = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

Clausius 不等式

$$\Delta S - \sum \frac{\delta Q}{T_{\text{环}}} \geq 0 \quad \frac{\text{不可逆}}{\text{可逆}}$$

热力学第二定律的数学表达式

封闭系统中不可能发生熵变小于热温商的过程。和能量守恒规律一样，它适用一切过程，是热力学中最根本的判据。

$T_{\text{环}}$ 虽是环境温度，但在可逆过程中系统与环境处于热平衡，此时环境温度等于系统温度。将Clausius不等式用于可逆过程时，可把 T 视为系统温度。在一些特定条件下，Clausius不等式变成多种不同的形式。

熵的统计意义

可及微观状态数， 热力学概率

对于宏观系统， 最概然分布的热力学概率较其它分布的大很多， 其数学概率接近1。

$$S = k \ln \Omega \quad k = \frac{R}{L} \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1}\text{)}$$

*Boltzmann*公式

热力学第三定律， 摩尔规定熵和摩尔标准熵 (p^θ)

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

在等温等压过程中，一个封闭体系能对外作出的其它功，不可能大于系统Gibbs自由能G的降低值；在可逆过程中，所作出的其它功等于系统G的降低值；在不可逆过程中则小于G的降低值。

$$-(\Delta F)_T \geq -W$$

封闭体系，等温过程

变化方向与限度判据及适用条件

1.熵判据： (过程方向性与限度的普遍判据)

$$(\Delta S)_{\text{孤立}} = (\Delta S)_{\text{系统}} + (\Delta S)_{\text{环境}} \geq 0 \quad \left(\begin{array}{l} > \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{array} \right)$$

2.Helmholtz自由能判据：

$$(\Delta F)_{T,V} \leq 0 \quad \left(\begin{array}{l} < \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{array} \right)$$

(封闭系统，无其它功，等温等容过程方向性与限度的判据)

3.Gibbs自由能判据：

$$(\Delta G)_{T,p} \leq 0 \quad \left(\begin{array}{l} < \text{不可逆} \\ = \text{可逆} \end{array} \right)$$

(封闭系统，无其它功，等温等压过程方向性与限度的判据)

要求熟练掌握四个基本方程和三个定义式

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

基本定义式：

$$H \equiv U + pV$$

$$G \equiv H - TS$$

$$F \equiv U - TS$$

四个基本方程中 $dU = TdS - pdV$ 由第一、第二定律推出, 其它用定义式和 $dU = TdS - pdV$ 推出.

从基本方程知特性函数形式, 利用全微分形式与基本方程比较, 得对应系数关系。

对基本方程使用“状态函数二阶偏微商与求导次序无关”性质, 得Maxwell 关系式。

$$dU = TdS - pdV$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$dF = -SdT - pdV$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

适用条件

上式适用条件为封闭体系且只做体积功的可逆过程(当组成变化时, 其变化过程必须是可逆的), 也适用于封闭、均相、组成不变、只做体积功的不可逆过程。 (T, p 应使用呈热平衡和力平衡时的值)

对于因不可逆化学反应、相变导致组成改变的不可逆过程, 上式不适用。

熵变计算

熵变计算的通式

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

等温过程的熵变

理想气体的等温变化过程

可逆相变与不可逆相变过程

等温下气体混合过程

$$\Delta_{mix} S = -R \sum_{i=1}^r n_i \ln x_i$$

等温、等容与等温、等压过程

变温过程的熵变

等容、等压变温过程 (注意相变)

ΔG 的计算-----过程方向与限度判断

简单状态等温变化过程的 ΔG

等温等压相变 ΔG 计算

化学反应过程的 ΔG

ΔG 随温度、压力的变化

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

**Gibbs-
Helmholtz 公式**

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

一些典型过程的 ΔS 、 ΔG 、 ΔH 、 ΔU 计算

若给定过程没有公式可直接套用，则需在初末态之间设计新的途径。设计途径的原则是确保其中的每个步骤都有公式或结论可用。在设计可逆途径时，不仅要求记住公式，而且对几种典型可逆过程（可逆膨胀或压缩、可逆传热、可逆相变，可逆化学反应）应有较深刻的理解。

理想气体的混合性质

理想气体分子间无相互作用，所以将不同理想气体在等温等压下混合时没有热效应和体积效应，因而不引起能量和热容的变化。但根据热力学第二定律，此过程会使熵增加和Gibbs函数减少。即 $\Delta_{\text{mix}}H=0$, $\Delta_{\text{mix}}V=0$, $\Delta_{\text{mix}}U=0$, $\Delta_{\text{mix}}C_V=0$, $\Delta_{\text{mix}}C_p=0$, $\Delta_{\text{mix}}S= - R\sum_B n_B \ln x_B$, $\Delta_{\text{mix}}G=RT\sum_B n_B \ln x_B$ 。这些规律称为理想气体的混合性质。其中 x_B 代表物质的量为 n_B 的气体B在混合物中的摩尔分数。

热力学推导常用方法

基本关系式，定义式，状态函数性质等

证明题应以基本关系式、定义式或纯数学函数式为出发点。

常用数学方法；

- (1) 恒等式两端同时微分或同时求导；
- (2) 在一定条件下，将微分式两端同除以某个量的微分；
- (3) 比较系数法。利用不同方法分别写出同一函数的全微分，
在自变量相同的情况下，可以分别比较各项的系数。

(4) 利用链关系
$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = \left(\frac{\partial z}{\partial t}\right)_y \left(\frac{\partial t}{\partial x}\right)_y$$

(5) 利用循环关系
$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1$$

热力学第三定律

T-S图

热力学第零定律

小测验

1. 不可逆过程一定是自发的，且自发过程一定是不可逆的。
2. 熵增加的过程一定是自发的。
3. 不可逆过程的熵永不减少。
4. 体系达到平衡时，熵值最大，Gibbs自由能最小。
5. 理想气体的等温膨胀过程， $\Delta U=0$ ，系统所吸收的热都转化成了功，这与Kelvin的说法不符。
6. 当某系统的热力学能和体积恒定时， $\Delta S < 0$ 的过程不可能发生。
7. 设给系统定义一个与状态参量有关的函数 φ ， $\varphi = S - (U - pV)/T$ ，试证明：
$$V = -T \left(\frac{\partial \varphi}{\partial p} \right)_T$$