

# 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



*Clausius*

*The Second Law of Thermodynamics*

## 3.1 热力学第二定律

### *Second law of thermodynamics*

#### 3.1.1. 自发过程

自然界中任一孤立系统中，不论发生什么变化，变化前后的内能总和不变；但是不是任何内能总和保持不变的任何变化，均能在孤立系统中发生。

自然界中实际发生的一切变化，即 **自发过程** (*spontaneous process*)，都不会在原来发生变化影响所及的各物体所组成的孤立系统中反过来进行。

自然界中任一孤立系统中所实际发生了的变化，如果引入另外的物体加入这一孤立系统，则原来的变化，一般可以复原，但却引起了新引进物体的变化。这个新引进的变化。当然还可以引进又一组新物体，使它复原，但这又一组新物体又将发生变化。

自然界中任一孤立系统中所实际发生的变化，都是**不可逆变化**，与不可逆变化的方向相反的变化，在原孤立系统中永远不可能发生。

# 自发变化的共同特征

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

**自发变化的共同特征—不可逆性** 任何自发变化的逆过程是不能自动进行的。例如：

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

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

### 3.1.2 热力学第二定律的文字表述

克劳修斯(*Clausius*)说法:

“不可能把热由低温物体传到高温物体，而不引起其他变化。”

开尔文(*Kelvin*)说法:

“不可能从单一热源取出热使之完全转化为功，而不发生其它变化。”

第二类永动机是不可能的。（从单一热源吸热使之完全变为功而不留下任何影响。）

### 3.1.3 热力学第二定律的数学式表述

热力学第一定律的本质为能量守恒原理：每一物体都存在一状态函数称为热力学能函数 $U$ ，在孤立系统中。不管发生任何变化，各物体的热力学能总和恒定不变。

$$\sum_{\text{B}} \Delta U_{\text{B}} = 0$$

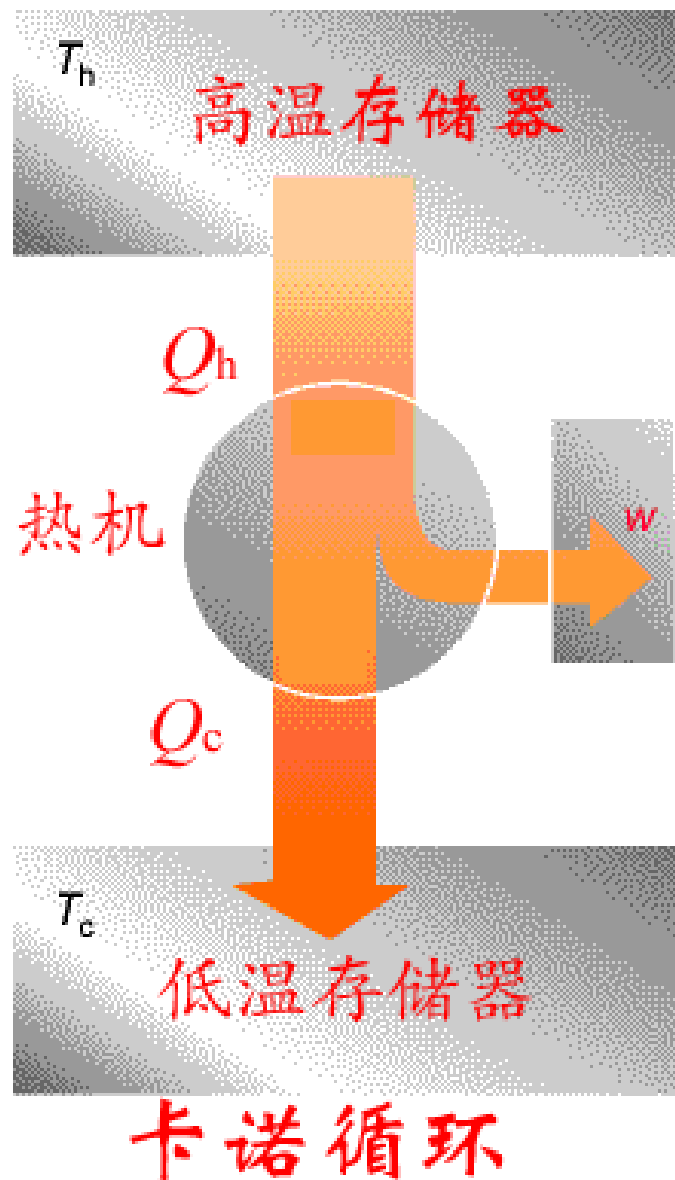
热力学第二定律的本质为熵增加原理：每一物体都存在一状态函数称为熵 $S$ 。在孤立系统中，不管发生任何变化，各物质的熵总和永不降低。

$$\sum_{\text{B}} \Delta S_{\text{B}} \geq 0$$

## 3.2 卡诺循环与卡诺定理

### 3.2.1 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。



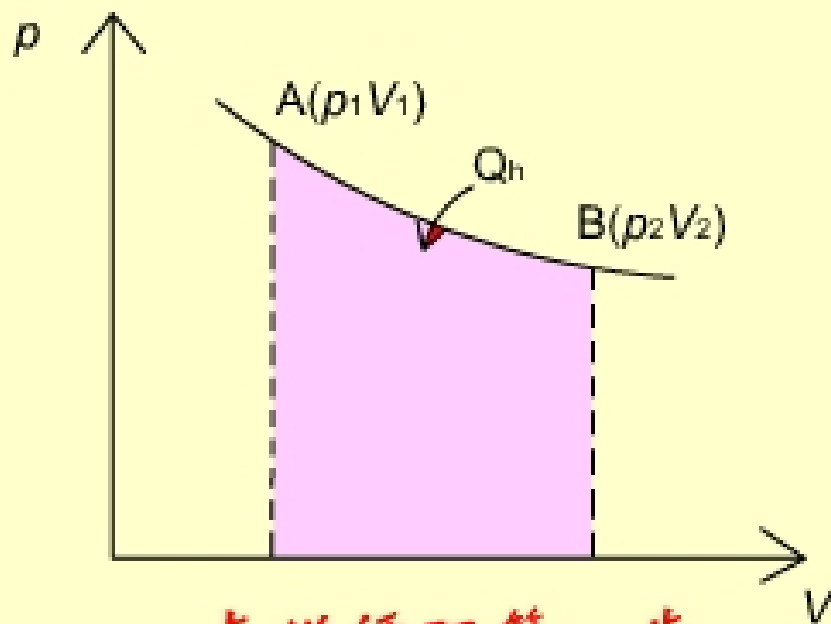
1mol 理想气体的卡诺循环在 $pV$ 图上可以分为四步：

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。



卡诺循环第一步

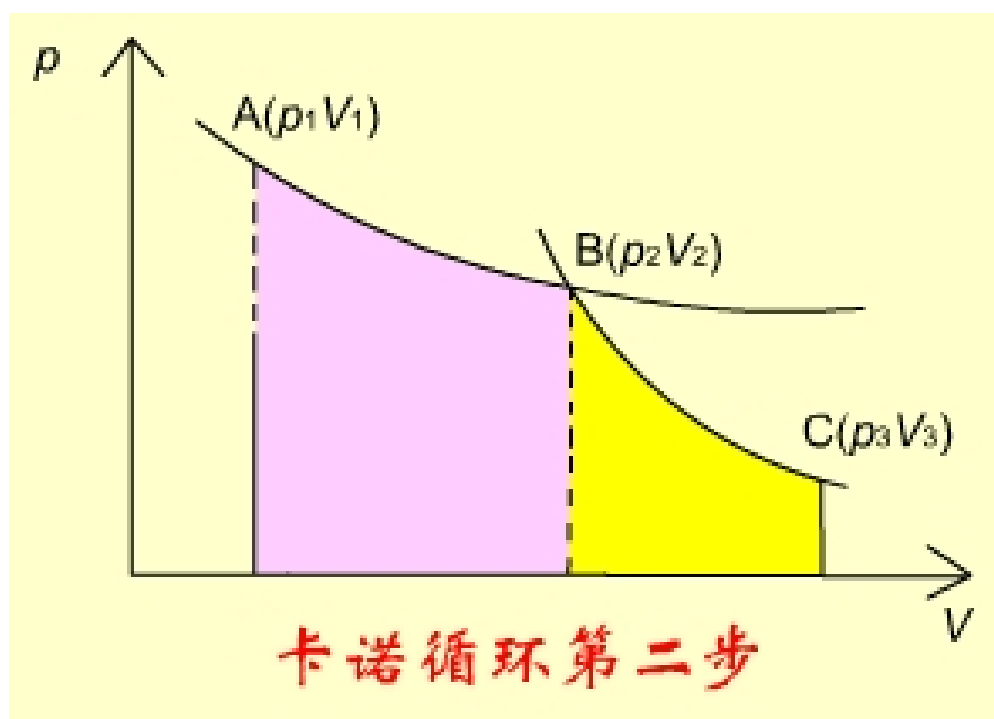


过程2: 绝热可逆膨胀由  $p_2V_2T_h$  到  $p_3V_3T_c$  (B  $\rightarrow$  C)

$$Q_2 = 0$$

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

所作功如BC曲线下的面积所示。

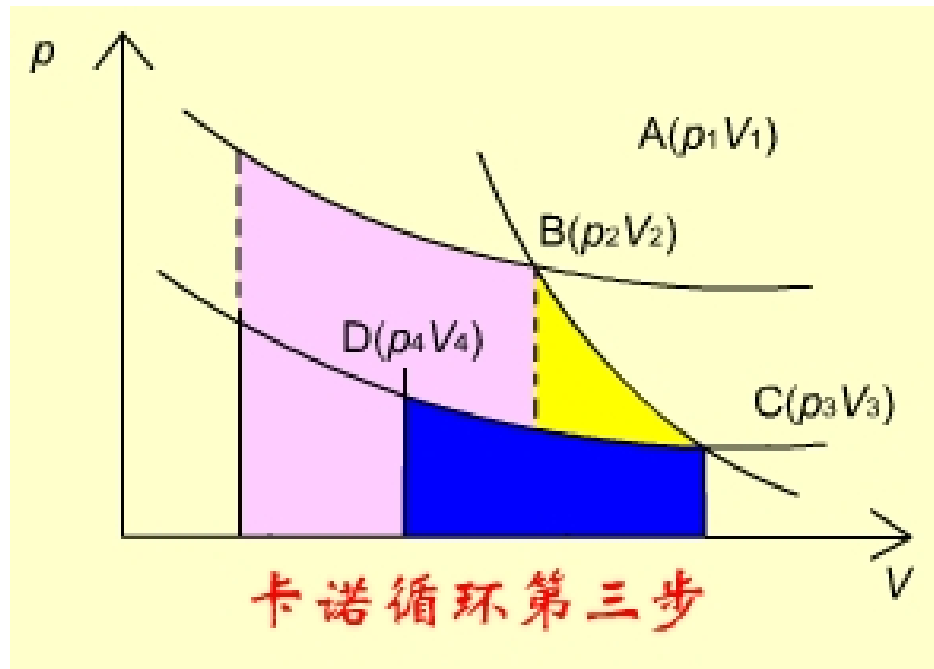


过程3：等温 ( $T_c$ ) 可逆压缩由  $p_3V_3$  到  $p_4V_4$  ( $C \rightarrow D$ )

$$\Delta U_3 = 0$$

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

环境对体系所作功如DC曲线下的面积所示

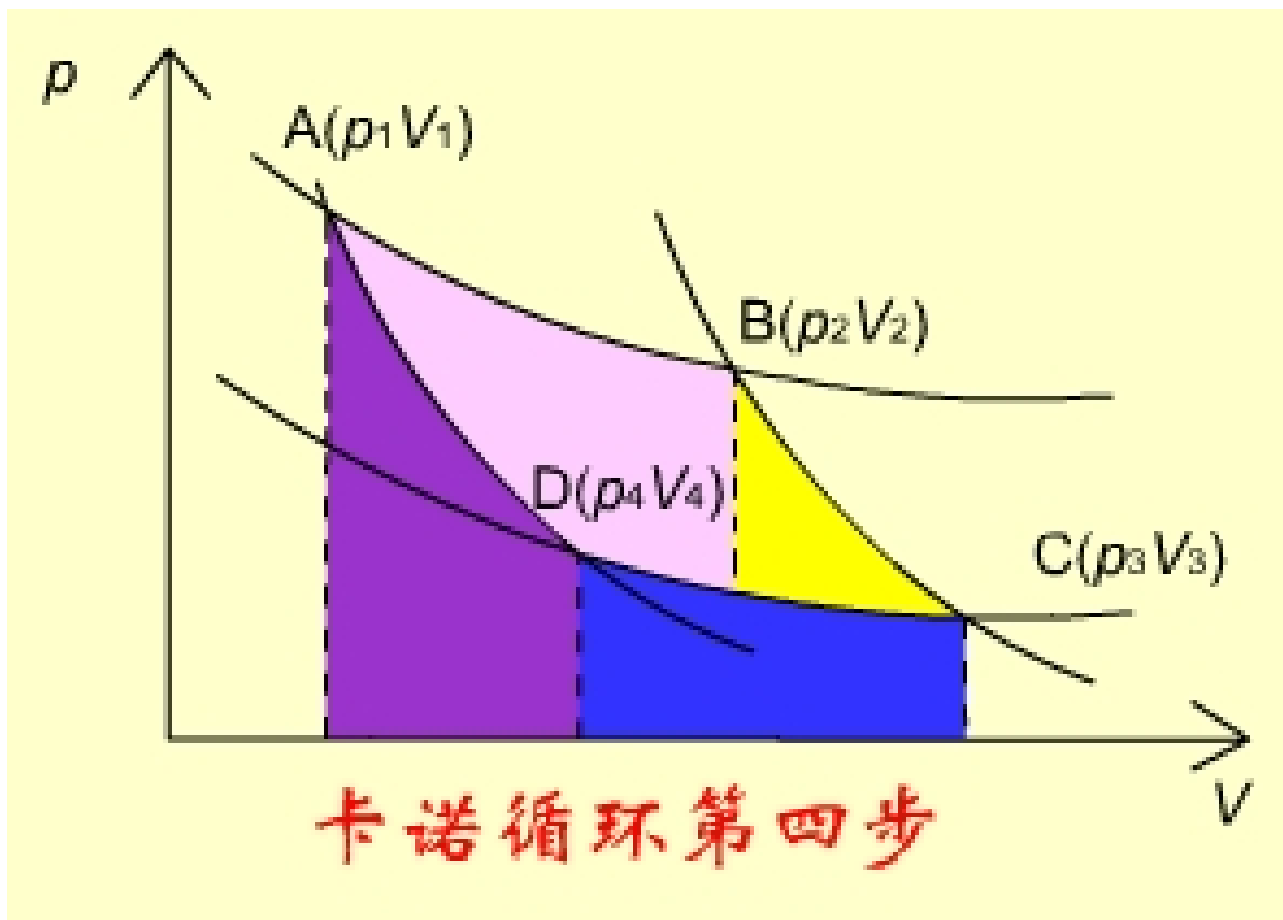


过程4：绝热可逆压缩由  $p_4V_4T_c$  到  $p_1V_1T_h$  (D  $\rightarrow$  A)

$$Q_4 = 0$$

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

环境对体系所作的功如DA曲线下的面积所示。



整个循环：

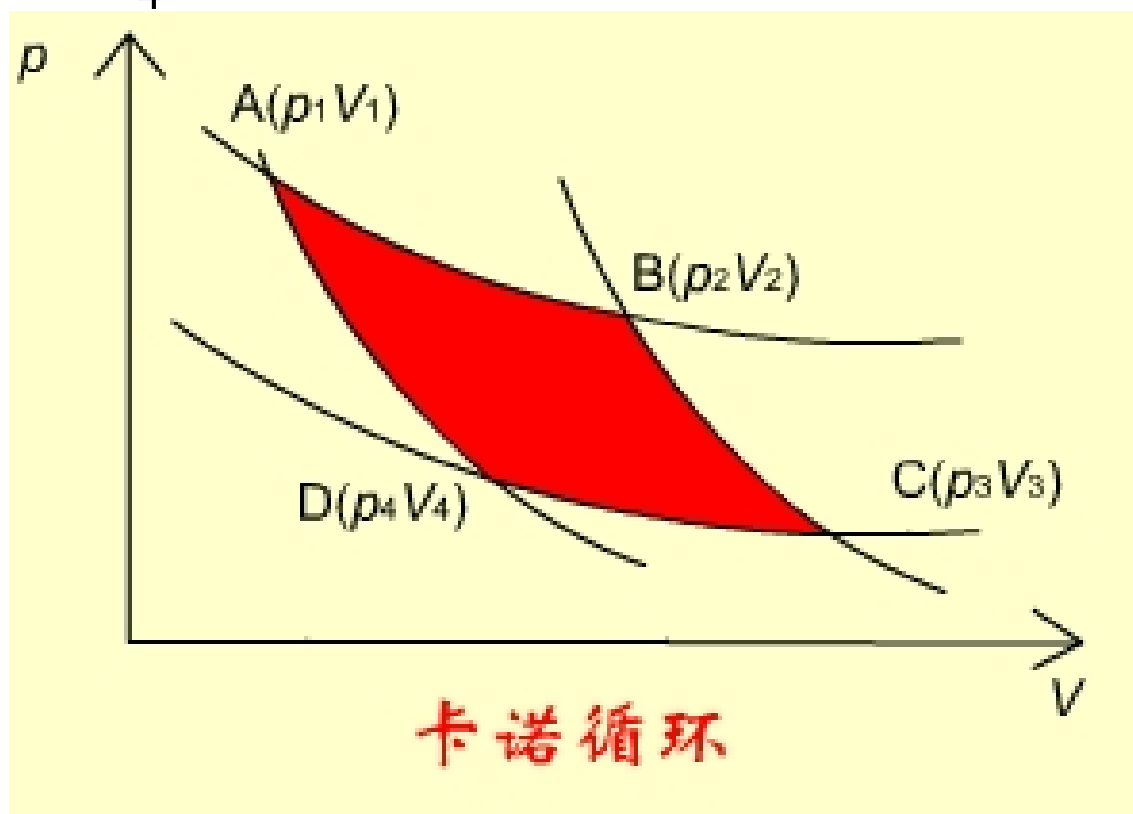
$$\Delta U = 0$$

$$Q = Q_h + Q_c$$

$Q_h$  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。



•根据绝热可逆过程方程式

过程2:  $T_h V_2^{\gamma-1} = T_c V_3^{\gamma-1}$       相除得  $\frac{V_2}{V_1} = \frac{V_3}{V_4}$

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

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

### 3.2.2热机效率 (efficiency of the engine )

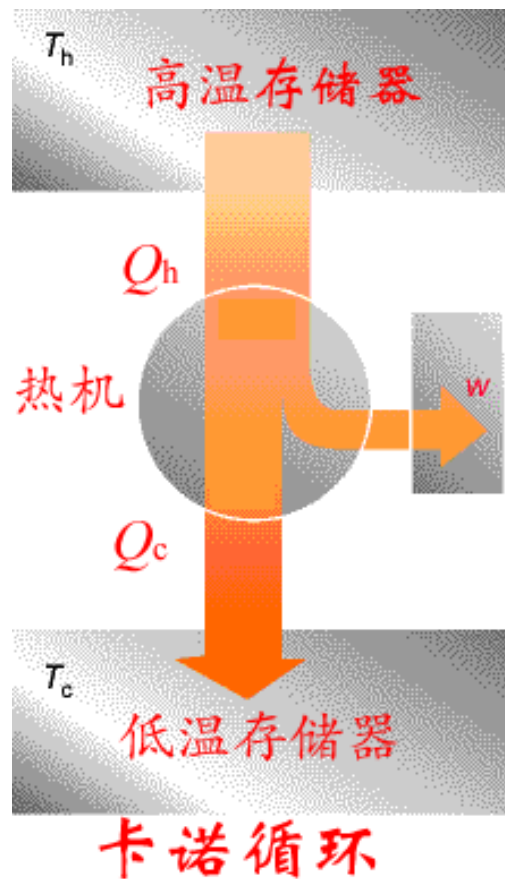
任何热机从高温 ( $T_h$ ) 热源吸热  $Q_h$  , 一部分转化为功  $W$ , 另一部分  $Q_c$  传给低温 ( $T_c$ ) 热源. 将**热机所作的功与所吸的热之比值称为热机效率**, 或称为热机转换系数, 用  $\eta$  表示。  $\eta$  恒小于1。

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

或

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

$$\eta < 1$$



## 3.3 熵、熵增加原理

### 3.3.1 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。

## 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。



### 3.3.2 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：
$$\sum_i \left( \frac{\delta Q_i}{T_i} \right)_R = 0 \quad \text{或} \quad \oint \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_R = 0$$

(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。

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。

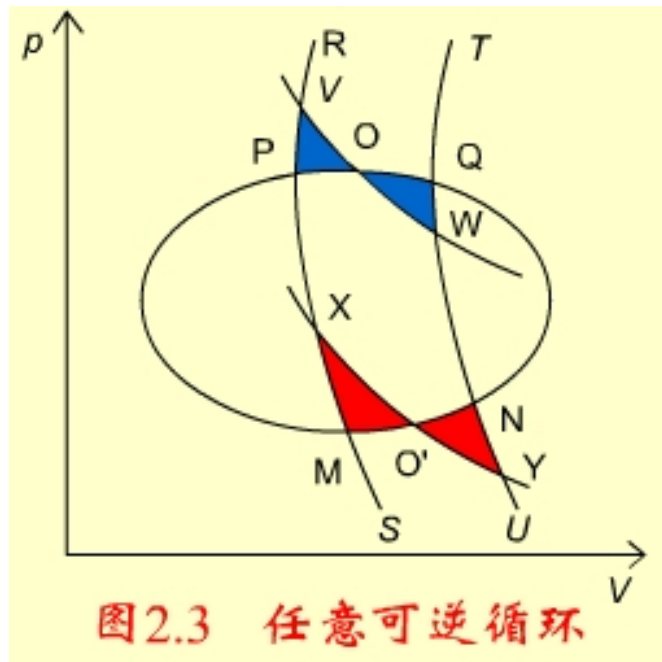
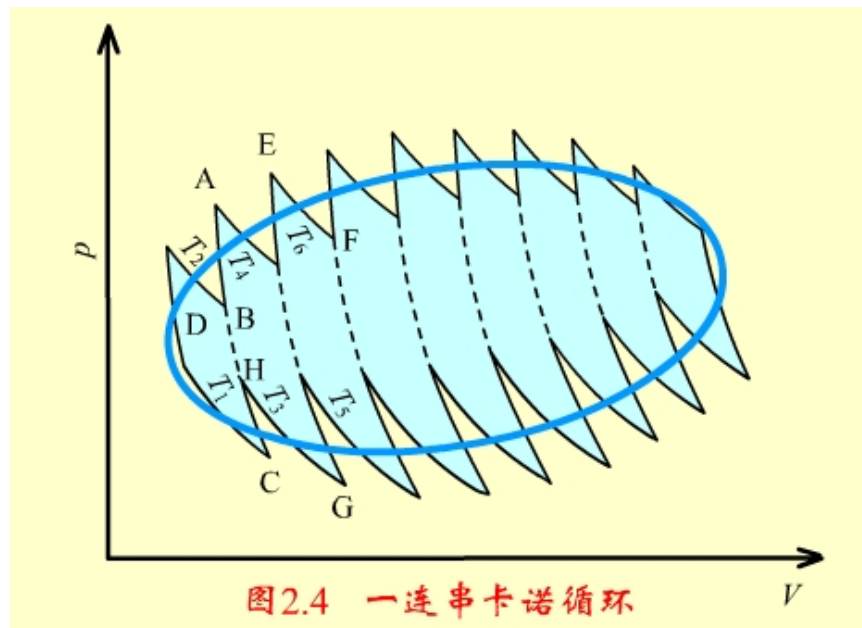


图2.3 任意可逆循环

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。



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。

### 3.3.3 熵

用一闭合曲线代表任意可逆循环。

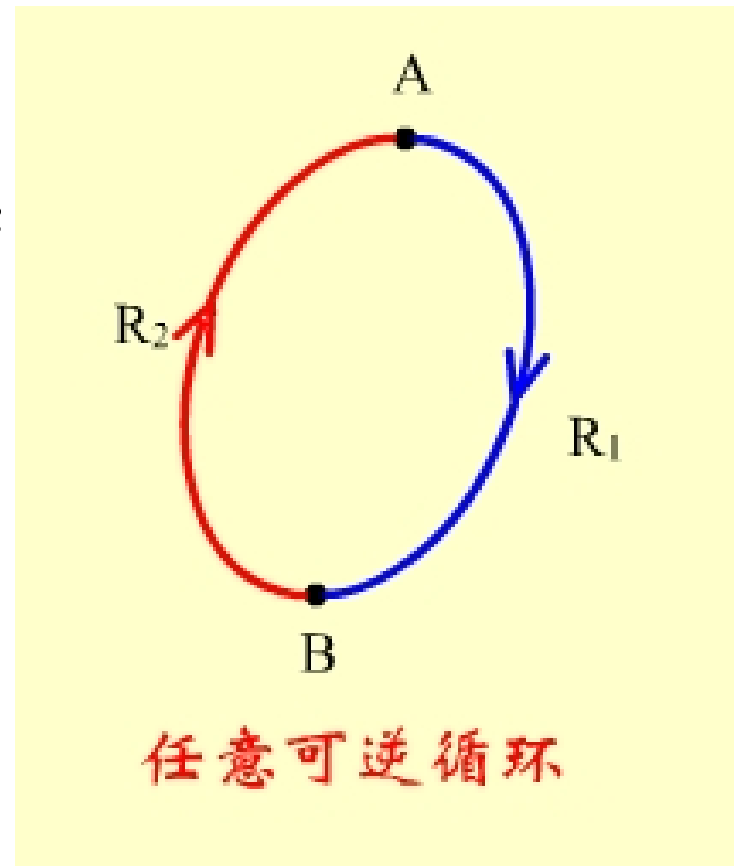
在曲线上任意取A, B两点, 把循环分成A→B和B→A两个可逆过程。

根据任意可逆循环热温商的公式:

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

可分成两项的加和

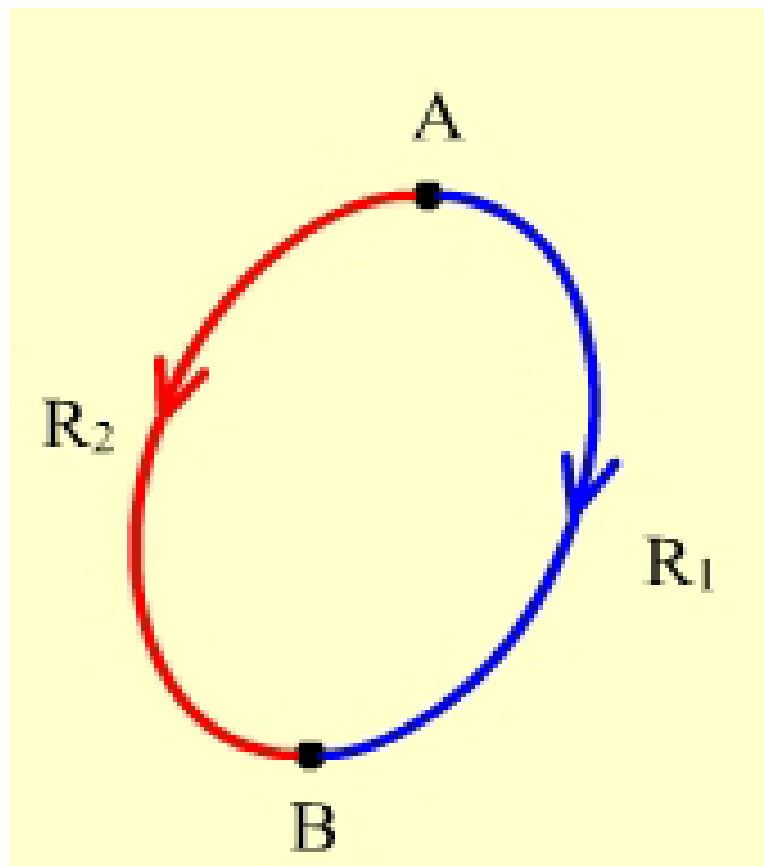
$$\int_A^B \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{R_1} + \int_B^A \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_{R_2} = 0$$



移项得：

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

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

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： $J \cdot K^{-1}$

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

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

对微小变化

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

这几个熵变的计算式习惯上称为熵的定义式，即熵的变化值可用可逆过程的热温商值来衡量。

### 3.3.4 Clausius 不等式

设温度相同的两个高、低温热源间有一个可逆机和一个不可逆机。

$$\text{则: } \eta_{\text{IR}} = \frac{Q_h + Q_c}{Q_h} = 1 + \frac{Q_c}{Q_h} \qquad \eta_{\text{R}} = \frac{T_h - T_c}{T_h} = 1 - \frac{T_c}{T_h}$$

根据卡诺定理:  $\eta_{\text{ir}} < \eta_{\text{r}}$

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

推广为与多个热源接触的任意不可逆过程得:

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

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 
$$\left( \sum_i \frac{\delta Q}{T_{\text{环}}} \right)_{\text{ir}, A \rightarrow B} + \int \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_r < 0$$

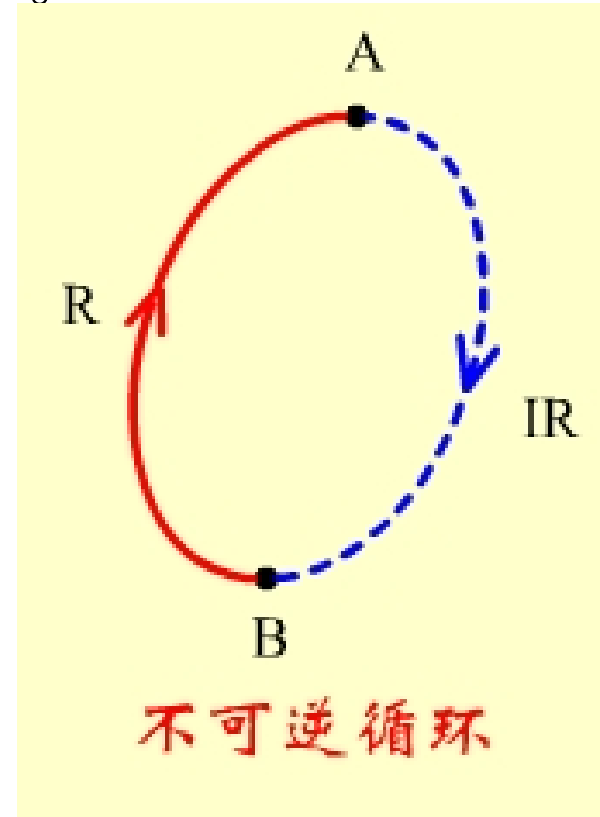
$$\int_A^B \left( \frac{\delta Q}{T} \right)_r = S_B - S_A$$

$$S_B - S_A > \left( \sum_i \frac{\delta Q}{T_{\text{环}}} \right)_{\text{ir}, A \rightarrow B}$$

或 
$$\Delta S_{A \rightarrow B} - \left( \sum_i \frac{\delta Q}{T_{\text{环}}} \right)_{\text{ir}, A \rightarrow B} > 0$$

如  $A \rightarrow B$  为可逆过程 
$$\Delta S_{A \rightarrow B} - \left( \sum_i \frac{\delta Q}{T_{\text{环}}} \right)_{\text{ir}, A \rightarrow B} = 0$$

将两式合并得 Clausius 不等式：
$$\Delta S_{A \rightarrow B} - \left( \sum_i \frac{\delta Q}{T_{\text{环}}} \right)_{\text{ir}, A \rightarrow B} \geq 0$$



$$\Delta S_{A \rightarrow B} - \left( \sum_i \frac{\delta Q}{T_{\text{环}}} \right)_{\text{ir}, A \rightarrow B} \geq 0$$

$\delta Q$ 是实际过程的热效应， $T_{\text{环}}$ 是环境温度。若是不可逆过程，用“>”号，可逆过程用“=”号，这时环境与体系温度相同。

对于微小变化：

$$dS - \frac{\delta Q}{T_{\text{环}}} \geq 0$$

或

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_{\text{环}}}$$

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。



# Clausius 不等式的意义

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

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

$$dS_{\text{隔离}} \geq 0 \quad \begin{array}{l} \text{“>” 号为自发过程} \\ \text{“=” 号为处于平衡状态} \end{array}$$

因为隔离系统中一旦发生一个不可逆过程，则一定是自发过程。

### 3.3.5 熵增加原理 the principle of the increase entropy

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，环境与体系间既无热的交换，又无功的交换，则熵增加原理可表述为：**一个孤立体系的熵永不减少。**

用 $\Delta S$ 来判断过程的自发性时，必须把与系统密切相关的环境也包括在一起，即：

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

$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{amb}} \geq 0$$

“ $>$ ” 号为自发过程

“ $=$ ” 号为可逆过程

### 3.3.6 平衡的熵判据 (entropy criterion of equilibrium)

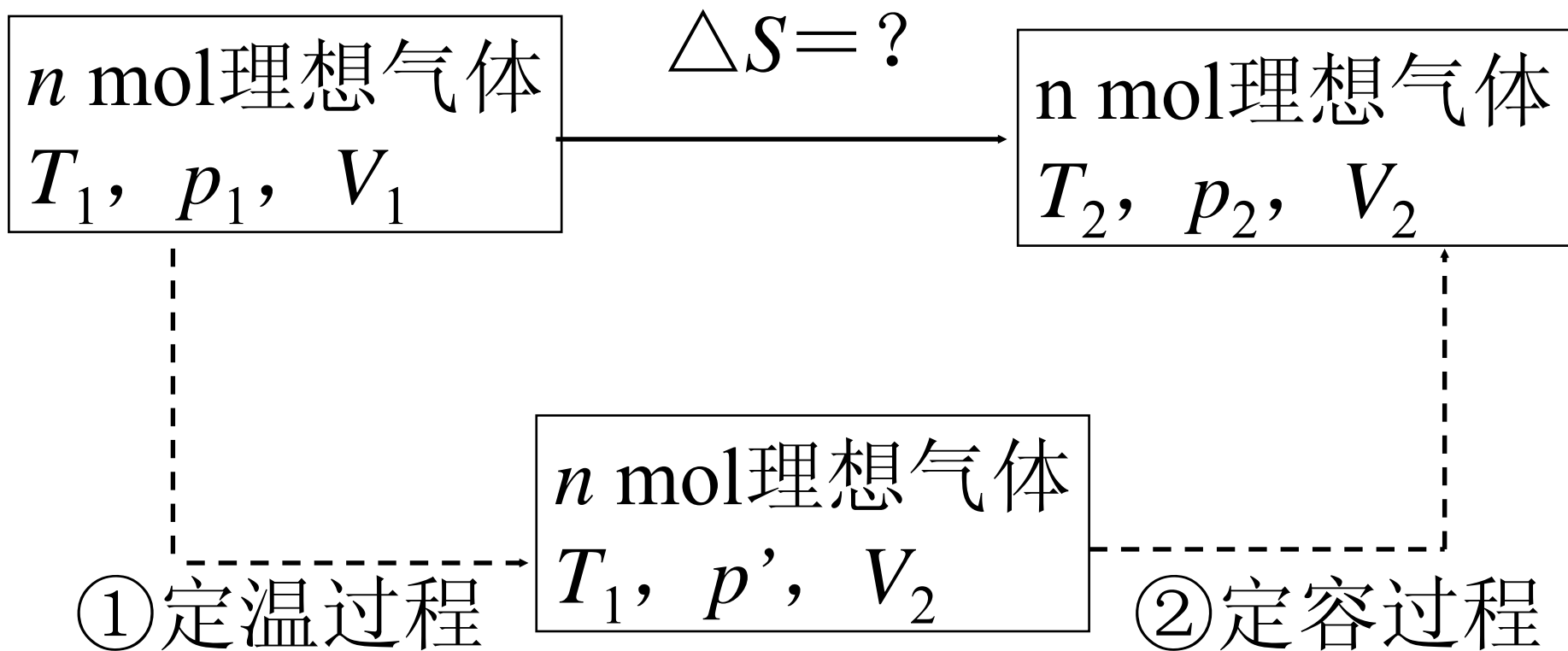
$$\Delta S_{\text{iso}} = \Delta S_{\text{sys}} + \Delta S_{\text{amb}} \geq 0$$

$$dS_{\text{iso}} = dS_{\text{sys}} + dS_{\text{amb}} \geq 0$$

隔离系统中各物质的熵 $S$ 的总和永不减少。

## 3.4 熵变的计算

### 3.4.1 理想气体的熵变计算



对于过程1:  $\Delta U_1 = 0$ ,  $Q_{r,1} = -W_{r,1}$

$$\Delta S_1 = \int \frac{\delta Q_{r,1}}{T} = \frac{1}{T} \int \delta Q_{r,1} = -\frac{1}{T} \int \delta W_{r,1} = \frac{1}{T} \int p dV = nR \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V_2}{V_1}$$

对于过程2:  $W_{r,2} = 0$ ,  $Q_{r,2} = \Delta U_2$

$$\Delta S_2 = \int \frac{\delta Q_{r,2}}{T} = \int \frac{dU_2}{T} = \int \frac{nC_{V,m} dT}{T} = nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$n$  mol理想气体  
 $T_1, p_1, V_1$

$$\Delta S = ?$$

$n$  mol理想气体  
 $T_2, p_2, V_2$

① 定温过程

$n$  mol理想气体  
 $T_1, p_2, V'$

② 定压过程

对于过程1:  $\Delta U_1 = 0$ ,  $Q_{r,1} = -W_{r,1}$

$$\Delta S_1 = \int \frac{\delta Q_{r,1}}{T} = -\frac{1}{T} \int \delta W_{r,1} = \frac{1}{T} \int p dV = nR \int_{V_1}^{V'} \frac{dV}{V} = nR \ln \frac{V'}{V_1} = nR \ln \frac{p_1}{p_2}$$

对于过程2:  $Q_{r,2} = Q_{p,2} = \Delta H_2$

$$\Delta S_2 = \int \frac{\delta Q_{r,2}}{T} = \int \frac{dH_2}{T} = \int \frac{nC_{p,m} dT}{T} = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} + nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$



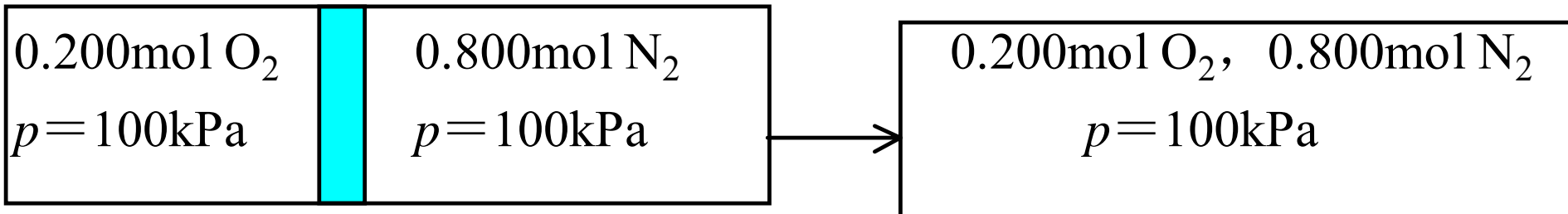
$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} + nC_{V,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

$$\Delta S = nR \ln \frac{p_1}{p_2} + nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1}$$

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

### 3.4.2 理想气体的混合过程

例3.4.1 设在 $0^{\circ}\text{C}$ 时，用一隔板将容器分割为两部分，一边装有 $0.200\text{mol}$ 、 $100\text{ kPa}$ 的 $\text{O}_2$ ，另一边是 $0.800\text{mol}$   $100\text{kPa}$ 的 $\text{N}_2$ ，抽去隔板后，两气体混合均匀。试求该系统的混合熵，并判断其方向性。



解：混合气体中， $O_2$ 和 $N_2$ 的分压为：

$$p(O_2) = py(O_2), \quad p(N_2) = py(N_2)$$

$$\Delta S(O_2) = n(O_2)R \ln(p/p(O_2))$$

$$= -n(O_2)R \ln y(O_2)$$

$$= -(0.200 \text{ mol})(8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \ln 0.200$$

$$= 2.676 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S(N_2) = n(N_2)R \ln(p/p(N_2))$$

$$= -n(N_2)R \ln y(N_2)$$

$$= -(0.800 \text{ mol})(8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \ln 0.800$$

$$= 1.484 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{mix}} S = 4.160 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S(\text{环境}) = -\int \frac{\delta Q(\text{实际})}{T_{\text{环}}} = 0$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = 1.484 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} > 0, \text{ 不可逆过程。}$$

理想气体在定温、定压下的混合熵：

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

### 3.4.3 传热过程

例3.4.2 1mol H<sub>2</sub>O(l)在标准压力下自25℃升温至50℃，已知 $C_{p,m} = 75.40\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。求下列过程中系统的熵变，并判断其方向性。（1）热源温度为973.2K；（2）热源温度为373.2K。

解：(1)

$$\begin{aligned}\Delta S &= \int \frac{\delta Q_r}{T} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{nC_{p,m}dT}{T} = nC_{p,m} \ln \frac{T_2}{T_1} \\ &= (1\text{mol})(75.40\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \ln \frac{323.2\text{K}}{298.2\text{K}} \\ &= 6.070\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta S(\text{环境}) = -\int \frac{\delta Q(\text{实际})}{T_{\text{环}}} = -\frac{Q(\text{实际})}{T_{\text{环}}}$$

$$= -\frac{nC_{p,m}(T_2 - T_1)}{T_{\text{环}}}$$

$$= -(1\text{mol})(75.40\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(323.2\text{K} - 298.2\text{K}) / (973.2\text{K})$$

$$= -1.937\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = 4.133\text{J}\cdot\text{K}^{-1} > 0, \text{ 不可逆过程。}$$

$$(2) \Delta S = 6.070 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

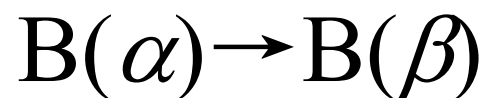
$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{amb}} &= -(1 \text{ mol})(75.40 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \\ &\quad (323.2 \text{ K} - 298.2 \text{ K}) / (373.2 \text{ K}) \\ &= -5.051 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = 1.019 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0, \text{ 不可逆过程。}$$

### 3.4.4 纯物质相变时的熵变

#### (i) 可逆相变化

定温、定压和 $W' = 0$ ，可逆相变时



$$\Delta_{\alpha}^{\beta} S = \frac{n\Delta_{\alpha}^{\beta} H_{\text{m}}}{T}$$



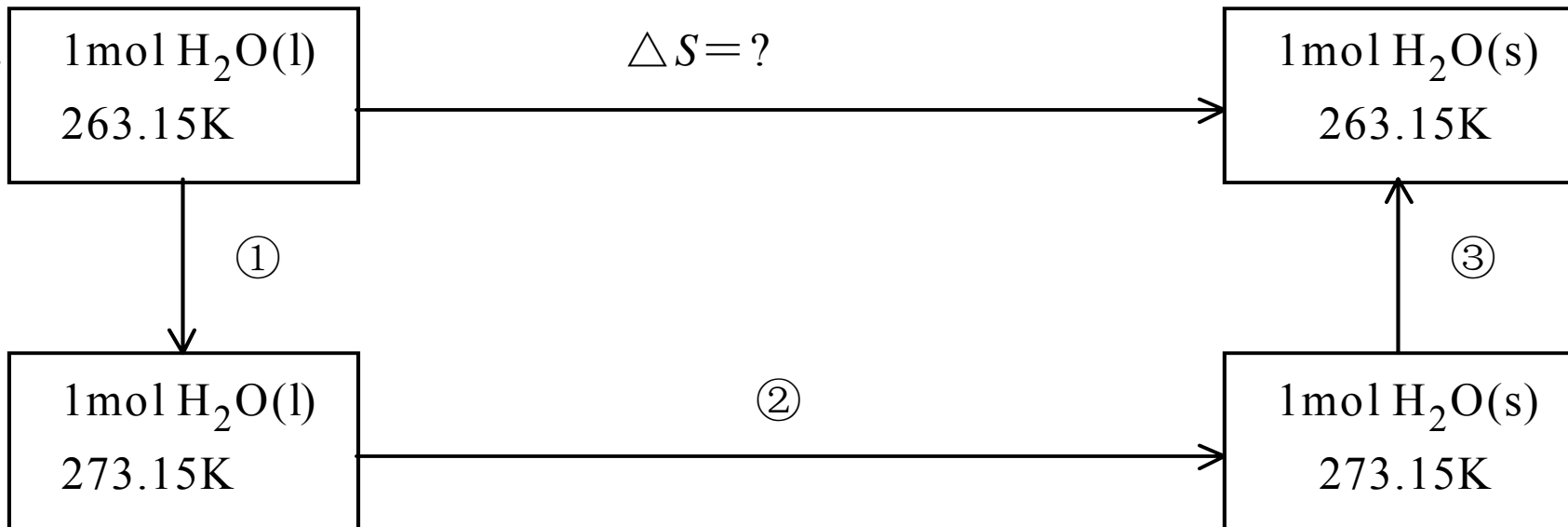
例3.4.3 10mol水在373.15K、101.325kPa下汽化为水蒸气。已知水的摩尔汽化焓 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = 40.6\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，求该过程的 $\Delta S$ 。

$$\begin{aligned}\text{解: } \Delta S &= n\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} / T \\ &= (10\text{mol})(40.6 \times 10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) / (373.15\text{K}) \\ &= 1088\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

## (ii) 不可逆相变化

**例3.4.4** 1mol、263.15K的过冷水在恒定压力 $p=101.325\text{kPa}$ 下凝固为263.15K的冰，求系统的熵变 $\Delta S$ 。已知水的凝固热 $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}=-6020\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，冰的摩尔热容 $C_{p,m}(\text{冰})=37.6\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ，水的摩尔热容 $C_{p,m}(\text{水})=75.3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 。

解：



$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= nC_{p,m}(\text{水})\ln(273.15\text{K}/263.15\text{K}) \\ &= (1\text{mol})(75.3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})\ln(273.15\text{K}/263.15\text{K}) \\ &= 2.808\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_2 &= n\Delta_{\text{sol}}H_m / T \\ &= (1\text{mol})(-6020\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) / (273.15\text{K}) \\ &= -22.039\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta S_3 &= nC_{p,m}(\text{氷})\ln(263.15\text{K}/273.15\text{K}) \\ &= (1\text{mol})(37.6\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})\ln(263.15\text{K}/273.15\text{K}) \\ &= -1.402\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

$$\Delta S = -20.633\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\begin{aligned}\Delta H_1 &= nC_{p,m}(\text{水})(273.15\text{K} - 263.15\text{K}) \\ &= (1\text{mol})(75.3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(273.15\text{K} - 263.15\text{K}) \\ &= 753\text{J}\end{aligned}$$

$$\Delta H_2 = n \Delta_{\text{sol}} H_{\text{m}}$$

$$= (1 \text{ mol})(-6020 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$= -6020 \text{ J}$$

$$\Delta H_3 = n C_{\text{p,m}}(\text{冰})(263.15 \text{ K} - 273.15 \text{ K})$$

$$= (1 \text{ mol})(37.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})(263.15 \text{ K} - 273.15 \text{ K})$$

$$= -376 \text{ J}$$

$$\Delta H = -5643 \text{ J}$$

$$\Delta S_{\text{amb}} = -\Delta H/T$$

$$= -(-5643 \text{ J})/(263.15 \text{ K})$$

$$= 21.44 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_{\text{iso}} = 0.81 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} > 0, \text{ 不可逆过程。}$$

## 3.5 亥姆霍兹函数及吉布斯函数

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。

### 3.5.1 亥姆霍兹函数

$$dS_{\text{iso}} = dS_{\text{sys}} + dS_{\text{amb}} \geq 0$$

$$dS - \frac{\delta Q}{T_{\text{环}}} \geq 0$$

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

$$\delta W \geq dU - T_{\text{环}} dS$$

等温过程

$$T_1 = T_2 = T_{\text{环}} = \text{常数} \quad \delta W \geq d(U - TS)$$

def

$$A = U - TS$$

亥姆霍兹函数(Helmholz function)  $A$

在定温过程中，一个封闭系统所能做的最大功等于其亥姆霍兹函数的减少。

$$\Delta A \leq W$$

$$dA \leq \delta W$$

当一个封闭系统在定温定容且无非体积功的情况下，则

$$\Delta A \leq 0$$

$A$ 的SI单位：J

$A$ 是一个具有容量性质的物理量

## 3.5.2 吉布斯函数

$$T_1 = T_2 = T_{\text{环}} = \text{常数} \text{的条件下}$$
$$-p_{\text{ex}} dV + \delta W' \geq d(U - TS)$$

$$p_1 = p_2 = p_{\text{环}},$$

$$\delta W' \geq d(U + pV - TS)$$

或

$$\delta W' \geq d(H - TS)$$

def

$$G = H - TS$$

吉布斯函数(Gibbs function)  $G$



在定温定压下，一个封闭系统所能做的最大非体积功等于其吉布斯函数的减少

$$dG \leq \delta W'$$

$$\Delta G \leq W'$$

当一个封闭系统系统在定温定压且无非体积功的情况下，则

$$\Delta G \leq 0$$

$G$ 的SI单位：J

$G$ 是一个具有容量性质的物理量

### 3.5.3 变化的方向和平衡条件

(1) 熵判据:

对于隔离系统或绝热系统

$$dS \geq 0$$

“=”表示可逆，平衡

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

“>”表示不可逆，自发

(2) 亥姆霍兹函数判据

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

“=”表示可逆，平衡

“<”表示不可逆，自发

(3) 吉布斯函数判据

$$(dG)_{T,p,W'=0} \leq 0$$

“=”表示可逆，平衡

“<”表示不可逆，自发

**例3.5.1** 在101.325kPa和373.2K下，把1mol的水蒸气可逆压缩为液体，计算 $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta G$ 、 $\Delta A$ 和 $\Delta S$ 。已知在101.325kPa和373.2K下，水的摩尔蒸发焓为 $40.69\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

解： 
$$W = -p\Delta V = -p(V_1 - V_g) \approx pV_g \approx nRT$$
$$= (1\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(373.2\text{K})$$
$$= 3103\text{J}$$

$$Q_p = \Delta H = -n\Delta_{\text{vap}}H_m$$
$$= -(1\text{mol})(40.69\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$
$$= -40.69\text{kJ}$$

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V \approx \Delta H + pV_{\text{g}} \approx \Delta H + nRT$$

$$= (-40.69\text{kJ}) + (3103\text{J}) = -37.59\text{kJ}$$

$$\Delta S = -n\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} / T$$

$$= -(1\text{mol})(40.69 \times 10^3\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}) / (373.2\text{K})$$

$$= -109.0\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

$$\Delta A = \Delta U - T\Delta S$$

$$= (-37.59\text{kJ}) - (373.2\text{K})(-109.0\text{J}\cdot\text{K}^{-1})$$

$$= 3103\text{J}$$

**例3.5.2** (1)300.2K的1mol理想气体，压力从1.00MPa定温可逆膨胀到0.100MPa，求  $Q$ 、 $W$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta G$ 、 $\Delta A$ 和 $\Delta S$ 。  
(2)若气体向真空容器中膨胀。

解：(1)
$$W_r = -nRT \ln V_2 / V_1$$
$$= -nRT \ln p_1 / p_2$$
$$= -(1\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})(300.2\text{K})$$
$$\ln[(1.00\text{MPa}) / (0.100\text{MPa})]$$
$$= -5748\text{J}$$

$$\Delta A = W_r = -5748\text{J}$$

$$\Delta H = 0, \quad \Delta U = 0$$

$$Q = \Delta U - W = 0 - (-5748\text{J}) = 5748\text{J}$$

$$\begin{aligned}\Delta S &= nR \ln p_1 / p_2 \\ &= (1\text{mol})(8.314\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) \ln[(1.00\text{MPa}) / \\ &\quad (0.100\text{MPa})] \\ &= 19.15\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\end{aligned}$$

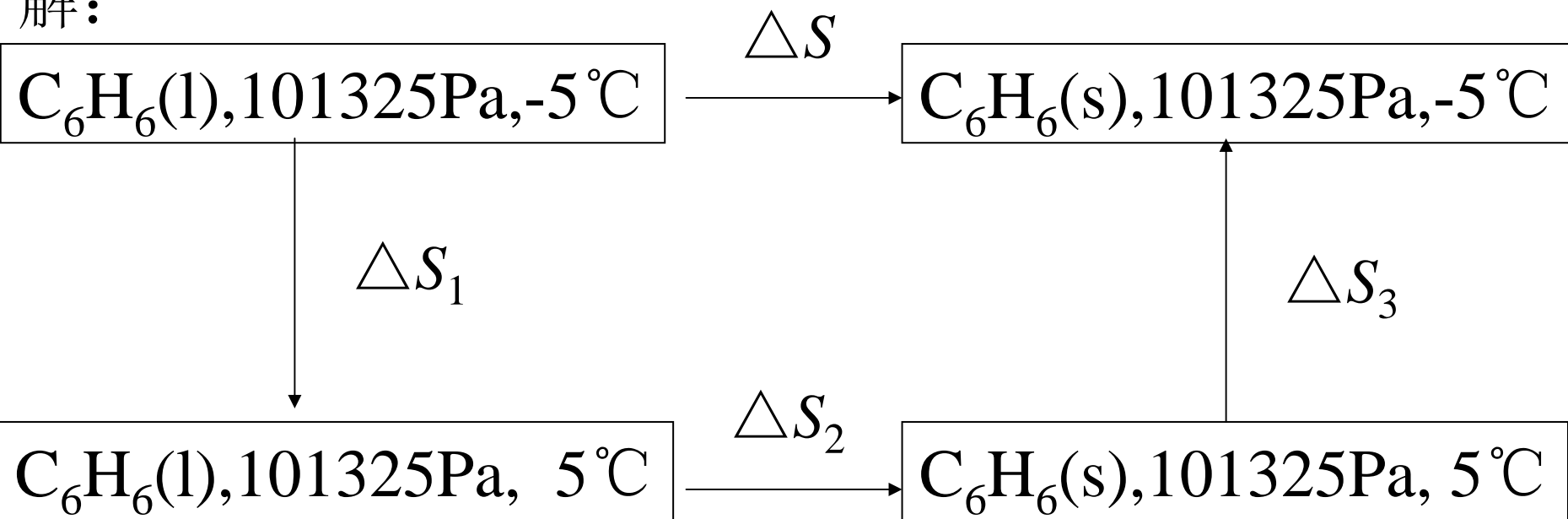
$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta H - T\Delta S \\ &= 0 - (300.2\text{K})(19.15\text{J}\cdot\text{K}^{-1}) \\ &= -5748\text{J}\end{aligned}$$

$$(2) W = 0, \quad Q = \Delta U = 0$$

其它都不变

**例3.5.3**  $C_6H_6$ 的正常熔点为 $5^\circ C$ ，摩尔熔化焓为 $9916J\cdot mol^{-1}$ ， $C_{p,m}(l)=126.8J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$ ， $C_{p,m}(s)=122.6J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$ 。求101325Pa下1mol的 $-5^\circ C$ 过冷苯(l)凝固成苯(s)时的 $Q$ 、 $\Delta U$ 、 $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 、 $\Delta A$ 、 $\Delta G$ 。设凝固过程的体积功可忽略不计。

解：



$$Q = \Delta H$$

$$= \{1 \times [126.8 \times (278.2 - 268.2) + (-9916) + 122.6 \times (268.2 - 278.2)]\} \text{J}$$

$$= -9874 \text{J}$$

$$\Delta U = Q + W \approx Q = -9874 \text{J}$$

$$\Delta S_1 = nC_{p, m}(\text{l}) \ln(T_2 / T_1)$$

$$= [1 \times 126.8 \times \ln(278.2 / 268.2)] \text{J} = 4.642 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_2 = n\Delta_{\text{sol}} H_m / T$$

$$= [1 \times (-9916) / 278.2] \text{J} = -35.643 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S_3 = nC_{p, m}(\text{s}) \ln(T_1 / T_2)$$

$$= [1 \times 122.6 \times \ln(268.2 / 278.2)] \text{J} = -4.488 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3 = -35.49 \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$



$$\Delta A = \Delta U - T \Delta S$$

$$= [-9874 - 268.2 \times (-35.50)] \text{J} = -355 \text{J}$$

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

$$= [-9874 - 268.2 \times (-35.50)] \text{J} = -355 \text{J}$$

## 3.6 热力学第三定律

### the third law of thermodynamics

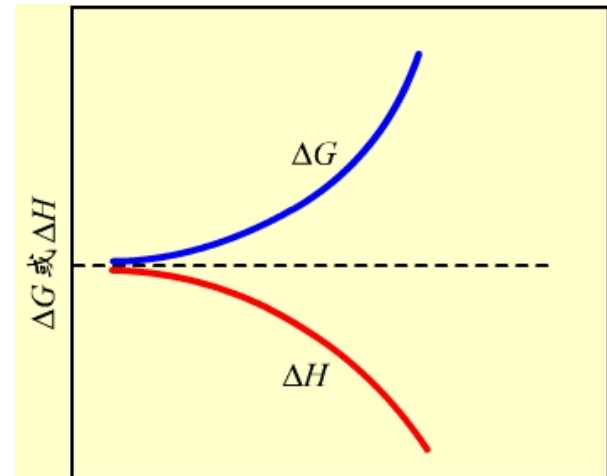
#### 3.6.1 热力学第三定律

##### (1) 能斯特热定理 (Nernst heat theorem)

1902年, T.W.Richard研究了一些低温下电池反应的 $\Delta G$  和  $\Delta H$  与 $T$ 的关系, 发现温度降低时,  $\Delta G$  和  $\Delta H$  值有趋于相等的趋势 (如图所示)。

用公式可表示为:

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



$T$   
凝聚体系的 $\Delta H$ 和 $\Delta G$ 与 $T$ 的关系 (示意图)

1906年，[Nernst](#)经过系统地研究了低温下凝聚体系的反应，提出了一个假定，即

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left( -\frac{\partial \Delta G}{\partial T} \right)_p = \lim_{T \rightarrow 0} (\Delta S)_T = 0$$

这就是Nernst热定理的数学表达式，用文字可表述为：**凝聚系统在定温过程中的熵变，随温度趋于0K而趋于零。**

$$\lim_{T \rightarrow 0\text{K}} \Delta S = 0 \quad (\text{凝聚系统})$$

$$\text{或} \quad \Delta S (0\text{K}) = 0 \quad (\text{凝聚系统})$$

## (2) 热力学第三定律的普朗克说法

**0K时纯物质凝聚相的熵为零。**

$$\lim_{T \rightarrow 0\text{K}} S^*(\text{B}, \text{凝聚相}) = 0$$

或

$$S^*(\text{B}, 0\text{K}, \text{凝聚相}) = 0$$

## (3) 修正的普朗克说法

**纯物质完美晶体的熵，0K时为零。**

$$S^*(\text{B}, 0\text{K}, \text{完美晶体}) = 0$$

### 3.6.2 摩尔规定熵与摩尔标准熵

规定摩尔熵(conventional molar entropy), 也称为绝对摩尔熵(absolute molar entropy)。

$$S_m(\text{B}, T) = \int_{0\text{K}}^T \frac{\delta Q_{r,m}}{T} = \int_{0\text{K}}^T \frac{C_{p,m} dT}{T}$$

标准摩尔熵(standard molar entropy)

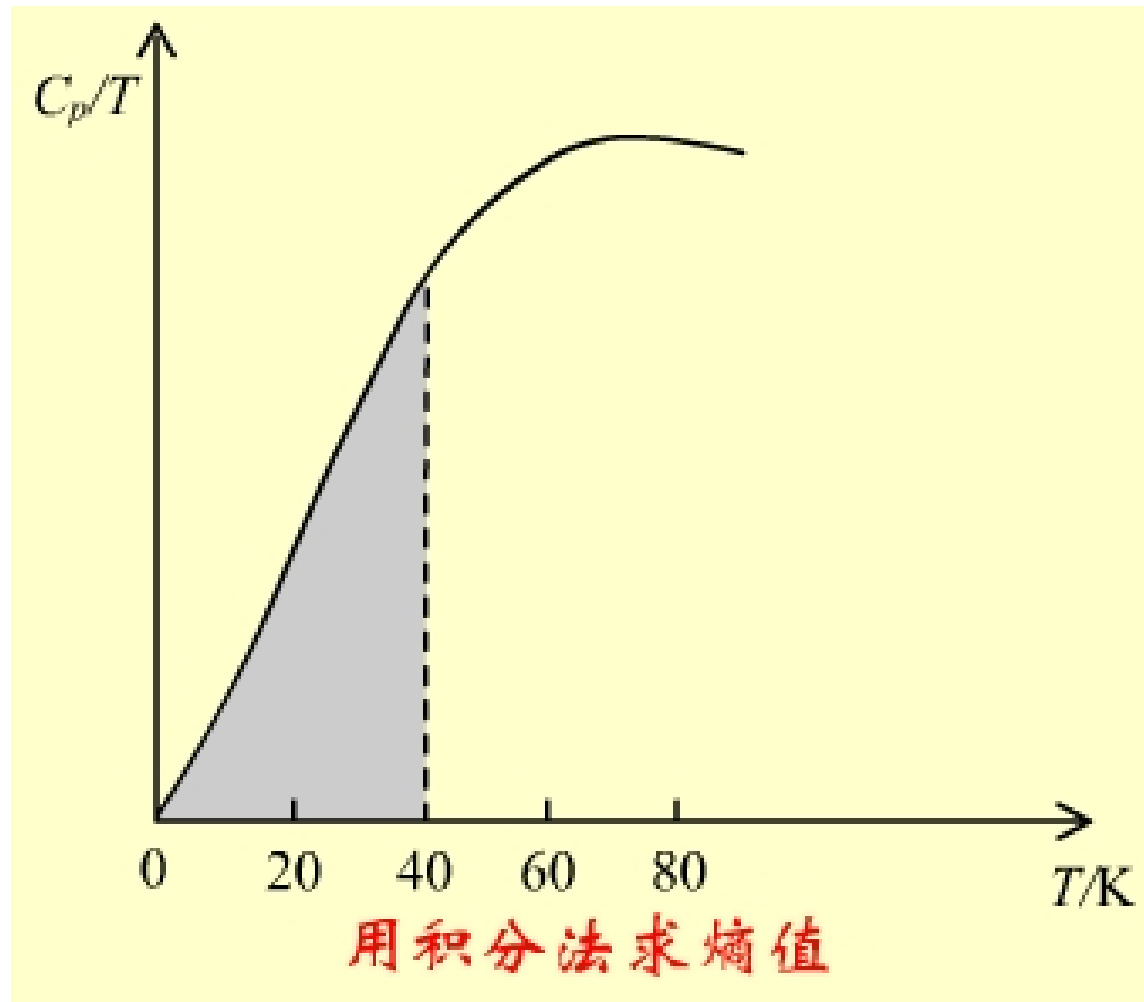
$$S_m^\ominus(\text{B}, T) = \int_{0\text{K}}^T \frac{C_{p,m}^\ominus dT}{T}$$

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：

$$S = \int_0^{40} (C_p/T) dT$$

阴影下的面积，就是所要求的该物质的规定熵。

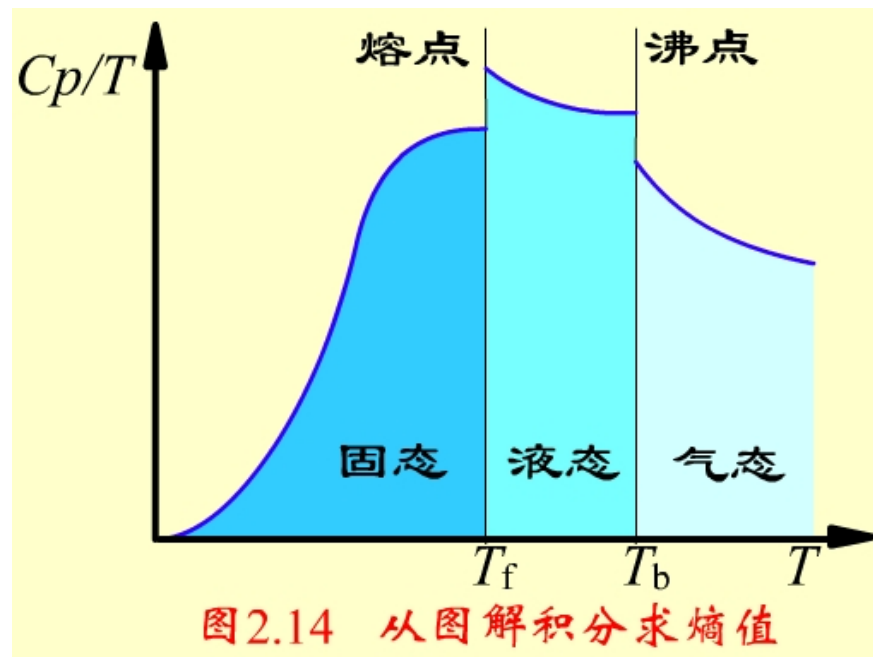


10K 以下，用德拜(Debye)  $T^3$  公式

$$C_{p, m} = C_m = aT^3$$

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：

$$S(T) = \int_0^{T_f} \frac{C_p(\text{固})}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} \frac{C_p(\text{液})}{T} dT + \frac{\Delta_{\text{vap}} H}{T_b} + \int_{T_b}^T \frac{C_p(\text{气})}{T} dT$$



图中阴影下的面积加上两个相变熵即为所求的熵值。

# 从 $C_{p,m}$ 数据求HCl(g)的标准摩尔熵值

温度区间	计算方法	$S_m^\ominus / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
0~16K	德拜公式	1.3
16~98.36K	图解积分	29.5
98.36K	1190/98.36	12.1
98.36~158.91K	图解积分	21.1
158.91K	1992/158.91	12.6
158.91~188.07K	图解积分	9.9
188.07K	15150/188.07	85.9
188.07~298.15K	图解积分	13.5
		$S_m^\ominus (\text{HCl,g}, 298.15\text{K}) = 185.9 \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$



### 3.6.3 化学反应的标准摩尔熵[变]计算

反应的标准摩尔熵[变]

(*standard molar entropies of reaction*)

$$0 = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} \mathbf{B}$$

$$\Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^{\ominus}(T) = y S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{Y}, T) + z S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{Z}, T) - a S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{A}, T) - b S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{B}, T)$$

$$\Delta_{\text{r}} S_{\text{m}}^{\ominus}(T) = \sum_{\text{B}} \nu_{\text{B}} S_{\text{m}}^{\ominus}(\text{B}, T)$$

## \*3.7 熵的物理意义

### 3.7.1 热力学第二定律的本质

#### (1) 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。

## (2) 热传导过程的不可逆性

处于**高温**时的体系，分布在**高能级**上的分子数较集中；

而处于**低温**时的体系，分子较多地**集中在低能级上**。

当热从高温物体传入低温物体时，两物体各能级上分布的分子数都将改变，总的分子分布的**花样数增加**，是一个**自发**过程，而逆过程不可能自动发生。

### (3) 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。

热力学第二定律指出，凡是**自发的过程都是不可逆的**，而一切不可逆过程都可以归结为**热转换为功的不可逆性**。

一切**不可逆过程都是向混乱度增加的方向进行**，而**熵函数**可以作为体系**混乱度**的一种量度，这就是热力学第二定律所阐明的不可逆过程的本质。

## 3.7.2 熵的统计意义

热力学概率就是实现某种宏观状态的微观状态数，通常用  $\Omega$  表示。数学概率是热力学概率与总的微观状态数之比。

例如：有4个小球分装在两个盒子中，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  $0 \rightarrow 1$ 。

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。

另外，热力学概率  $\Omega$  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*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。

玻兹曼常数  $k = R / L = 1.381 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$

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  $\Omega$  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。



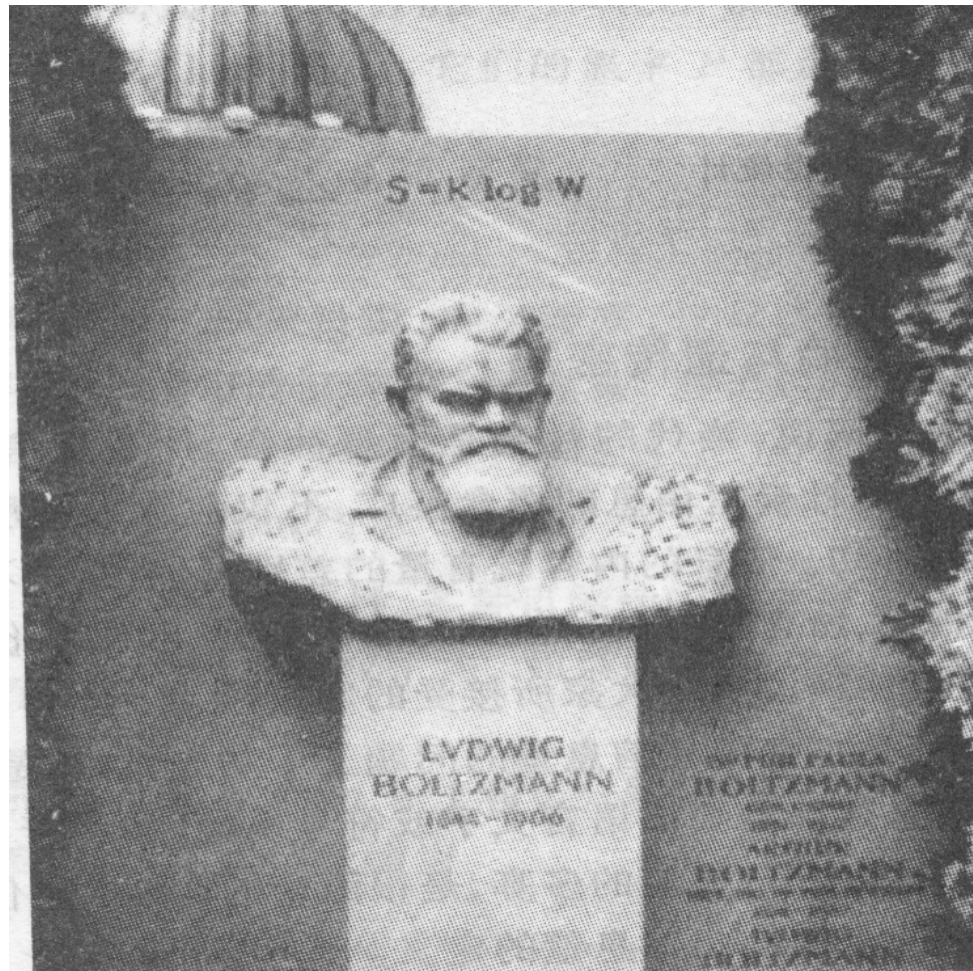


图 玻耳兹曼墓碑上的熵关系式

摄于维也纳中央墓地。碑上没有墓志铭，只有一个公式，式中的 $W$ 即本书里的 $\Omega$ ， $\log$ 即 $\ln$ 。

### 3.7.3 熵与信息

当代的社会是信息社会。什么是信息？不仅包含人类所有的文化知识，还概括我们五官所感受的一切。信息的内容既有量的差别，又有质的不同。短短的一首名诗和一本无聊的作品相比，所含信息的价值是无法比拟的。对信息价值的评估，显然超出了自然科学的范围，目前尚没有为大家所接受的客观准则。不得已求其次，采用电报局的办法，只计字数不问内容，单在信息量的问题上下功夫，这正是当代“信息论”这门科学的出发点。

1948年信息论的创始人香农(C. E. Shannon)从概率的角度给出信息量的定义。

例如，想找一个人，只知道他住在一幢有5层、每层10套房的宿舍楼里，但不知道房间号，我们只能假定他住在每套房间的概率都是 $1/50$ 。若有人说，此人住在三层，则此人住在三层每套房间的概率加大到 $1/10$ ，而住在其它层的概率减为0。若最后打听到此人的房间号码，则他住在这里的概率加大到1，在所有其它地方的概率都化为0。由此可见，信息的获得意味着在各种可能性中概率分布的集中。

通常的事物常具有多种可能性，最简单的情况是具有两种可能性，如是和否、黑和白、有和无、生和死等。现代计算机普遍采用二进制，数据的每一位非0即1，也是两种可能性，在没有信息的情况下每种可能性的概率都是 $1/2$ 。在信息论中，把从两种可能性中作出判断所需的信息量叫做1比特 (*bit, binary information unit*)，这就是信息量的单位。

从四种可能性中作出判断需要多少信息量？

两人玩一种游戏，甲从一副扑克牌中随机地抽出一张，让乙猜它的花色，规则是允许乙提问题，甲只回答是与否，看乙能否在猜中之前提的问题最少。

若乙问：是黑桃吗？如果是，他提一个问题就猜中了。如果不是呢？则还剩下三种可能性，再提一个问题乙没有把握猜中。

乙应该提“是黑的吗”和“是桃吗”两个问题，无论什么情况，他必中无疑，因为得到一个问题的答案后，他只面临两种可能性，再一个问题就足以使他获得所需的全部信息。

所以从四种可能性中作出判断需要2bit的信息量。

如此类推，从八种可能性中作出判断需要3bit的信息量，从十六种可能性中作出判断需要4bit的信息量，等等。

所以，从 $N$ 种可能性中作出判断所需的比特数为 $n = \log_2 N$ ，换成自然对数，则有 $n = K \ln N$ ，式中

$$\{K\} = 1 / \ln 2 = 1.4427。$$

如果用概率来表达，在对 $N$ 种可能性完全无知的情况下，它们的概率 $P$ 都是 $1 / N$ ， $\ln P = -\ln N$ ，即这时为作出完全的判断所缺的信息量为

$$S = K \ln P$$

香农把这叫做**信息熵**，它意味着信息量的缺损。

以上是各种可能性概率相等的情况。

对于概率不等情况，信息论中给信息熵的定义是

$$S = -K \sum_{i=1}^N P_i \ln P_i$$

如果有 $i=1, 2, \dots, N$ 等 $N$ 种可能性，各种可能性的概率是，则信息熵等于各种情况的信息熵—— $K \ln P_i$ 按概率 $P_i$ 的加权平均。如果所有的 $P_i=1/N$ ，则上式归结为前式。

天气预报员说，明天有雨，这句话给了我们1bit的信息量。如果她说有80%的概率下雨，这句话包含多少信息量？

令 $i=1$ 和 $2$ 分别代表下雨和不下雨的情况，则 $P_1=0.80$ ， $P_2=0.20$ ，按上式信息熵为

$$S=K(P_1\ln P_1+P_2\ln P_2)$$

$$=1.4427(0.80\ln 0.80+0.20\ln 0.20)\text{ bit}=0.722\text{ bit}$$

即比全部所需信息(1bit)还少0.722bit，所以预报员的话所含的信息量只有0.278bit。同理，若预报员的话改为明天有90%概率下雨，则依上式即可算出信息熵 $S=0.469$ ，从而这句话含信息量 $I=1-S=0.531\text{ bit}$ 。可见，信息熵 $S$ 的减少意味着信息量 $I$ 的增加。在一个过程中 $\Delta I=-\Delta S$ ，即信息量相当于负熵。

从信息熵的公式不难看出，它和玻耳兹曼的熵公式极为相似，只是比例系数和单位不同。热力学里比例系数为 $k=1.381 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ，从而熵的单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ；信息论里比例系数为 $K=1 / \ln 2$ ，熵的单位为bit。两者相比，有

$$1\text{bit} = k \ln 2 = 0.957 \times 10^{-23} \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$$

热力学的熵增加原理告诉我们，要使计算机里的信息量存储增加一个bit，它的熵减少 $k \ln 2$ ，这只能以环境的熵至少增加这么多为代价，即在温度 $T$ 下处理每个bit，计算机至少消耗能量 $kT \ln 2$ 。这是能耗的理论下限，实际上当代最先进的微电子元件，每bit的能耗也在 $10^8 kT$ 的数量级以上。



对于自然界一切自发过程：

- 有序(*order*)的减少，
- 无序(*disorder*)的增加，
- 信息(*information*)的减少，
- 熵(*entropy*)的增加。

# 3.8 热力学基本方程及麦克斯韦关系式

## 3.8.1 热力学基本方程

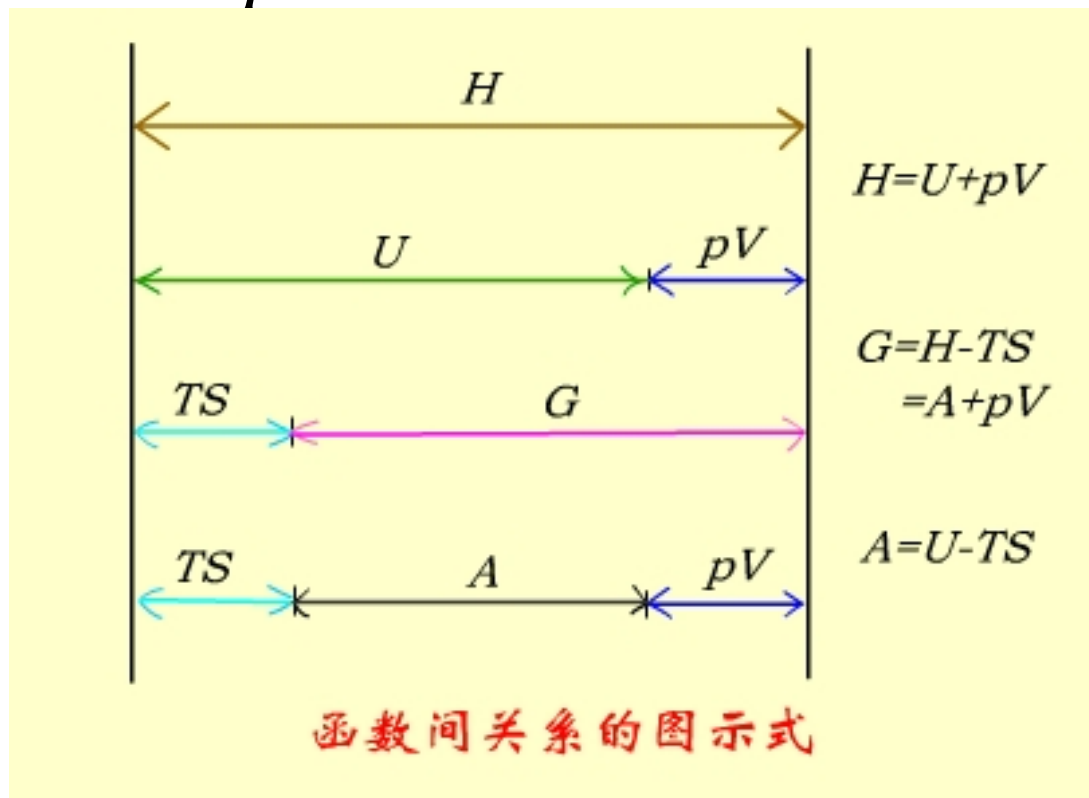
(master equation of thermodynamics)

$U$ 、 $H$ 、 $S$ 、 $A$ 、 $G$ 、 $p$ 、 $V$ 、 $T$

$$H = U + pV$$

$$A = U - TS$$

$$G = H - TS$$



均相、封闭系统、可逆过程、无非体积功

$$dU = \delta Q_R + \delta W_R$$

$$\delta W_R = -pdV, \quad dS = \delta Q_R / T$$

$$dU = TdS - pdV$$

$$H = U + pV, \quad dH = dU + pdV + Vdp$$

$$dH = TdS + Vdp$$

$$A = U - TS, \quad dA = dU - TdS - SdT$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$G = H - TS, \quad dG = dH - TdS - SdT$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$dU = TdS - pdV$$

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

$$dH = TdS + Vdp$$

$$H = H(S, p)$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$A = A(T, V)$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$G = G(T, p)$$

热力学基本方程适用于组成恒定不变的均相封闭系统中，不考虑除压力以外的其它广义力的任何可逆过程或不可逆过程。

如果封闭系统中有相变化与化学变化，但均已达平衡，则热力学基本方程也可使用。

### 3.8.2 吉布斯—亥姆霍兹方程 (Gibbs—Helmholtz *equation*)

$$dZ = (\partial Z / \partial x)_y dx + (\partial Z / \partial y)_x dy$$

$$T = (\partial U / \partial S)_V = (\partial H / \partial S)_p$$

$$p = -(\partial U / \partial V)_S = -(\partial A / \partial V)_T$$

$$V = (\partial H / \partial p)_S = (\partial G / \partial p)_T$$

$$S = -(\partial A / \partial T)_V = -(\partial G / \partial T)_p$$

$$(\partial G / \partial p)_T = V, \quad (\partial G / \partial T)_p = -S$$

# 吉布斯—亥姆霍兹方程

(Gibbs—Helmholtz *equation*)

$$(\partial G / \partial T)_p = -S$$

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

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

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

### 3.8.3 麦克斯韦关系式

(Maxwells *relations*)

$$dZ = Mdx + Ndy$$

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

$$dU = TdS - pdV$$

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

$$dH = TdS + Vdp$$

$$(\partial T / \partial p)_S = (\partial V / \partial S)_p$$

$$dA = -SdT - pdV$$

$$(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V$$

$$dG = -SdT + Vdp$$

$$-(\partial S / \partial p)_T = (\partial V / \partial T)_p$$



# 麦克斯韦关系式(Maxwell's relations)

$$(\partial T / \partial V)_S = -(\partial p / \partial S)_V$$

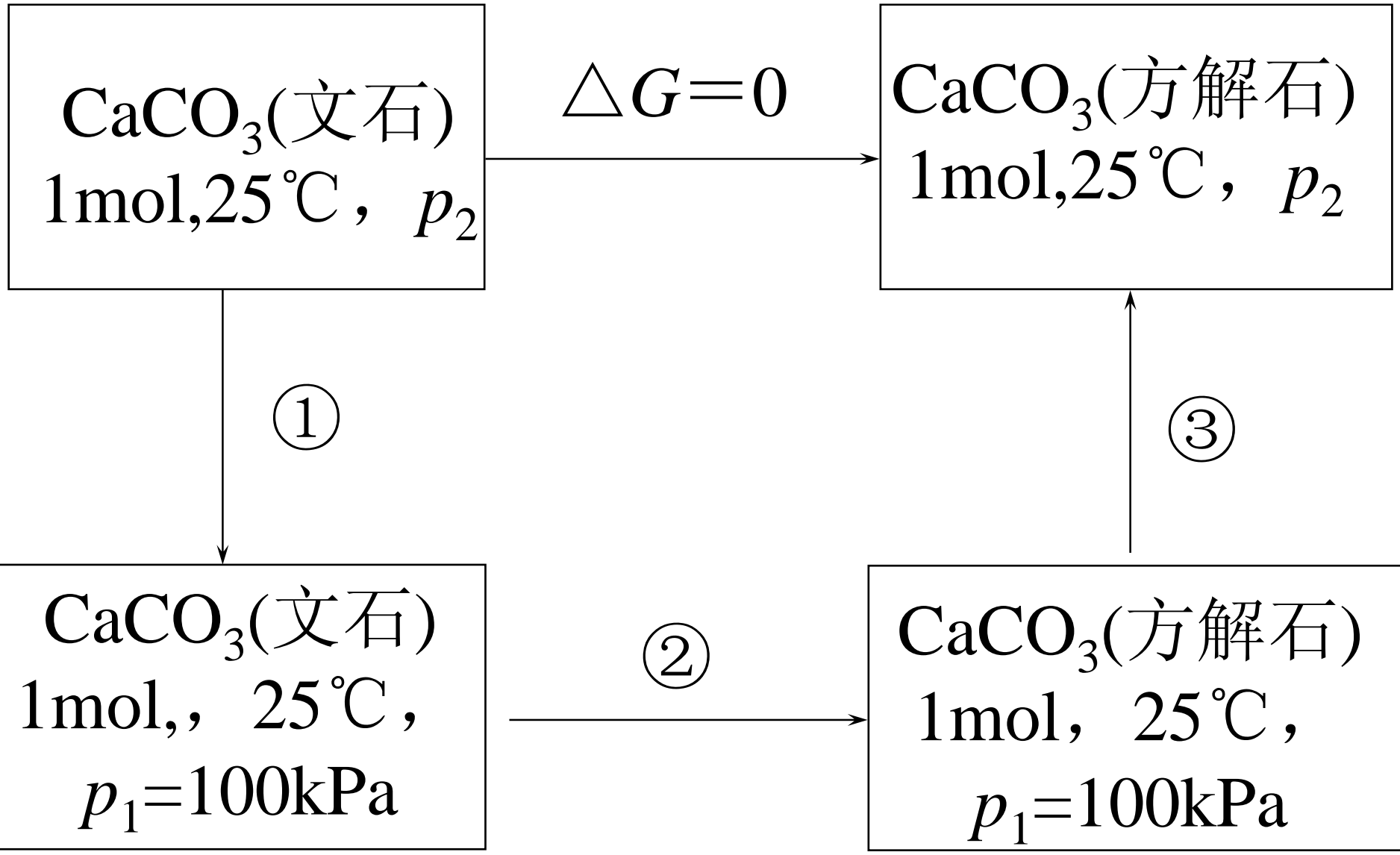
$$(\partial T / \partial p)_S = (\partial V / \partial S)_p$$

$$(\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V$$

$$-(\partial S / \partial p)_T = (\partial V / \partial T)_p$$

例3.8.1 文石和方解石是两种不同晶型的 $\text{CaCO}_3$ 。25°C、100kPa下1 mol文石转变为方解石时，体积增加 $2.75\text{cm}^3$ ， $\Delta G = -795\text{J}$ 。问25°C时使文石成为稳定的晶型所需的压力是多少？

解：设25°C，压力 $p_2$ 时文石与方解石正好能平衡共存，则 $\Delta G = 0$ 。



$$\Delta G_1 = \int_{p_2}^{p_1} V(\text{文石}) dp \approx V(\text{文石})(p_1 - p_2)$$

$$\Delta G_2 = -795\text{J}$$

$$\Delta G_3 = \int_{p_1}^{p_2} V(\text{方解石}) dp \approx V(\text{方解石})(p_2 - p_1)$$

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 = 0$$

$$\therefore \Delta V = V(\text{方解石}) - V(\text{文石})$$

$$\therefore \Delta V(p_2 - p_1) = 795\text{J}$$

$$(2.75 \times 10^{-6} \text{m}^3)(p_2 - 100\text{kPa}) = 795\text{J}$$

$$p_2 = 2.89 \times 10^8 \text{Pa}$$

例3.8.2 分别计算理想气体和范德华气体的内压力 $(\partial U / \partial V)_T$ 。

解：已知  $dU = TdS - pdV$

$$(\partial U / \partial V)_T = T(\partial S / \partial V)_T - p$$

$$\text{因为: } (\partial S / \partial V)_T = (\partial p / \partial T)_V$$

$$\text{所以: } (\partial U / \partial V)_T = T(\partial p / \partial T)_V - p$$

对于理想气体，有  $p = nRT / V$

$$(\partial p / \partial T)_V = nR / V$$

$$(\partial U / \partial V)_T = (TnR / V) - p = 0$$

对于范德华气体有

$$p = [nRT / (V - nb)] - n^2a / V^2$$

$$(\partial p / \partial T)_V = nR / (V - nb)$$

$$(\partial U / \partial V)_T = [TnR / (V - nb)] - p = n^2a / V^2$$

例3.8.4 在 $-3^{\circ}\text{C}$ 时，冰的蒸汽压为 $475.4\text{Pa}$ ，过冷水的蒸汽压为 $489.2\text{Pa}$ 。试求在 $-3^{\circ}\text{C}$ 和 $101325\text{Pa}$ 时 $1\text{mol}$ 过冷水转变为冰的 $\Delta G$ 。

解：

$\Delta G$

$\text{H}_2\text{O}(\text{l}), 101325\text{Pa}, -3^{\circ}\text{C}$

$\text{H}_2\text{O}(\text{s}), 101325\text{Pa}, -3^{\circ}\text{C}$

$\Delta G_1$

$\Delta G_5$

$\text{H}_2\text{O}(\text{l}), 489.2\text{Pa}, -3^{\circ}\text{C}$

$\text{H}_2\text{O}(\text{s}), 475.4\text{Pa}, -3^{\circ}\text{C}$

$\Delta G_2$

$\Delta G_4$

$\text{H}_2\text{O}(\text{g}), 489.2\text{Pa}, -3^{\circ}\text{C}$

$\text{H}_2\text{O}(\text{g}), 475.4\text{Pa}, -3^{\circ}\text{C}$

$\Delta G_3$

$$\Delta G_2 = 0$$

$$\Delta G_4 = 0$$

$$\Delta G_1 \approx 0$$

$$\Delta G_5 \approx 0$$

$$\begin{aligned}\Delta G_3 &= \int V dp \approx \int (nRT / p) dp = nRT \ln(p_2 / p_1) \\ &= [1 \times 8.314 \times 288.2 \times \ln(475.4 / 489.2)] \text{J} \\ &= -64.3 \text{J}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\Delta G &= \Delta G_1 + \Delta G_2 + \Delta G_3 + \Delta G_4 + \Delta G_5 \\ &= -64.3 \text{J}\end{aligned}$$



## 3.9 单组分系统的两相平衡

### 3.9.1 克拉佩龙方程

$$dG_{T,p} = [G_m(\beta) - G_m(\alpha)]dn$$

$$G_m(\beta) \leq G_m(\alpha)$$

$$G_m(\alpha, T, p) = G_m(\beta, T, p)$$

$$T \rightarrow T + dT, \quad p \rightarrow p + dp$$

$$G_m(\alpha) + dG_m(\alpha) = G_m(\beta) + dG_m(\beta)$$

$$dG_m(\alpha) = dG_m(\beta)$$

$$dG_m(\alpha) = dG_m(\beta)$$

$$dG_m(\alpha) = -S_m(\alpha)dT + V_m(\alpha)dp$$

$$dG_m(\beta) = -S_m(\beta)dT + V_m(\beta)dp$$

$$-S_m(\alpha)dT + V_m(\alpha)dp = -S_m(\beta)dT + V_m(\beta)dp$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m(\beta) - S_m(\alpha)}{V_m(\beta) - V_m(\alpha)} = \frac{\Delta_\alpha^\beta S_m}{\Delta_\alpha^\beta V_m} \quad \Delta_\alpha^\beta S_m = \frac{\Delta_\alpha^\beta H_m}{T}$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_\alpha^\beta H_m}{T \Delta_\alpha^\beta V_m}$$

克拉佩龙方程(Clapeyron equation)

## 3.9.2 克劳修斯—克拉佩龙方程

- $\Delta V_m \approx V_m(\text{g})$
- $V_m(\text{g}) \approx nRT / p$
- $\Delta_{\text{vap}} H_m = \text{常数}$

$$\begin{aligned} dp / dT &= \Delta_{\text{vap}} H_m / TV_m (\text{气}) \\ &= p \Delta_{\text{vap}} H_m / RT^2 \end{aligned}$$

$$\frac{d \ln\{p\}}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{RT^2}$$

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

$$\ln\{p\} = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}}{RT} + C$$

克劳修斯—克拉佩龙方程  
(Clausius—Clapeyron *equation*)

### 3.9.3 Trouton规则和Antoine经验式

#### 安托因(C.Antoine)经验式

$$\ln\{p\} = A - B / (C + t)$$

Trouton根据大量的实验事实，总结出一个近似规则。

即对于多数非极性液体，在正常沸点 $T_b$ 时蒸发，熵变近似为常数，摩尔蒸发焓变与正常沸点之间有如下近似的定量关系：

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

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

### 3.9.4 外压与蒸气压的关系

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

假设气相为理想气体，则有如下的近似关系：

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

式中  $p_e$  是总压， $p_g$  是有惰气存在、外压为  $p_e$  时的蒸气压， $p_g^*$  是无惰气存在时液体自身的饱和蒸气压。当  $p_e > p_g^*$  时，则  $p_g > p_g^*$ 。

例3.9.1  $0^{\circ}\text{C}$ 时冰的融化焓为 $6008\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，冰的摩尔体积为 $19.652\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ，水的摩尔体积为 $18.018\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ 。试计算 $0^{\circ}\text{C}$ 时水的凝固点改变 $1^{\circ}\text{C}$ 所需的压力变化。

解：

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_{\text{m}}}{T\Delta V_{\text{m}}}$$

$$= \frac{6008\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{(273.15\text{K})(18.018 - 19.652)\times 10^{-6}\text{m}^3\cdot\text{mol}^{-1}}$$

$$= -1.346\times 10^7\text{Pa}\cdot\text{K}^{-1}$$

例3.9.2 苯的正常沸点是353.2K。试估算7.6kPa下苯的沸点。已知苯的平均汽化热 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}} = 31.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

解：已知 $T_1 = 353.2\text{K}$ ， $p_1 = 101.325\text{kPa}$ 。

当 $p_2 = 7.6\text{kPa}$ 时，得

$$\ln \frac{7.6\text{kPa}}{101.325\text{kPa}} = \frac{31800\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}}{8.314\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{353.2\text{K}} \right)$$

$$T_2 = 330\text{K}$$